

Première partie

**Notions de Physique et de Chimie Appliquées
à la Connaissance des Produits**

I. STRUCTURE DE LA MATIERE

1. L'atome

- 1.1. Classification des atomes
- 1.2. Structure de l'atome
- 1.3. Les couches électroniques ou niveaux d'énergie
- 1.4. Valence des atomes

2. Les liaisons chimiques

- 2.1. Liaison ionique
- 2.2. Liaison covalente
- 2.3. Liaison hydrogène
- 2.4. Liaison hydrophobe
- 2.5. Liaison de Van der Waals

II. L'EAU

1. Structure de l'eau

- 1.1. La molécule d'eau
- 1.2. Etats physiques de l'eau

2. L'eau solvant

- 2.1. Les composés hydrosolubles
- 2.2. Les composés hydrophiles
- 2.3. Les composés hydrophobes
- 2.4. Les composés amphiphiles

3. Pouvoir ionisant de l'eau

4. Quelques caractéristiques de l'eau

- 4.1. La dureté de l'eau
- 4.2. La tension superficielle

III. LE CHEVEU ET LE PH DES PRODUITS CAPILLAIRES

1. Notion de pH

2. Acides et bases

3. Influence du pH sur la peau et le cheveu

3.1. Influence du pH sur la peau

3.2. Influence du pH sur le cheveu

4. pH des principaux produits utilisés

IV. NOTION D'OXYDOREDUCTION

V. LES TENSIOACTIFS

1. Structure moléculaire

2. Propriétés

3. Propriétés et utilisations

I. STRUCTURE DE LA MATIERE

La matière ne peut être divisée indéfiniment. La plus petite partie que l'on obtient est un atome.

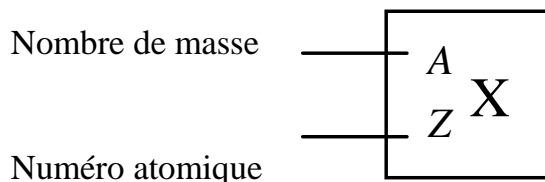
1. L'atome

On connaît aujourd'hui 109 éléments naturels ou artificiels. On les regroupe par ordre de numéro atomique croissant dans un tableau où chaque case correspond à un atome.

Les atomes sont représentés par des lettres. L'atome d'hydrogène est représenté par la lettre H, le carbone par C, l'azote par N, le calcium par Ca, le magnésium par Mg, etc.

1.1. Classification des atomes

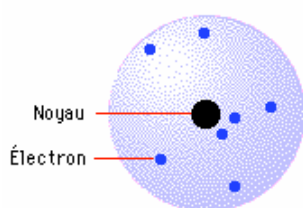
Un atome est représenté par son noyau. Il se caractérise par son nombre de charges, ou *numéro atomique* Z , et par son nombre de nucléons, ou *nombre de masse* noté A . Le numéro atomique est le nombre de protons constituant le noyau, il révèle indirectement combien d'électrons font partie de l'atome (nombre de protons est égal au nombre d'électrons). Le nombre de masse est la somme de la masse de ses protons et de celle de ses neutrons (on ne tient pas compte de la masse des électrons car elle est insignifiante).



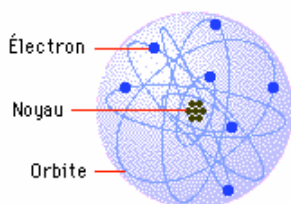
[Voir Fichier](#) : **Tableau périodique des éléments chimiques**

1.2. Structure de l'atome

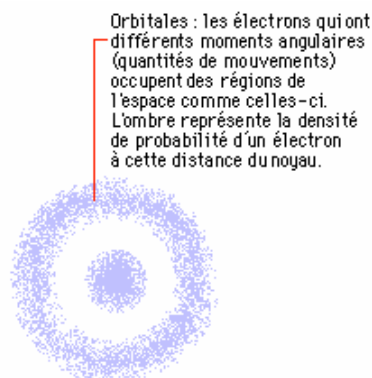
On peut se représenter l'atome comme un noyau sphérique renfermant des nucléons (les *protons* possèdent une charge électrique positive et les *neutrons* sont électriquement neutres) autour duquel gravitent des *électrons* qui portent une charge électrique négative. Pour parvenir à ce modèle, différentes théories, complémentaires, ont été établies :



Le modèle de Rutherford représente l'atome comme un système solaire miniature : les électrons gravitent autour du noyau comme les planètes autour du Soleil.



Le modèle de Bohr «quantifie» les orbites pour expliquer la stabilité de l'atome.



Le modèle de Schrödinger décrit des régions de l'espace, les orbitales, où la probabilité de trouver les électrons est la plus élevée.

Illustration Microsoft

Le modèle planétaire (modèle de Bohr) est un modèle simplifié (et dépassé) de la structure de l'atome. Il a toutefois l'avantage d'être plus simple que le modèle des orbitales et permet d'étudier la valence des atomes.

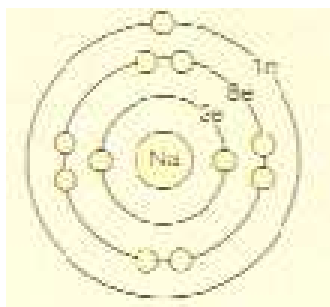
1.3. Les couches électroniques ou niveaux d'énergie

Les électrons d'un atome s'organisent en couches successives autour du noyau. Ces couches sont notées : $n = 1$ (couche *K*), $n = 2$ (couche *L*), $n = 3$ (couche *M*), etc. Elles reçoivent un nombre limité d'électrons :

Couche électronique	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>
Nombre maximal d'électrons	2	8	18

Les seuls électrons qui jouent un rôle dans les liaisons entre les atomes sont ceux qui se trouvent dans la dernière couche électronique et les électrons participants s'appellent **électrons de valence**. La dernière couche électronique s'appelle « couche de valence ».

Il est essentiel de connaître le nombre d'électrons situés sur la dernière couche d'un atome, car c'est essentiellement de celui-ci que va dépendre les possibilités de réactions chimiques avec d'autres éléments.



Numéro atomique du Sodium : 11 (K)² (L)⁸ (M)¹

1.4. Valence des atomes

Les atomes doivent s'associer pour atteindre la configuration électronique stable des gaz rares. Ils s'associent alors entre eux par l'intermédiaire de liaisons chimiques (**liaison ionique et liaison covalente**) pour former des molécules.

Les **gaz nobles**, aussi appelés **gaz rares** ou **gaz inertes**, sont une série comprenant les éléments chimiques du groupe 18 (anciennement groupe VIIIA) du tableau périodique des éléments. Les éléments suivants sont des gaz nobles : hélium, néon, argon, krypton, xénon, et radon. Ces gaz présentent une particularité : ils sont des éléments très peu réactifs car ils possèdent une couche électronique externe (couche de valence) complète. Cette couche saturée en électrons est très stable et donc l'atome ne cède ni n'accepte d'autres électrons. Les liaisons chimiques sont donc quasi-

impossibles pour les gaz nobles, ce qui fait que contrairement à la plupart des autres gaz, ils sont monoatomiques (à quelques exceptions).

Cette particularité dévoile une règle d'or de la chimie, la règle de l'octet : tout atome tend à compléter sa couche de valence, cela en captant ou en cédant des électrons à d'autres atomes.

😊 Exercice d'application : compléter le tableau

Élément chimique	H	O	N	C	S
Structure électronique	(K)...	(K)... (L)...	(K)... (L)...	(K)... (L)...	(K)... (L)... (M)...
Représentation selon le modèle de Bohr					
Electrons manquants (<i>règle de l'octet</i>)					
Valence					
Nombre de liaisons					
Nomenclature de liaison					

2. Les liaisons chimiques

Les forces d'attraction entre les atomes sont à l'origine des trois principaux types de liaisons chimiques : la **liaison covalente**, la **liaison ionique** et la **liaison hydrogène**.

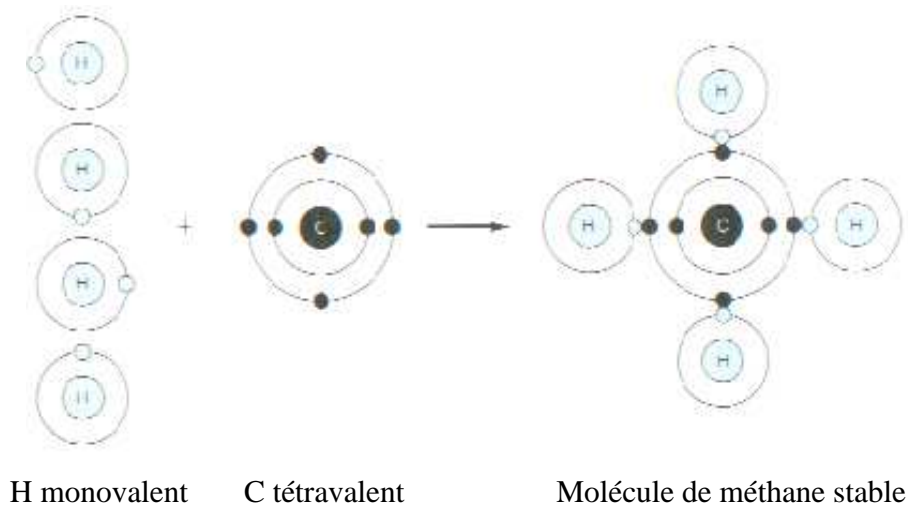
2.1. Liaison ionique

Les atomes sont électriquement neutres, mais le transfert d'électrons d'un atome à un autre détruit l'équilibre des charges positives et négatives, et forme des particules chargées appelées **ions**. Cette réaction produit une *liaison ionique*. L'atome qui gagne un ou plusieurs électrons acquiert une charge électrique globale négative (nombre d'électrons > nombre de protons) : il se transforme en **anion**; l'atome qui perd des électrons acquiert une charge positive (nombre d'électrons < nombre de protons) : il se transforme en **cation**. Les ions peuvent gagner ou perdre plus d'un électron. Ainsi on a Ca^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} , H^+ , etc.

Comme les charges opposées s'attirent, les cations et les anions ont tendance à ne pas s'éloigner les uns des autres. La formation du chlorure de sodium (NaCl) à partir d'atomes de sodium et de chlore représente probablement le meilleur exemple de liaison ionique :

commun (partagés), de sorte que chaque atome d'une molécule soit en mesure de remplir sa couche périphérique d'électrons. La mise en commun d'électrons produit des molécules unies par des *liaisons covalentes*.

Les liaisons covalentes, caractéristiques des édifices moléculaires, sont des liaisons très fortes, demandant une grande énergie pour être rompues.



Les paires d'électrons mises en commun décrivent une orbite autour de chaque atome (et de la molécule dans son ensemble). Les atomes acquièrent alors la stabilité des gaz rares.

😊 Exercice d'application : Proposer selon le modèle de Bohr les molécules suivantes :

- H₂O,

- HCl,

- NH₃,

- H₂O₂

Molécules polaires et non polaires

Dans la molécule de méthane, les électrons sont partagés équitablement entre les atomes. Les molécules ainsi formées sont équilibrées sur le plan électrique : ce sont des **molécules non polaires**. Dans d'autres molécules, il existe un partage inégal des paires d'électrons : il s'agit alors de **molécules polaires** (électriquement chargées).

La capacité d'attirer des électrons dépend du nombre d'électrons de valence et du volume de l'atome. En généralisant, on peut dire que les *petits* atomes qui ont six ou sept électrons de valence (comme l'oxygène, l'azote et le chlore) attirent très fortement les électrons. Cette caractéristique des atomes avides d'électrons est appelée **électronégativité**. Inversement, les atomes qui ne possèdent qu'un ou deux électrons de valence ont tendance à être **électropositifs**, c'est-à-dire qu'ils perdent habituellement leurs électrons de valence au profit d'autres atomes. La perte des électrons rend le nombre de protons supérieur au nombre d'électrons. Le potassium et le sodium n'ont qu'un seul électron de valence : ce sont des atomes électropositifs.

La molécule d'eau (H_2O) a la forme d'un V. L'atome d'oxygène y est entouré de 4 doublets d'électrons, en accord avec la règle de l'octet. Sur le diagramme de Lewis, chaque doublet est représenté par un trait : on observe 2 doublets de liaison (en noir) et 2 doublets non liants (en bleu).



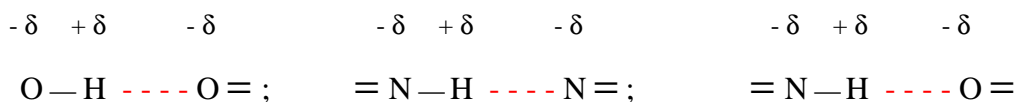
H_2O : modèle compact et représentation de Lewis

Le doublet qui assure la liaison O – H n'est pas **équidistant** des atomes O et H. Il est plus proche de l'atome d'O que de l'atome d'H. Il s'ensuit une augmentation de la densité électronique au voisinage de l'atome d'O qui acquiert alors une charge électrique négative notée $-\delta$. L'H au contraire, subit un léger déficit électronique et gagne une charge électrique positive notée $+\delta$. L'apparition des charges $-\delta$ et $+\delta$ traduit la polarisation des liaisons O – H et donc de la molécule d'eau. Celle-ci présente alors, un pôle positif et un pôle négatif.

La polarité des molécules (H_2O , HCl, NH_3 , H_2O_2 , etc) **joue un rôle extrêmement important aussi bien dans leur réactivité en solutions aqueuses que vis-à-vis d'autres molécules.**

2.3. Liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène sont trop faibles pour unir des atomes et former des molécules, ce qui les distingue des liaisons ioniques et covalentes. Elles se forment quand un atome d'hydrogène déjà uni par une liaison covalente à un atome électronégatif (généralement l'azote ou l'oxygène) est attiré par un autre atome électronégatif. Quelques exemples :



Etant faibles, les liaisons hydrogène peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par ces liaisons, **souplesse et possibilité d'évoluer à la température ambiante**, ce que ne peuvent faire les liaisons de valence, beaucoup trop énergétiques et donc complètement rigides à cette même température.

Les caractéristiques de la liaison hydrogène (faible énergie, torsion, rupture, restauration) jouent un rôle fondamental dans les interactions moléculaires (stabilité des macromolécules protéiques et d'ADN, liaisons entre les molécules, solubilisation...).

Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux.

Les liaisons hydrogène peuvent aussi constituer d'importantes *liaisons intramoléculaires*, unissant diverses parties d'une grosse molécule et lui donnant sa structure tridimensionnelle spécifique (ADN et protéines).

2.4. Liaison hydrophobe

Cette liaison est en réalité une non liaison, c'est une conséquence de la liaison polaire. Dans l'eau, les molécules vont tenter d'établir le maximum de liaisons entre elles. La stabilité maximale est obtenue quand toutes les charges partielles sont impliquées dans une liaison polaire. Si des molécules apolaires sont rajoutées à la solution, leur présence perturbe la formation de ce réseau de liaisons et elles vont en être rejetées. A la stabilité maximale, les molécules apolaires se regroupent de façon à minimiser le nombre de liaisons perdues par les molécules polaires. Tout ce passe donc comme si les molécules apolaires s'attiraient, en fait ce sont les molécules polaires qui les repoussent.



2.5. Liaison de Van der Waals

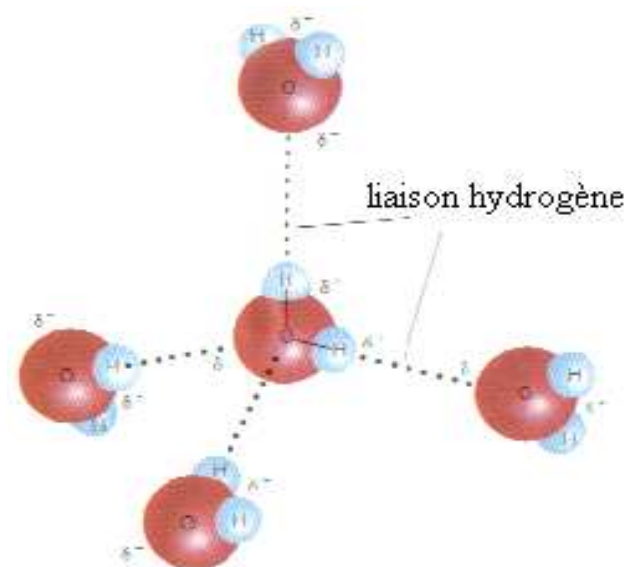
C'est la liaison la plus faible de toutes. Dans une liaison covalente, la paire d'électrons se déplace. Les deux atomes vont donc porter en alternance et de **façon transitoire**, une charge positive et une charge négative. Une autre molécule (ou une autre partie de la molécule) va donc être très faiblement attirée par cette charge transitoire. Cette liaison est très faible, mais dans le cas des macromolécules, leur nombre élevé (dû au nombre élevé d'atomes impliqués) va produire au total une force importante.

II. L'EAU

1. Structure de l'eau

1.1. La molécule d'eau (voir molécules polaires)

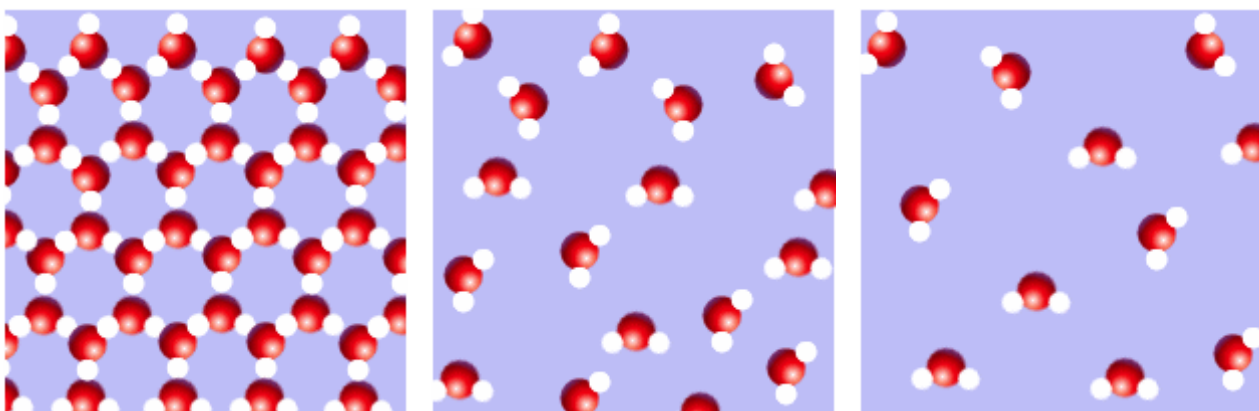
Dans l'eau, des liaisons hydrogène se produisent entre les différentes molécules : les atomes d'hydrogène légèrement positifs d'une molécule sont attirés par les atomes d'oxygène légèrement négatifs d'autres molécules.



Liaisons hydrogène entre des molécules (polaires) d'eau

1.2. Etats physiques de l'eau

Dans la matière, les molécules ne sont pas immobiles mais en perpétuelle agitation. Ce mouvement continu est directement lié à la température. On appelle ce phénomène « l'agitation thermique ». Nous pouvons décrire les différents états physiques de l'eau comme suit :



Etat solide

Fusion

Etat liquide

Vaporisation

Etat gazeux

<p>L'agitation thermique des molécules est basse et les liaisons inter-moléculaires sont raides. Les molécules forment une structure compacte (la glace). Les liaisons H rigides occasionnent un plus grand « vide » entre les molécules et donc un volume plus important pour une même masse d'eau.</p>	<p>L'eau présente un état condensé mais désordonné. Il subsiste un nombre moins important de liaisons hydrogène. Cette eau condensée par des liaisons intermoléculaires n'est pas un état statique car les liaisons se rompent et se reforment en fonction de l'agitation thermique.</p>	<p>C'est un état dispersé et désordonné. L'agitation thermique des molécules est trop importante pour que les liaisons hydrogène aient une existence réelle. Les molécules se déplacent en tout sens, elles sont pratiquement indépendantes les unes des autres.</p>
---	--	--

2. L'eau solvant

L'eau est un solvant et un milieu de suspension incomparable, pour les molécules minérales comme pour les molécules organiques solubles. C'est pourquoi l'eau est souvent appelée **solvant universel**. Parce qu'elles sont polaires, les molécules d'eau s'orientent de manière à ce que leur extrémité légèrement négative soit face à l'extrémité légèrement positive des molécules de soluté, et vice versa, pour les entourer. Les particules ainsi enveloppées dans *des couches d'hydratation* (couches de molécules d'eau) sont protégées contre les effets des autres substances des environs. Ceci explique pourquoi les composés ioniques et les autres petites molécules réactives (comme les acides et les bases) se dissocient dans l'eau, leurs ions se séparent et se répartissent également dans l'eau, pour former des **solutions vraies** (exemple : dissolution du sel de cuisine).

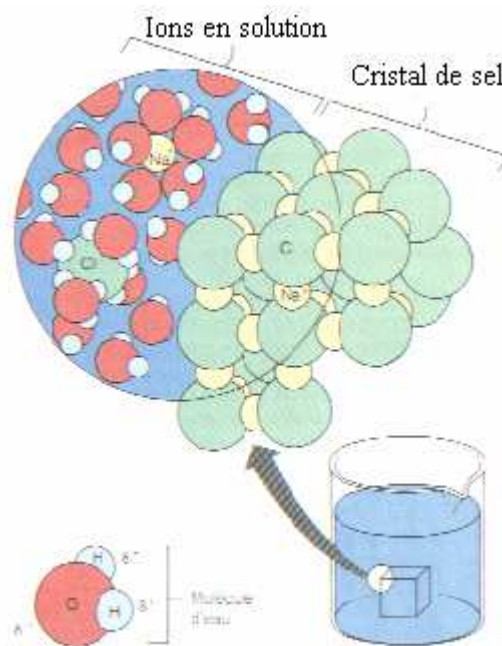
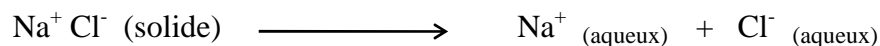


Illustration de la dissolution de NaCl dans l'eau

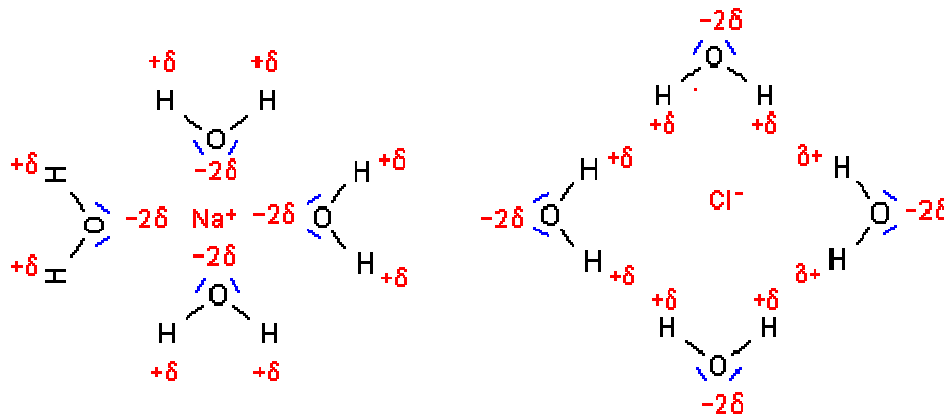
L'équation bilan peut ainsi s'écrire :



Dans cet exemple, les liaisons ioniques qui existent à l'état solide sont rompues par le pouvoir ionisant des molécules d'eau. On obtient alors des ions Na^+ et Cl^- aqueux (entourés de molécules d'eau). C'est aussi la souplesse de la liaison hydrogène et la grande polarité de la molécule d'eau qui vont permettre à l'eau de construire autour d'un ion un écran de molécules H_2O souple, résistant et couvrant tout l'espace autour de cet ion, l'empêchant de se combiner à nouveau avec des ions de signe opposé et le maintenant "dissous" dans de l'eau (solvation).

Le phénomène de **solvation** des ions est dû à des interactions électriques du type ion-dipôle. Raisonons dans le cas des ions Na^+ et Cl^- présents dans l'eau salée : les molécules d'eau polaires

s'orientent sous l'action de forces électriques. Leur pôle négatif (atome O) est attiré par un ion Na^+ , leur pôle positif (situé au milieu des atomes H) est attiré par un ion Cl^- .



En réalité, l'orientation des molécules d'eau polaires se fait dans l'espace à trois dimensions.

2.1. Les composés hydrosolubles

Ces composés forment avec l'eau, après agitation, un mélange stable et homogène : c'est une **solution aqueuse**. Le composé est dit *soluble dans l'eau* (hydrosoluble) s'il était initialement solide (sucre - eau), *miscible à l'eau* s'il était liquide (huile - eau, alcool - eau).

La solution aqueuse est alors constituée par une phase dispersante appelée *solvant* et une phase dispersée appelée *soluté*. Dans tous les cas, il s'établit entre le solvant (eau) et le soluté (sel, sucre, Acides, bases ...) des liaisons hydrogène ou des **interactions électrostatiques de solvation**.

On distingue plusieurs types de solutions :

- Les **solutions vraies** ont leurs solutés constitués d'ions et de molécules dont la masse molaire n'est pas assez élevée (ex : solutions sucrée, salée, alcoolisée ...)
- Les **solutions macromoléculaires** dont le soluté est une macromolécule ;
- Les **solutions micellaires** dans lesquelles le soluté est constitué de particules volumineuses ou micelles résultant de l'agrégation de macromolécules.

Les deux dernières solutions sont appelées **solutions colloïdales**.

Le tableau suivant présente une classification de différentes solutions, appelées aussi **dispersions** :

Milieu répartissant	Milieu réparti	Nom du mélange	Exemple
Liquide	Gaz	Mousse	Mousse de savon
Liquide	Liquide	Emulsion	Huile + eau
Solide	Liquide	Dispersion colloïdale	Empois d'amidon, gels
Gaz	Liquide	Aérosol	Brouillard
Gaz	Solide	Aérosol	Fumée
Solide	Gaz	Mousse solide	Mousse de polyuréthane

2.2. Les composés hydrophiles

Après agitation à température ambiante, certains composés ne forment pas une solution, mais un état dispersé hétérogène et instable appelé *suspension*, qui sédimente rapidement. Ces composés peuvent fixer de l'eau et parfois en quantité importante (le papier filtre, le coton hydrophile, etc).

Un exemple souvent étudié pour expliquer les suspensions est celui de l'amidon. Après agitation à la température ambiante, l'eau et l'amidon forment une suspension appelée lait d'amidon qui tend rapidement à décanter. Par contre, si la suspension est chauffée vers 70 °C, elle se transforme en une solution colloïdale : l'empois d'amidon. L'amidon est par conséquent un composé hydrophile et non hydrosoluble.

Pouvoir hydrophile du cheveu : le cheveu absorbe l'eau par **capillarité et porosité** en raison de la présence des polymères kératiniques. Il absorbe jusqu'à 35 à 40% de son poids par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. Son diamètre peut varier de 10 à 15%. Il est sensible à la vapeur d'eau et donc sensible à l'humidité ambiante.

La **capillarité** est l'étude des interfaces entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et l'air ou entre un liquide et une surface. Elle peut être mise en évidence par un buvard qui aspire de l'encre, ou une éponge qui imbibe d'eau.

2.3. Les composés hydrophobes

Les molécules hydrophobes portent en général une longue chaîne hydrocarbonée apolaire, cette chaîne peut être linéaire ou ramifiée. Il s'agit essentiellement des lipides.

Exemple 1 : l'acide palmitique dont la formule brute est $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$ est une molécule qui porte une chaîne carbonée hydrophobe. Cette hydrophobie de la chaîne l'emporte sur l'hydrophilie du groupement **carboxyle COOH**.

Exemple 2 : l'éthanol dont la formule brute est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ porte une chaîne hydrocarbonée hydrophobe et un groupement **alcool hydrophile**. La chaîne carbonée étant courte, l'hydrophilie de OH l'emporte sur l'hydrophobie du groupement éthyl.

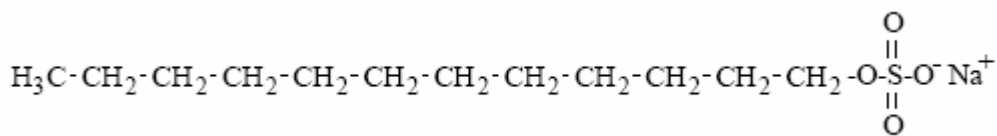
2.4. Les composés amphiphiles

Une substance amphiphile possède une double affinité, que l'on définit du point de vue physico-chimique comme une dualité polaire-apolaire. La molécule comprend deux parties : d'une part un groupement polaire qui contient des hétéro-atomes comme O, S, P, ou N, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide etc; d'autre part, un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général un groupe hydrocarboné de type alkyle ou alkylbenzène, et qui peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène.



[Voir Fichier](#) : **Tableau des groupements fonctionnels**

La partie polaire possède une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie **hydrophile**. Par contre le groupement apolaire s'appelle la partie **hydrophobe** ou **lipophile**, du grec *phobos*, la peur, et *lipos*, la graisse. La figure ci-dessous montre la molécule d'un amphiphile très utilisé dans les shampooings, le dodécyl sulfate de sodium.



Queue hydrophobe

(ne porte aucune charge électrique)

Tête hydrophile

(porte une charge électrique)

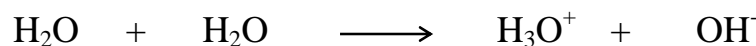
3. Pouvoir ionisant de l'eau

Certaines molécules associées par des liaisons hydrogène se rapprochent tellement qu'un doublet non liant de l'atome d'oxygène ou d'azote d'une molécule peut **s'emparer** d'un proton (noyau H⁺) porté par une molécule voisine.

Ionisation de l'eau :

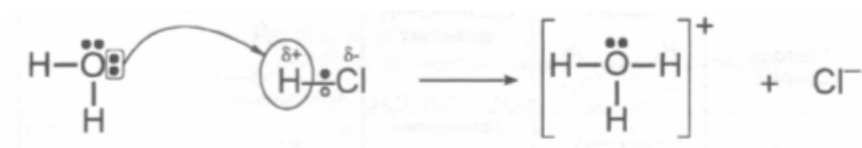


L'équation de la réaction chimique s'écrit :

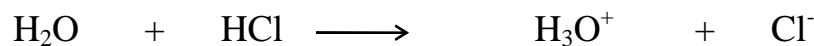


Il y a production d'ions oxonium (H₃O⁺) et d'ions hydroxyle (OH⁻) en quantités égales.

Ionisation du chlorure d'hydrogène : la dissolution de l'acide chlorhydrique (HCl) dans l'eau conduit à la formation d'ions oxonium (H₃O⁺) et d'ions chlorures (Cl⁻). **Cette dissolution est totale.**

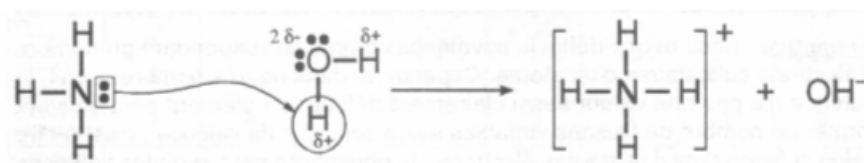


L'équation de la réaction chimique s'écrit :

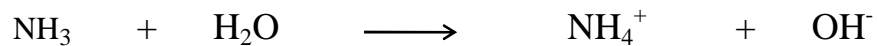


En présence d'un acide (HCl), l'eau montre un comportement basique (accepte un proton).

Ionisation de l'ammoniac : la dissolution de l'ammoniac (NH₃) dans l'eau conduit à la formation d'ions ammonium (NH₄⁺) et d'ions d'ions hydroxyle (OH⁻).



L'équation de la réaction chimique s'écrit :



En présence d'une base (NH_3), l'eau montre un comportement acide (libération d'un proton).

4. Quelques caractéristiques de l'eau

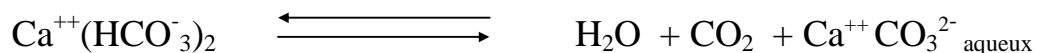
4.1. Dureté de l'eau

L'eau de robinet est produite à partir des eaux brutes prélevées dans les eaux superficielles ou les eaux souterraines. Leur composition minérale varie selon ses origines (eau de surface ou souterraine) et les régions de France où elle sont captées.

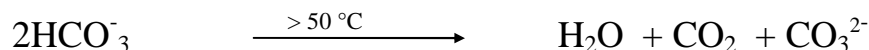
La dureté de l'eau est proportionnelle à sa teneur en calcium et en magnésium. Elle se calcule en "degrés français" (°F). Un "degré français" correspondant à 4 mg de calcium ou 2,4 mg de magnésium par litre d'eau.

La dureté d'une eau dépend de la nature géologique des terrains qu'elle a traversés. En France, on distingue les eaux "**douces**" (moins de 15 °F), "**moyennement dures**" (de 15 à 35 °F) et "**très dures**" (plus de 35 °F).

Dans l'eau, les ions calcium et magnésium se combinent notamment avec les hydrogénocarbonates. Ils existent alors sous forme de sels de calcium $\text{Ca}^{++}(\text{HCO}_3^-)_2$ et de magnésium $\text{Mg}^{++}(\text{HCO}_3^-)_2$. Ces sels étant en équilibre chimique avec le gaz carbonique qui les maintient à l'état dissous.



Avec l'augmentation de la température ou présence de produits basiques, les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) se transforment en ions carbonates (CO_3^{2-}) selon l'équation-bilan :



Ces carbonates réagissant avec les ions calcium et magnésium pour former du calcaire insoluble (CaCO_3 et MgCO_3).

Les principaux problèmes couramment engendrés par une eau fortement calcaire sont les suivants :

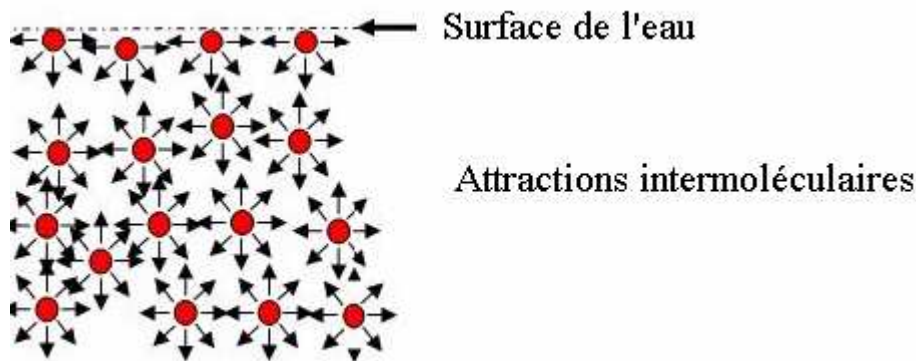
- entartrage des résistances de chauffage des lave-linge et des lave-vaisselle, des chaudières et des tuyaux d'eau chaude ;
- apparition de dépôts de tartre sur les casseroles, la vaisselle...;
- désagrément pour l'hygiène et la toilette : sensation d'une eau rêche sur la peau, un linge rêche.
- savons, et détergents en général, moussent moins avec une eau calcaire.

4.2. Tension superficielle **Voir TP**

La **tension superficielle** ou **énergie de surface** est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux.

Dans l'eau, chaque molécule est tirée dans toutes les directions par les molécules voisines : la résultante des forces est nulle. Par contre, à la surface de l'eau, les molécules sont tirées vers l'intérieur du liquide par les molécules situées sur les côtés et en dessous en profondeur, et il n'y a

pas de molécules à l'extérieur du liquide pour équilibrer ces forces (l'attraction exercée par les molécules d'air est négligeable par rapport à l'attraction des molécules d'eau).



En physique, c'est donc un effet au sein d'un liquide qui amène la surface à se déformer comme une **membrane élastique**. Cet effet permet par exemple aux insectes de marcher sur l'eau, à la rosée de ne pas s'étaler sur les pétales de fleurs, etc.

La tension superficielle se mesure en newtons par mètre ($N.m^{-1}$). Le tableau suivant présente des données relatives à la tension superficielle de certains éléments :

Liquide à 20°C	Eau pure	Huile d'olive	Benzène	Eau savonneuse	Alcool	Glycérine (glycérol)
γ (liquide-air) en $mN.m^{-1}$	73	32	29	25	22	65

On constate que l'eau pure présente la tension superficielle la plus élevée parmi les composés du tableau. Elle a une tension superficielle, $\gamma = 73 mN.m^{-1}$ à 20°C, celle-ci est abaissée de façon significative par l'eau savonneuse (γ n'est plus que de 25 $mN.m^{-1}$).

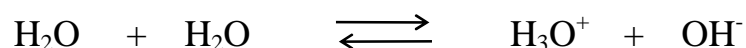
La tension superficielle peut être mise en évidence par des expériences simples (le trombone flotteur, le remplissage d'une cuillère, la lame de savon et la paille, la goutte sur une plaque de verre, le poivre magique ...).

Les composés chimiques capables de diminuer la tension superficielle de l'eau sont des tensioactifs. Ils possèdent des propriétés permettant leur utilisation dans le nettoyage des surfaces.

III. LE CHEVEU ET LE PH DES PRODUITS CAPILLAIRES

1. Notion de pH

Nous avons vu que 2 molécules d'eau peuvent interagir pour former des ions oxonium et des ions hydroxyle. Ces ions (H_3O^+ , OH^-) interagissent dès qu'ils atteignent des concentrations suffisantes pour former des molécules d'eau. Il s'établit alors un équilibre chimique entre les différentes formes moléculaires (H_3O^+ , OH^- et H_2O). Cet équilibre est représenté par la réaction :

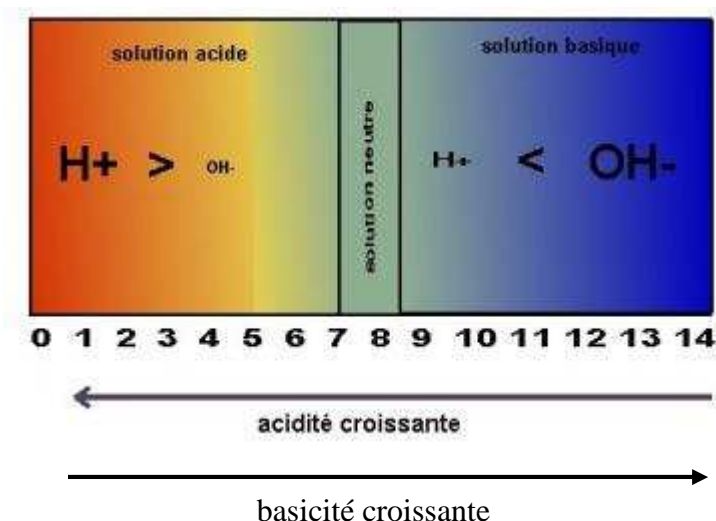


Cette réaction explique la formation des ions oxonium et hydroxyde dans l'eau pure et permet de relier leurs concentrations par une équation pour toute solution aqueuse :

$[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14} = K_e$ (constante d'équilibre). K_e est appelé produit ionique de l'eau, il est

sans unité et toujours égal à 10^{-14} à 25 °C.

Afin d'éviter des puissances négatives, les chimistes ont introduit la notion de pH. Nous avons ainsi la formule : $\text{pH} = \log 1 / [\text{H}_3\text{O}^+]$ ou $\text{pH} = - \log [\text{H}_3\text{O}^+]$. Cette relation indique que le pH d'une solution est **inversement proportionnel** à la quantité des ions H_3O^+ , autrement dit, le pH diminue quand $[\text{H}_3\text{O}^+]$ augmente ($[\text{OH}^-]$ diminue simultanément d'après la relation $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$).



La correspondance entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$ en mol.l^{-1} et le pH est résumée dans le tableau suivant :

$[\text{H}_3\text{O}^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[\text{OH}^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1

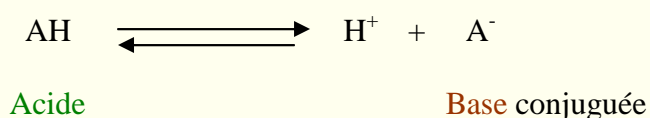
Le pH est un facteur logarithmique : quand une solution devient dix fois plus acide, son pH diminue d'une unité. Si elle devient 100 fois plus acide, le pH diminuera alors de deux unités. Et ainsi de suite (3 unités pour un facteur 1000, etc).

L'ajout d'une solution de HCl (acide fort : son ionisation est totale), donc d'ions H^+ et de Cl^- , fait évoluer l'équilibre dans le sens de formation de molécules d'eau, ce qui signifie une diminution d'ions OH^- . Il en résulte un excès d'ions H_3O^+ par rapport aux ions OH^- . La $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devient alors supérieure à $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH de la solution devient par conséquent acide.

2. Acides et bases

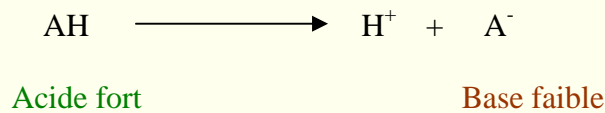
2.1. Les acides

Un acide est un composé chimique, ion ou molécule, susceptible de **céder un proton**. La dissociation ionique s'écrit :

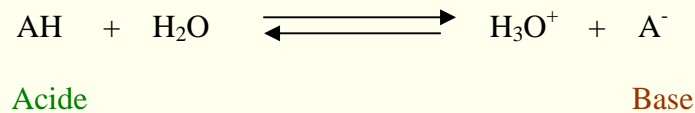


La réaction de déprotonation peut être, selon la force de l'acide, totale ou partielle. On établit ainsi une distinction entre les **acides forts** et les **acides faibles**.

Les acides forts sont caractérisés par le fait que lorsqu'ils sont placés dans l'eau, la molécule acide n'existe plus en solution car la réaction de sa dissociation est totale. Parmi les acides forts, on retrouve les hydracides (HCl) et les oxacides (acide nitrique, acide sulfurique, acide perchlorique, acide permanganique). La réaction précédente s'écrit (voir aussi : ionisation de HCl dans l'eau) :



Un acide faible est un acide qui ne se dissocie pas totalement dans l'eau : lorsqu'un acide faible AH est mis en présence d'eau, la réaction suivante a lieu :

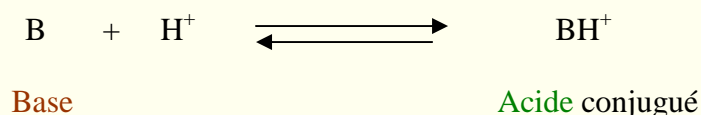


La réaction n'est pas totale mais équilibrée, c'est-à-dire que pour avoir plus de substance du côté droit de la réaction, il faut ajouter plus de produit AH du côté gauche, il reste toujours de l'acide AH en solution.

Certains acides faibles tels que l'acide citrique, l'acide tartrique (acides organiques) et l'acide phosphorique (acide minéral) sont utilisés pour acidifier les **solutions d'eau oxygénée (pH < 4)**.

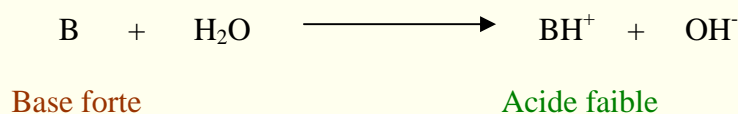
2.2. Les bases

Une base est un composé chimique, ion ou molécule, susceptible de **fixer un proton** libéré par un acide. La protonation s'écrit :



La réaction de protonation peut être, selon la force de la base, totale ou partielle. On établit une distinction entre les **bases fortes** et les **bases faibles**.

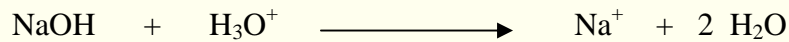
Les bases fortes sont caractérisées par le fait que lorsqu'elles sont placées dans l'eau, la molécule basique n'existe plus en solution car la réaction de dissociation est totale (voir aussi : ionisation de NH₃ dans l'eau) :



Parmi les bases fortes utilisées en coiffure, on retrouve **l'ammoniac (NH₃)**, **la soude (NaOH)**, **la potasse (KOH)** et **l'hydroxyde de magnésium (MgOH)**.

Les bases faibles ne réagissent que partiellement avec l'eau.

Un composé chimique capable de libérer des ions OH^- dans l'eau est une base forte (NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). En effet, après la dissociation de NaOH en ions Na^+ et en ions OH^- , ceux-ci se combinent avec des ions H^+ pour donner l'eau. Le bilan s'écrit :



Quelques propriétés de acides et des bases

Les acides ont une saveur aigre et piquante, attaquent les métaux et le calcaire, neutralisent les bases, irritent la peau et les voies respiratoires.

Les bases ont un goût savonneux (diluées dans l'eau), neutralisent les acides, irritent la peau et les voies respiratoires.

3. Influence du pH sur la peau et le cheveu

Sur la couche cornée de l'épiderme se trouve un film superficiel composé de sueur, de sébum et de bactéries : le film hydro-lipidique (film eau/graisse), qu'on appelle aussi film acide. Avec son pH légèrement acide de 5 à 5,5, il a la fonction d'un "tampon". De façon limitée, il peut neutraliser des substances basiques et acides et ainsi protéger la peau.

3.1. Influence du pH sur la peau

L'acidité de la peau s'oppose à la prolifération microbienne. Son alcalinisation par l'emploi régulier de produits alcalins favorise notamment le développement des mycoses.

Les bases "fortes" ont une forte attraction pour l'eau. Leur combinaison avec celle-ci est une réaction très "exothermique" dégageant une grande quantité de chaleur. En plus de leur fort pouvoir corrosif, les bases fortes risquent de causer des brûlures graves.

3.2. Influence du pH sur le cheveu

Les produits acides, adaptés au pH de la peau, ont une action bénéfique sur le cheveu dont ils resserrent et durcissent les écailles et diminuent le gonflement. En milieu acide, le cheveu devient lisse, brillant et facilement démêlable.

Les produits alcalins sont en général agressifs pour la peau et pour le cheveu qu'ils dessèchent. Ils gonflent et écartent les écailles de la cuticule, ramollissent les chaînes kératiniques du cortex: le cheveu est sec, rugueux et terne. La chevelure devient emmêlable.

4. pH des principaux produits utilisés

Les shampooings doivent être assez alcalins pour nettoyer efficacement la chevelure, mais sans excès pour ne pas altérer le cheveu. Les shampooings simples purs ont un pH neutre ou légèrement alcalin; la plupart des shampooings spécifiques et traitants ont un pH neutre ou légèrement acide.

Les régénérateurs capillaires doivent rendre leur souplesse et leur douceur aux cheveux permanentés ou colorés. Leur pH est voisin de 4.

Les liquides réducteurs de permanente : le pH d'un liquide réducteur de permanente alcaline varie entre 7,5 et 8,5 (il doit être obligatoirement inférieur à 10). Sa "force" varie proportionnellement au pH. Les produits de permanente "acide" sont actifs pour un pH compris entre 6 et 7 (ne sont plus utilisés en France).

Les produits utilisés en **coloration** et en **décoloration** sont **alcalins**.

Les fixateurs de permanente ont un **pH acide** qui contribue à rétablir le pH normal de la peau et du cheveu.

Les laques capillaires sont élaborées à partir d'une résine synthétique. Une laque doit être suffisamment alcaline pour être soluble dans l'eau du shampoing (et donc ne pas laisser de traces blanches), mais sans excès, pour ne pas absorber l'humidité de l'air et poisser. Une laque de bonne qualité doit avoir un **pH voisin de 8**.

PRODUITS ACIDES	PRODUITS NEUTRES	PRODUITS ALCALINS
<ul style="list-style-type: none"> . Shampoings traitants . Régénérateurs capillaires (4) . Fixateurs de permanente . Solutions stabilisées d'eau oxygénée (4) 	<ul style="list-style-type: none"> . Shampoings avant permanente . Shampoings simples . Eau distillée utilisée dans la préparation ou dans la dilution des produits capillaires 	<ul style="list-style-type: none"> . Liquides réducteurs de permanente alcaline (7,5 à 8,5) . Laques capillaires (8) . Solutions colorantes des teintures d'oxydation (10) . Produits de décoloration . Produits défrisants (8 à 11)

IV. Notion d'oxydoréduction

Certaines réactions chimiques peuvent être qualifiées de réactions d'oxydoréduction. Ce type de transformation est caractérisé par un **transfert d'électrons entre deux réactifs** de départ : un **oxydant** et un **réducteur**.

Les oxydants et les réducteurs peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. Un métal comme le zinc Zn, un ion tel que le manganèse Mn^{2+} en solution aqueuse, ou une molécule comme le méthane CH_4 , sont des réducteurs. Les ions cuivre Cu^{2+} ou le dioxygène gazeux O_2 sont des oxydants.



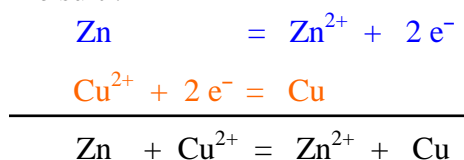
Mise en évidence d'une réaction d'oxydo-réduction : **Voir Fichier Rédox Zn Cu**

En plongeant une lame de zinc (métal Zn) dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ (composée d'ions cuivriques Cu^{2+}), la couleur bleue caractéristique des ions Cu^{2+} disparaît, un dépôt rouge de cuivre métallique Cu et des ions zinc Zn^{2+} se forment.

- les ions Cu^{2+} ont réagi selon la demi-équation électronique suivante : $Cu^{2+} + 2 e^- = Cu$. En captant deux électrons, les ions Cu^{2+} jouent le rôle d'oxydant, ils subissent donc une **réduction** (gain d'électrons).

- le zinc métallique Zn a lui été transformé en ions Zn^{2+} selon la demi-équation électronique suivante : $Zn = Zn^{2+} + 2 e^-$. En cédant deux électrons, Zn joue le rôle de réducteur et subit une **oxydation** (perte d'électrons).

On peut résumer ces réactions comme suit :



L'équation générale de cette réaction d'oxydoréduction est la superposition des deux demi-équations électroniques. Cu^{2+}/Cu , tout comme Zn^{2+}/Zn , constituent des **couples oxydant/réducteur**. Chaque oxydant possède en effet son réducteur conjugué.

Pour généraliser, on retient :

Un **oxydant** est une espèce capable de **capter** des électrons (*électrophile*)

Un **réducteur** est à l'inverse capable de **céder** des électrons

En fixant des électrons, l'oxydant subit une réduction, et en cédant des électrons, le réducteur subit une oxydation; ainsi :

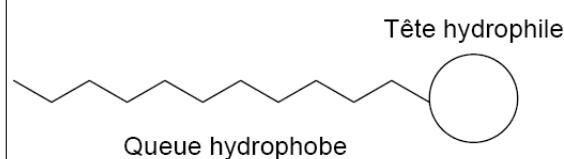
Une **oxydation** est une perte d'électrons

Une **réduction** est un gain d'électrons

V. LES TENSIOACTIFS

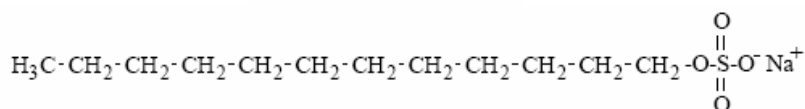
D'après le dictionnaire, il s'agit d'un produit « qui nettoie en entraînant les impuretés ».

1. Structure moléculaire

<p>Un tensioactif comporte une tête polaire hydrophile, qui s'entoure de molécules d'eau, et une chaîne carbonée ou queue lipophile, qui présente une grande affinité pour d'autres chaînes carbonées. Le tensioactif est donc une espèce amphiphile (possédant une double affinité pour l'eau et les graisses).</p>	 <p style="text-align: right;">Tête hydrophile</p> <p style="text-align: center;">Queue hydrophobe</p>
---	---

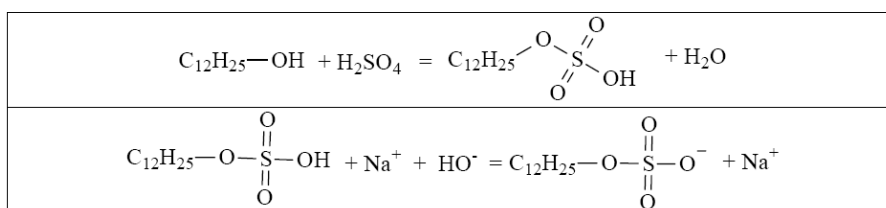
Selon la nature de la composante hydrophile, on distingue quatre types de tensioactifs :

- **les tensioactifs anioniques** : la tête hydrophile porte une **charge électrique négative**

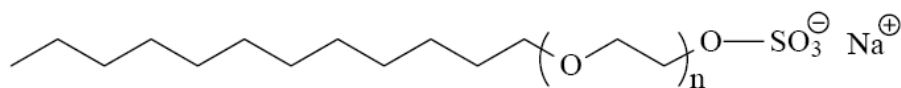


Exemple : Dodécylsulfate de sodium ou Laurylsulfate de sodium

Il est obtenu par traitement de l'alcool laurique par l'acide sulfurique puis la soude.



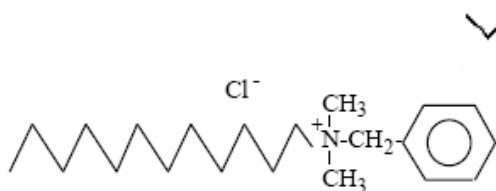
Ce tensioactif largement utilisé est remplacé dans certains produits commerciaux par son homologue le Laurethsulfate qui se montre moins irritant. Un groupement éthoxyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) est alors introduit dans la molécule du Laurylsulfate :



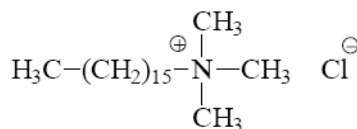
Laurethsulfate de sodium

L'indice n représente le nombre de résidus éthoxyls insérés dans la molécule. Par exemple pour le **Laureth-12**, il y aura **12 résidus éthoxyls**.

- **les détergents cationiques** : la tête hydrophile porte une charge électrique positive. Exemples :

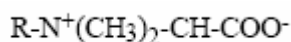


Alkyldiméthylbenzyl ammonium



Chlorure de cetyltriméthylammonium

- **les détergents amphotères** : possèdent deux groupements fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant. Il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : **anionique à pH alcalin**, **cationique à pH acide**. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois. Exemple :



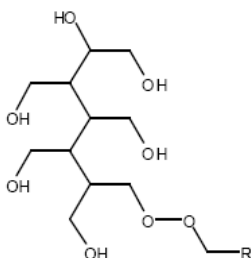
Alkyl bétaine (amine quaternisée)

- **les détergents non ioniques** : ni la tête hydrophile, ni la queue hydrophobe ne portent de charge électrique. La partie hydrophile est cependant **fortement polaire**. Exemples :



- le groupe hydrophile peut être une chaîne polyoxyde d'éthylène, en général fixée sur une fonction alcool ou amine. De formule générale $\text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{OH}$

- les sorbates ou esters de sorbitol et d'acides gras :



Monolaurate de sorbitol où $\text{R} = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_2-$

2. Propriétés



Voir Fichier : Travaux Pratiques, les tensioactifs.

3. Propriétés et utilisations

Le tableau suivant résume les principales propriétés des tensioactifs et leurs utilisations dans les produits capillaires.

Tensioactifs				
	Anioniques	Cationiques	Amphotères	Non ioniques
P R O P R I E T E S	<ul style="list-style-type: none"> . Bons nettoyants. . Mouillants. . Moussants. . Manquent de douceur et de pouvoir démêlant. 	<ul style="list-style-type: none"> . Peu détergents. . Conditionneurs : étant chargés positivement, ils se combinent avec la kératine qui a un caractère anionique et forment un film lisse. . Douceur, brillance et bon pouvoir démêlant. . Irritants pour la muqueuse oculaire. . Antiseptiques. . Non compatibles avec les tensioactifs anioniques. 	<ul style="list-style-type: none"> . Bons nettoyants. . Moussants. . Compatibles avec tous les tensioactifs. . Peu ou pas irritants. 	<ul style="list-style-type: none"> . Emulsionnants. . Détergents. . Mouillants. . Peu moussants. . Ne sont pas sensibles aux variations de pH. . Tensioactifs les plus doux. . Compatibles avec tous les tensioactifs.
U T I L I S A T I O N	<ul style="list-style-type: none"> . Shampoings. 	<ul style="list-style-type: none"> . Démêlants dans les après-shampoings. . Produits lissants. . Shampoings antipelliculaires. 	<ul style="list-style-type: none"> . Shampoings doux. 	<ul style="list-style-type: none"> . Stabilisateurs d'émulsions (crèmes oxydantes ...). . Shampoings doux.