Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 128 (1948)

Artikel: Sur les propriétés physiques des solutions macromoléculaires

Autor: Sadorn, Charles

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90460

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 21.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Sur les propriétés physiques des solutions macromoléculaires [1]

Par

CHARLES SADRON

Professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg

L'étude des macromolécules, ou molécules géantes, a pris depuis une quinzaine d'années une extension considérable. Avant toute chose je voudrais dire que, dès le début, la Suisse a donné dans ce domaine comme dans tant d'autres une contribution des plus importantes. Je fais ici allusion surtout aux travaux du prof. R. SIGNER, de Berne, sur la biréfringence d'écoulement des solutions macromoléculaires ainsi que sur la structure des chaînes moléculaires, aux recherches si nombreuses du prof. W. KUHN, de Bâle, sur la mécanique des chaînes et aux travaux si précis du prof. K.-H. MEYER [1] de Genève sur la viscosité des solutions de paraffines à poids moléculaire élevé. Grâce à ces savants et à leurs collègues de tous les pays du monde nous disposons à l'heure actuelle d'un champ de recherche étendu et que, personnellement, je crois des plus importants pour l'avenir de l'humanité.

C'est d'une partie de ce domaine dont je voudrais parler mais je me rends compte que son étendue est telle qu'il me sera impossible de ne pas être superficiel et incomplet et — ne voulant pas entrer dans les détails techniques qui risqueraient de vous importuner — tout ce que je puis souhaiter c'est de donner du sujet une idée générale que je voudrais aussi claire que possible.

Les macromolécules

a) Délimitation du domaine macromoléculaire

Il convient tout d'abord de définir ce qu'on entend par macromolécule.

On sait qu'une molécule ordinaire est un ensemble d'atomes liés par des forces de valence qui rendent l'édifice stable et saturé. Les plus simples sont les mieux connues. Elles ne contiennent qu'un nombre réduit d'atomes: exemples H_2, HCl, H_2O, NH_3, C_2H_6, etc... Elles cons-

[1] Conférence prononcée à St-Gall le 6 septembre 1948 à l'occasion de la 128e réunion de la Société Helvétique des Sciences Naturelles.

tituent des corps que l'on connaît généralement sous les trois états: solide, liquide et gazeux. Leur structure interne, c'est-à-dire la disposition relative des noyaux d'atomes qui les constituent ainsi que la répartition de la densité des électrons qui cimentent ceux-ci entre eux est en général bien connue. On sait bien que, lorsqu'il y a peu d'atomes, il est possible d'intégrer avec une bonne approximation l'équation fondamentale de la mécanique quantique et que les résultats obtenus sont en excellent accord avec ceux des études expérimentales qui reposent principalement, comme on sait, sur l'étude des spectres et notamment ceux de l'infra-rouge ou de Raman.

Mais, à côté de ces édifices simples, sont apparus et de plus en plus abondamment des édifices beaucoup plus étendus qui nous sont fournis par la nature ou l'industrie et dont l'existence a été reconnue principalement grâce à Staudinger: ce sont les macromolécules.

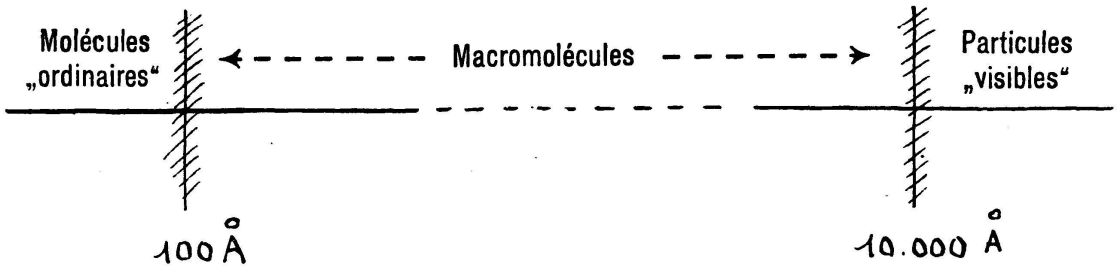

Fig. 1. Définition du domaine macromoléculaire.

Entre ces dernières et les molécules ordinaires il n'y a pas de distinction précise autre que celle du nombre d'atomes qu'elles contiennent ou, si l'on préfère, de leur taille. De même, à l'autre extrémité de l'échelle, il n'y a pas de frontière bien définie entre le domaine macromoléculaire et les particules visibles par les procédés de la microscopie ordinaire (ou même visibles à l'œil nu, puisque, après tout, un cristal de diamant n'est autre chose qu'une énorme molécule de carbone). Mais tout en admettant que les frontières soient mal définies, on a l'habitude d'appeler macromolécules des agrégats atomiques stables comportant un nombre d'atomes pouvant aller d'une centaine environ jusqu'à plusieurs dizaines de milliers. Cela veut dire que, grosso modo, leurs dimensions s'étendent entre la centaine d'angströms et dix mille angströms. Au-dessus de dix mille angströms on se trouve dans le domaine macroscopique ordinaire où la notion de molécule devient exceptionnelle (fig. 1).

Le domaine que nous venons ainsi de délimiter grossièrement n'est aucunement arbitraire; sa distinction s'impose de divers points de vue.

D'abord, la matière qui est constituée par la juxtaposition des macromolécules ne se présente pas en général sous des états macroscopiques comparables à ceux que présente la matière micromoléculaire. L'état de vapeur n'existe pas, ou pratiquement pas. L'état liquide est souvent remarquable: il présente une viscosité extrêmement élevée,

avec parfois de la rigidité. Mais surtout l'état solide est bien caractéristique: l'état cristallin parfaitement ordonné est rare alors que des états fibreux ou hautement élastiques sont fréquents. C'est ce qui rend ces substances si intéressantes du point de vue industriel pour la préparation des textiles ou des caoutchoucs, et aussi du point de vue biologique. Enfin, par précipitation à partir des solutions, on peut obtenir des états condensés de propriétés curieuses tels que les gels, par exemple.

Mais la distinction s'impose de manière plus précise, presque quantitative, lorsque l'on étudie les solutions macromoléculaires. En général les solvants usuels (eau, alcools, éthers, hydrocarbures simples substitués ou non) sont des liquides constitués par des molécules de petite masse et de faible dimension: une dizaine d'angströms au plus. Donc la macromolécule en solution présente des dimensions beaucoup plus grandes que celles des molécules du solvant qui l'entoure, de telle sorte que, en première approximation, on pourra la considérer comme un solide baignant dans un fluide continu et on pourra espérer qu'elle obéit, lorsqu'elle se meut dans ce fluide, aux lois qui ont été reconnues valables pour les objets de grandes dimensions tels que les considère l'hydrodynamique classique. Mais, d'autre part, du fait que les macromolécules ont des dimensions qui ne dépassent pas quelques milliers d'Å, on sait bien qu'elles sont soumises à une agitation thermique observable et qui n'est autre chose que le mouvement brownien.

Et c'est là que l'on saisit bien le sens de la définition du domaine macromoléculaire: une macromolécule est un être suffisamment étendu pour que l'on puisse vraisemblablement admettre que son mouvement moyen dans un solvant est gouverné par les lois de l'hydrodynamique des milieux continus, mais, cependant, suffisamment petit pour que la structure discontinue du solvant se manifeste quand même par l'existence du mouvement brownien.

Ce sont ces considérations qui sont à la base même de la physique des solutions macromoléculaires, tout au moins dans l'état actuel de celle-ci.

b) Le problème fondamental de la physique des solutions macromoléculaires

Nous venons de voir comment s'introduit logiquement, dans l'étude des solutions macromoléculaires, la considération des dimensions des molécules dissoutes. C'est tout justement un des problèmes fondamentaux posés par cette étude que de déterminer les dimensions des macromolécules contenues dans une solution, et c'est principalement de cette question en apparence simple et élémentaire, dont je m'entretiendrai avec vous. Nous verrons dans la conclusion de cet exposé quel intérêt elle présente, mais d'ores et déjà nous pouvons dire qu'elle est d'une grande importance. On sait bien en effet que les propriétés des fibres textiles ou des caoutchoucs sont liées aux dimensions — ou à la masse — des macromolécules qui les forment. D'où l'importance industrielle

de savoir, quand on a dissous la substance à l'étude, déterminer la masse et les dimensions des macromolécules en solution. D'autre part, le biologiste extrait des organismes vivants de véritables solutions macromoléculaires qu'il s'agisse de protéines, d'acides nucléiques, de virus ou de genes... et il a besoin de connaître leur géométrie pour en expliquer les propriétés. Il est rare que le physicien touche, d'un seul coup, à tant d'applications.

c) Les deux types principaux de macromolécules

Voyons donc où nous en sommes dans cette étude, mais, auparavant indiquons brièvement de quels renseignements importants dispose en général le physicien, avant de commencer l'examen des procédés qu'il emploie.

Ces renseignements lui sont essentiellement fournis par le technicien — en général le chimiste — qui a préparé la substance à l'étude. Par ses méthodes de préparation et d'analyse, et aussi par l'application de méthodes physiques comme la spectrographie, le chimiste connaît non seulement la composition élémentaire de cette substance, mais aussi le nombre et la nature des groupes atomiques qui la constituent. C'est tout particulièrement le cas lorsqu'il s'agit de hauts polymères dont la macromolécule est fournie par la répartition de « motifs » souvent très simples: $-CH_2-$ pour les hydrocarbures normaux, -CHCl- pour les polyvinyles, un cycle glucosique pour les cellules, un résidu d'acide aminé pour les protéines, un nucléotide pour les acides nucléiques, etc... Si l'on veut, on peut dire alors que le physicien connaît la nature des briques dont est formé l'édifice, et qu'il lui reste à déterminer le nombre de ces dernières ainsi que la manière dont elles sont disposées, de façon à établir le plan d'ensemble du bâtiment, avec l'espoir de comprendre comment il est utilisé.

Et c'est justement grâce à la connaissance préalable de la structure des macromolécules que l'on est immédiatement amené à considérer, pour ces dernières, deux espèces très différentes.

Les unes, qu'on appelle parfois macromolécules rigides, ont, compte tenu des vibrations des noyaux atomiques autour de leurs positions moyennes parfaitement fixes, une forme bien définie et bien stable. Elles sont comparables à de petits solides rigides, comme des microcristaux.

Les autres sont les chaînes moléculaires. Elles sont constituées par une suite d'atomes, ou de groupes d'atomes, liés les uns à la suite des autres par des forces de valence et dont l'exemple le plus simple est celui de la chaîne alipathique de formule $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$ et sur lequel nous reviendrons plus loin.

Nous allons voir que ces deux types de macromolécules se conduisent fort différemment l'un de l'autre et nous parlerons d'abord du premier cas, le plus simple, et dont l'étude est utile avant d'aborder celle du deuxième.

Les solutions de macromolécules rigides

Nous considérons donc un milieu liquide constitué par le solvant, que nous imaginerons, en simplifiant, comme un milieu continu et dans lequel sont dispersées de petites particules rigides animées du mouvement brownien.

Pour simplifier les choses, nous supposerons — et nous verrons que c'est malheureusement là une hypothèse très importante — que toutes ces particules sont identiques entre elles. Il s'agit, par l'étude des propriétés physiques moyennes de la solution, de retrouver les caractéristiques individuelles et notamment les dimensions des particules qu'elle contient.

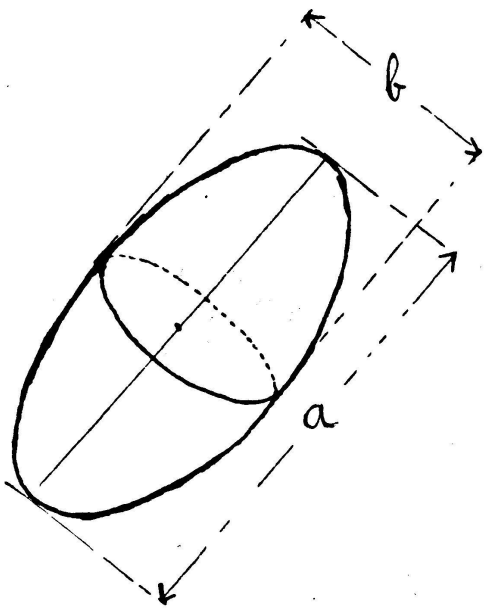

Fig. 2. On assimile la particule à un ellipsoïde de révolution.

Nous nous baserons pour cela sur la théorie générale du mouvement brownien telle qu'elle a été donnée au début de ce siècle par Einstein dans le cas des particules sphériques, et qui fut plus tard étendue notamment par F. Perrin au cas des particules de forme ellipsoïdale. Nous simplifierons d'ailleurs les choses en admettant ici que l'ont peut, sans erreur considérable, admettre que les macromolécules ont la forme d'un ellipsoïde de révolution, allongé ou aplati, dont l'axe de révolution a la longueur a, l'axe diamétral la longueur b (figure 2). Nous désignerons par V le volume de l'ellipsoïde et par $p = \frac{a}{b}$ son allongement. La forme de l'ellipsoïde est donc définie par les deux paramètres a et b, ou encore V et p.

Au cours du mouvement brownien que se passe-t-il ?

1) Le centre de l'ellipsoïde se déplace de façon irrégulière au cours du temps, de sorte qu'une molécule qui se trouvait à un instant donné

en un point de la solution se trouve quelque part ailleurs quelques instants plus tard. C'est ce qu'on appelle le mouvement brownien de translation. Son intensité, plus ou moins grande, est caractérisée par la « constante de diffusion de translation Δ ».

La théorie montre que $\Delta = \frac{kT}{f}$

$$\text{où } k = \frac{R}{N} = \frac{83{,}5 \ 10^6}{6{,}02 \ 10^{23}} = 1{,}38.10^{-16} \text{ c. g. s.}$$

est la constante de Boltzmann,
T la température absolue
et f la force moyenne du frottement visqueux que le solvant exerce sur l'ellipsoïde quand on déplace ce dernier avec toutes les orientations possibles, et avec la vitesse unité.

Cette force est évidemment proportionnelle à la viscosité η_0 du solvant et elle dépend des dimensions de l'ellipsoïde. On a

$$f = \eta_0 \times t \ (a, b).$$

Si — conformément à nos conceptions fondamentales exposées plus haut — on admet que les lois de l'hydrodynamique sont applicables, il est possible d'exprimer la fonction t (a, b) ainsi que F. Perrin l'a fait.

Contentons-nous de dire que si l'ellipsoïde est une sphère, c'est-à-dire si a = b, on a

$$f = \eta_0 \times 3 \pi a.$$

Pour une sphère de 100 Å de rayon dans l'eau à 20°, cela donne

$$f = 19.10^{-8} \text{ dynes}$$
$$\text{d'où } \Delta \cong 2.10^{-7} \text{ c. g. s.}$$

2) Mais en même temps que se produit le mouvement de translation, l'axe de l'ellipsoïde prend au hasard toutes les orientations possibles par rapport à un système d'axes fixes par rapport au liquide au repos. C'est le mouvement brownien de rotation. Il y correspond la constante de diffusion de rotation

$$D = \frac{kT}{C}$$

où C représente le couple de frottement qui s'exerce sur l'ellipsoïde quand on le fait tourner dans le solvant avec la vitesse angulaire unité autour d'un axe diamétral. L'hydrodynamique permet d'écrire que

$$C = \eta_0 \, r \ (a, b)$$

et la fonction r (a, b) peut être exprimée en fonction de a et de b. Dans le cas de la sphère

$$r \ (a, b) = \frac{4 \pi}{6} a^3$$

c'est-à-dire que, pour l'exemple précédent:

$$C = 0{,}32.10^{-18} \text{ c. g. s.}$$
$$D = 13.10^{4} \text{ c. g. s.}$$

Les deux grandeurs Δ et D sont accessibles à l'expérience et ont, de ce fait, une grosse importance ainsi que nous le verrons plus loin.

Nous ajouterons à cette énumération une troisième grandeur : la la viscosité intrinsèque de la solution. Quand on ajoute au solvant pur des macromolécules, la viscosité du liquide augmente et son augmentation relative

$$\eta_{\text{spécifique}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

est caractéristique des dimensions des macromolécules ainsi que de leur nombre ν par cm³.

Si ν est suffisamment petit, la théorie montre que

$$\eta_{\text{spécifique}} = \nu \, V \, \Delta \, (p) = \frac{c}{M} \, \Delta \, (p) \, V^{1}$$

d'où $$[\eta] = \frac{1}{c} \, \eta_{\text{spécifique}} = \frac{1}{M} \, V \, \Delta \, (p)$$

La fonction Δ (p) peut être exprimée à partir de l'hydrodynamique de telle sorte que la mesure de $[\eta]$ fournit une relation entre M, V et p, c'est-à-dire entre la masse et les dimensions de la particule.

Dès lors, il est facile de comprendre comment on déterminera les dimensions et la masse communes aux particules en solution : les trois inconnues sont M, V et p (ou M, a, et b). Il suffit de mesurer $[\eta]$, D et Δ et le problème est résolu.

Nous nous hâterons de faire remarquer que l'on dispose de moyens bien plus directs de mesurer les masses: ce sont les méthodes de pression osmotique, d'équilibre de sédimentation dans le champ d'ultracentrifugation et — depuis peu — de détermination de l'intensité de la lumière diffusée par la solution.

Il y a aussi d'autres méthodes de déterminer les dimensions, mais je me bornerai, pour la clarté de cet exposé général, de discuter seulement le cas que j'ai examiné.

Donc, si nous nous bornons à l'étude des dimensions macromoléculaires, nous voyons que Δ et D nous donnent V et p et que — si l'on connaît la masse — la mesure de $[\eta]$ permet un recoupement des résultats obtenus. Il faut d'ailleurs dire que la mesure de D (biréfringence d'écoulement, constante diélectrique, effet Kerr, ultra sons...) est difficile et, de ce fait, on ne dispose en général que des deux données Δ et $[\eta]$.

Dès maintenant se pose une question de méthode: Les valeurs de a et b sont déterminées à partir de deux mesures, mais cela suppose

[1] c, dans cette expression, représente la concentration en grammes par cm³ et M la masse de la macromolécule.

que les théories fournissant les expressions des fonctions t (a, b) et r (a, b), ou de Λ (p), sont correctes. En toute rigueur il est nécessaire, avant de les employer systématiquement, de procéder à leur vérification.

On pourrait donc penser que les premiers travaux entrepris sur les solutions de macromolécules rigides eussent porté sur ce point. Aussi curieux que cela puisse paraître il n'en est à peu près rien et, dans ce domaine, les recherches effectuées sont trop rares pour que l'on puisse en tirer des conclusions définitives. L'une des principales raisons de ce défaut apparent de méthode est la suivante : Il est nécessaire, pour que les expériences puissent conduire à une interprétation claire, que la solution étudiée soit monodispersée, c'est-à-dire contienne des particules qui soient toutes de la même dimension. Cela suppose donc que l'on ait le moyen de mesurer celles-ci, ce qui est justement le problème qu'il faudra résoudre. Il y avait donc là un cercle vicieux dont il était fort difficile de sortir. Ce n'est que récemment, avec l'apparition des méthodes de la microscopie électronique, qu'il a été permis d'espérer de gros progrès [1]. Puisque l'on voit, grâce au microscope électronique, les particules contenues dans la solution, on pourra, avec beaucoup de patience, les trier de façon à ne garder que celles qui sont toutes approximativement identiques. On procédera ensuite, sur les photographies, à la mesure de leurs dimensions a et b. On pourra ainsi calculer les valeurs de t (a, b), r (a, b) et de $[\eta]$ (à condition d'avoir préalablement la masse) et la comparaison des résultats du calcul à ceux de l'expérience permettra de juger de la validité des formules fondamentales.

Ce genre de travail a été fait sur des solutions de virus de la mosaïque de tabac. Ce virus, on le sait, est constitué par des sortes de bâtonnets d'épaisseur constante et égale à 15 mμ (millièmes de micron) et dont la longueur est variable (fig. 3).

Les auteurs ont d'abord éliminé les bâtonnets trop longs ou trop courts de façon à conserver ceux qui ont une longueur identique (environ 300 mμ), puis ils ont procédé sur la solution aux mesures nécessaires : diffusion brownienne libre, vitesse de sédimentation, viscosité, diffusion de la lumière et ils ont constaté un excellent accord entre les nombres mesurés et calculés.

Nous croyons, personnellement, que — justement à cause de leur intérêt — ces mesures doivent être répétées. En effet deux difficultés se présentent. La première, qui est évidente, réside dans l'appréciation de la précision de la vérification qui a été faite : les solutions ne sont pas en effet parfaitement monodispersées et les mesures citées ne sont pas toutes au-dessus de certaines critiques. La deuxième, plus grave en principe, tient au fait que l'on est loin d'être sûr que les particules photographiées au microscope électronique, qui ont dû être préalable-

---

[1] Nous laissons ici de côté l'examen des très intéressants travaux effectués sur les solutions monodispersées de protéines, effectués notamment par Polson, au laboratoire de Svedberg à Upsal.

ment déposées sur un film et soumises à une préparation préalable (par exemple la métallisation qui les a recouvertes d'une mince pellicule d'or) sont bien identiques aux particules qui se meuvent librement dans la solution. C'est ainsi que les solutions de virus cristallisent en fixant une énorme quantité d'eau : il est donc probable que chaque bâtonnet en solution est enrobé dans une couche d'eau quasi cristalline et, si cela est vrai, les dimensions qui doivent figurer dans les expé-

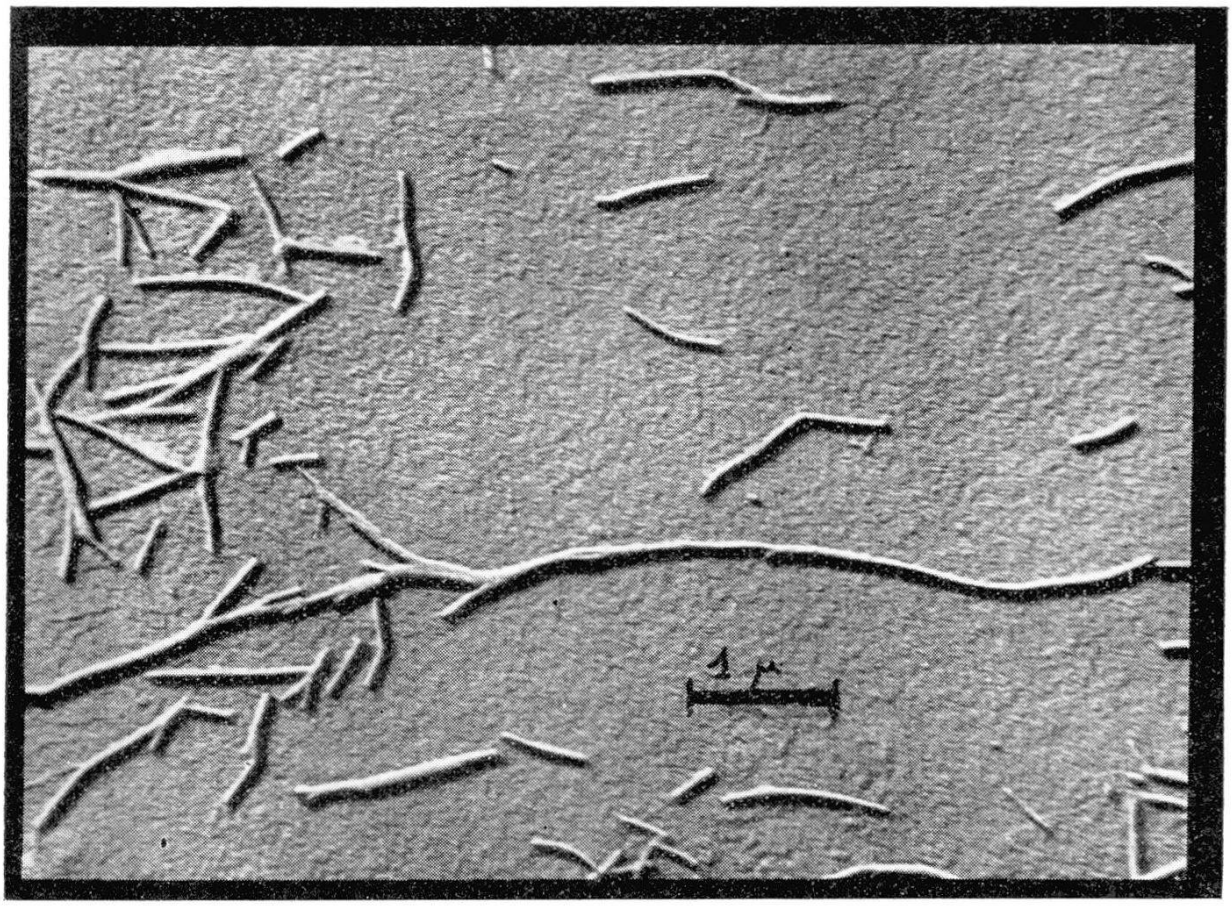

Fig. 3. Photographie au microscope électronique d'une préparation métallisée de virus de la mosaïque du tabac (Photographie prise par MM. Zbinden et Donnet à l'Institut de chimie de Bern).

riences de r, t ou $[\eta]$ sont celles de la particule complexe formée par le bâtonnet de virus avec sa couche d'eau adsorbée, et non celles de la particule « sèche » qui apparaissent dans l'image électronique. La difficulté devient encore plus grave si l'on pense au rôle possible des ions contenus dans la solution et sur laquelle nous n'insisterons pas ici. On voit ainsi que des vérifications, en principe immédiates, sont beaucoup moins sûres que l'on pouvait penser à priori et qu'il est nécessaire de développer systématiquement les recherches avant d'aboutir à des conclusions certaines. Ces recherches auront de plus l'avantage considérable de nous faire mieux connaître les importants phénomènes d'adsorption.

Les solutions des macromolécules en chaînes

Considérons maintenant le deuxième type de macromolécule dont nous avons pris comme exemple les hydrocarbures normaux de formule $CH_3—(CH_2)_n—CH_3$ et portons notre attention sur les centres successifs C_{i-1}, C_i, C_{i+1},... des atomes de carbone qui constituent la chaîne (fig. 4).

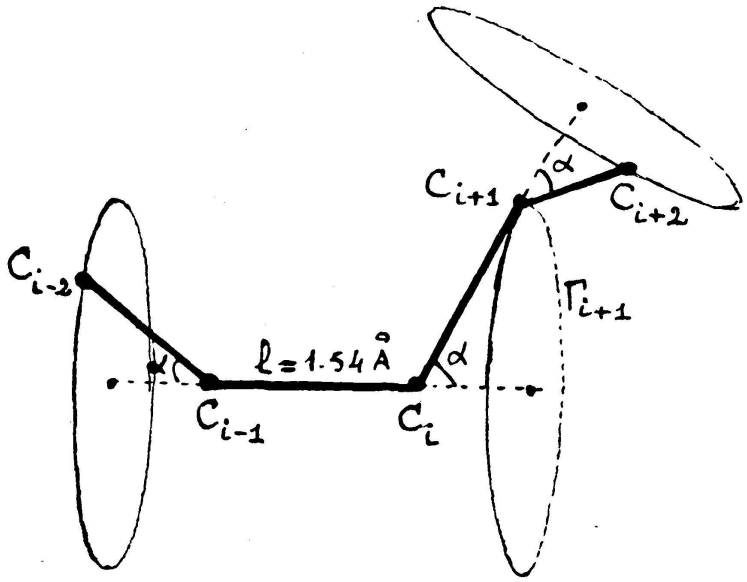

Fig. 4. Tronçon du squelette d'une chaîne de carbure aliphatique.

On sait que la distance l entre deux centres d'atomes successifs est constante et égale à 1,54 A et que l'angle α que font entre eux deux « chaînons » successifs, par exemple C_{i-1} C_i et C_i C_{i+1}, est constant et égal à 70° 32′. C'est le supplément de l'angle de valence du carbone.

On sait également que, du fait de l'agitation thermique, chaque centre d'atome, C_{i+1} par exemple, peut prendre différentes positions sur le cercle Γ_{i+1} limitant la base du cône de valence, ce qui respecte bien la constante de l'angle α.

On voit donc que les différents chaînons sont articulés les uns aux autres d'une manière qui leur permet de prendre des orientations relatives différentes et, de ce fait, la chaîne, dans son ensemble, n'a pas de forme définie, mais peut prendre toute une série de configurations plus ou moins sinueuses allant d'une « pelote » compacte jusqu'au « zigzag » planaire (fig. 5).

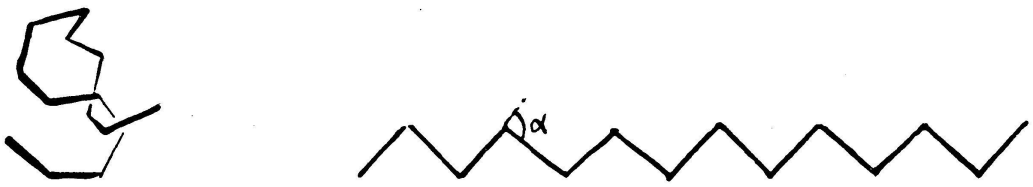

Fig. 5. Configuration d'un squelette de chaîne. A droite : chaîne tendue en zigzag planaire.

Il ne faut pas oublier, bien entendu, que la ligne C_0, C_1, ..., C_i C_{i+1}, ... C_N ne représente que le « squelette » de la molécule et qu'une image de cette dernière doit tenir compte du volume occupé par les atomes de carbone et d'hydrogène comme le montrent bien les modèles en bois et à l'échelle du genre de ceux dont Stuart généralisa l'emploi (fig. 6).

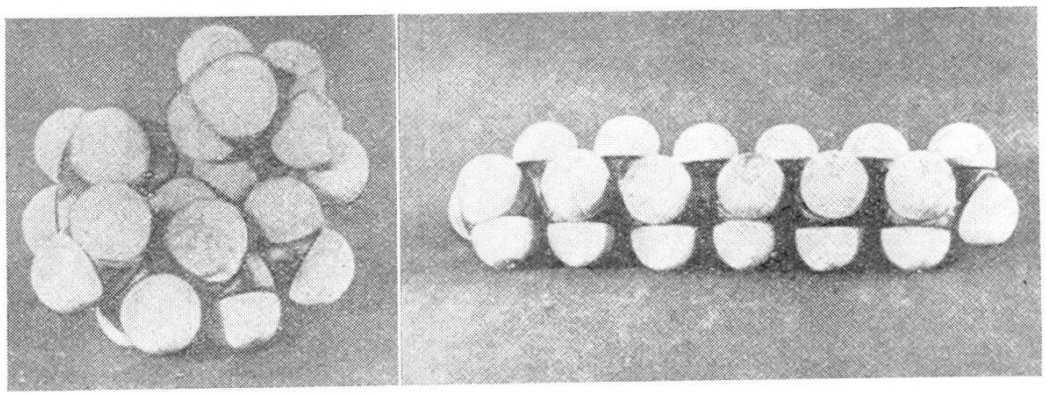

Fig. 6. Image selon Stuart d'une molécule de Dodécane. A gauche: configuration pelotonnée. A droite: configuration tendue.

On conçoit maintenant que le mouvement brownien de la chaîne sera plus compliqué que celui de la molécule rigide.

D'une part la chaîne se déformera au cours du temps, au gré de l'agitation thermique, en prenant au hasard toutes les configurations possibles.

D'autre part le centre de gravité de chaque chaîne se déplacera au hasard, au cours du temps, dans tout l'espace offert à la molécule (fig. 7).

Le mouvement brownien total se compose ainsi de deux mouvements composant

le mouvement brownien de déformation (correspondant au mouvement brownien de rotation de la macromolécule rigide),

le mouvement brownien de translation (comme pour la macromolécule rigide).

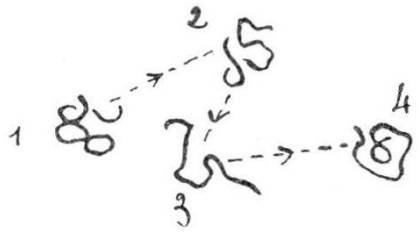

Fig. 7. L'agitation thermique déplace l'ensemble de la chaîne en même temps que celle-ci se déforme.

Il s'ensuit que pour une solution de macromolécules en chaînes nous aurons encore une constante de diffusion de translation

$$\Delta = \frac{kT}{f}$$

mais f sera ici le coefficient de frottement hydrodynamique d'une chaîne qui change de forme à chaque instant.

Ceci posé, on voit que le problème dans le cas de la chaîne n'est plus tout à fait le même que dans le cas de la macromolécule rigide. On a encore à déterminer la masse M, et cela peut se faire par les mêmes méthodes que plus haut.

Mais on ne peut plus parler de mesure de dimensions, puisque la chaîne n'a plus de forme déterminée. La notion de dimensions sera remplacée par celle de statistique des configurations de la chaîne.

Voici comment en général on aborde cette question difficile. On considère toutes les configurations possibles de la chaîne et on cherche à définir une configuration moyenne. Si par exemple les articulations sont à « rotations libres » — c'est-à-dire si chaque centre C_i peut prendre à probabilité égale *toutes* les positions possibles sur le cercle Γ_i — on peut penser qu'on ne se trompe pas beaucoup en supposant qu'en moyenne les chaînons restent pelotonnés à l'intérieur d'une sphère (à condition que le nombre de chaînons soit très grand), dont, d'après Guth, Mark et W. Kuhn le rayon est

$$R = \frac{1}{2}\, l \sqrt{N \frac{1+\mu}{1-\mu}} \qquad (1)$$

expression dans laquelle N est le nombre de chaînons et μ la valeur de cos α.

On ne se trompera donc pas beaucoup en imaginant que la solution *très étendue* de molécules en chaînes est une suspension de petites gouttes sphériques renfermant chacune une solution de chaînons et dispersées dans le solvant pur (fig. 8).

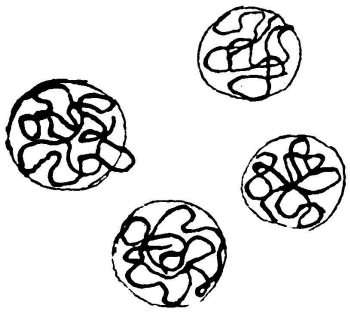

Fig. 8. Une solution de longues chaînes est schématisée par une solution de petites sphères.

En déterminant f, ou $[\eta]$, comme pour une solution de macromolécules sphériques pleines, on pourra donc calculer la valeur du rayon de chaque goutte, et ainsi savoir si l'équation (1) est exacte, c'est-à-dire si il est bien correct de supposer que les rotations sont libres.

Mais les choses ne sont pas aussi simples: D'abord il n'est pas bien sûr qu'il soit admissible que la petite sphère dans laquelle en moyenne est pelotonnée la chaîne, ne soit pas plus ou moins poreuse. Dans ce cas on ne pourrait pas lui appliquer simplement les formules valables pour les sphères pleines. C'est là tout justement un problème à l'étude. Ensuite on sait, par d'autres considérations, que les rotations ne sont certainement pas libres, c'est-à-dire que chaque centre d'atome, tel que C_{i+1} par exemple, ne peut pas prendre avec la même probabilité toutes les positions possibles sur le cercle Γ_{i+1}. On peut imaginer, par exemple, qu'il y ait des empêchements stériques, c'est-à-dire que, pour une position donnée de C_{i-2}, C_{i-1} et C_i, par exemple (fig. 4) certaines régions de l'espace soient remplies par les atomes saturant les valences résiduelles de telle manière que C_{i+1} ne puisse occuper ces régions. On peut aussi imaginer — et c'est le cas que nous examinerons ici — qu'à chaque position de C_{i+1} corresponde une énergie interne de la chaîne: C_{i+1} aura donc tendance à se placer dans les positions d'énergie minima. Supposons par exemple le cas très simple où les atomes successifs se repousseraient les uns les autres. Si l'on prend (fig. 4) le plan C_{i-2}, C_{i-1}, C_i comme plan de figure, on voit bien que C_{i+1} tendra à occuper la position trans et non la position cis. S'il n'y avait pas d'agitation thermique, C_{i+1} resterait en trans. L'agitation thermique déplace au hasard ce point autour de la position trans et, si la température est très élevée, on conçoit que la position trans ne soit pratiquement plus favorisée.

En réalité on considère des cas beaucoup plus complexes (par exemple l'existence de barrières de potentiel), mais j'abandonnerai ici un examen détaillée et qui fait l'objet de nombreux travaux publiés ou en cours pour me borner au cas particulièrement clair où seule la position trans est favorisée, ce qui me permettra d'aboutir aux conclusions qualitatives que je crois intéressantes.

Effet de la température sur une chaîne avec interactions simples

Si la température T de la solution est très basse, on vient de voir que chaque point C_{i+1} occupait seulement la position trans. La chaîne est alors raidie en un bâtonnet en zig-zag planaire.

Si T augmente, chaque point C_{i+1} effectue autour de la position trans des oscillations de plus en plus grandes : la chaîne prend des configurations de moins en moins tendues. Pour T suffisamment élevé, la prédominance de la position trans a pratiquement disparu, la chaîne est à rotations libres et on peut admettre grosso modo qu'elle peut être inscrite dans une sphère.

La figure 9 illustre qualitativement ce phénomène.

Effet d'un précipitant

Considérons une solution à la température donnée assez basse. Si le solvant est très bon, on peut montrer que la position « trans » est fortement favorisée: la chaîne est pratiquement tendue. Si l'on ajoute progressivement un précipitant, la position trans est de moins en moins favorisée et la chaîne prend des configurations de plus en plus pelotonnées: l'introduction du précipitant produit un effet comparable à celui de l'augmentation de la température (fig. 9).

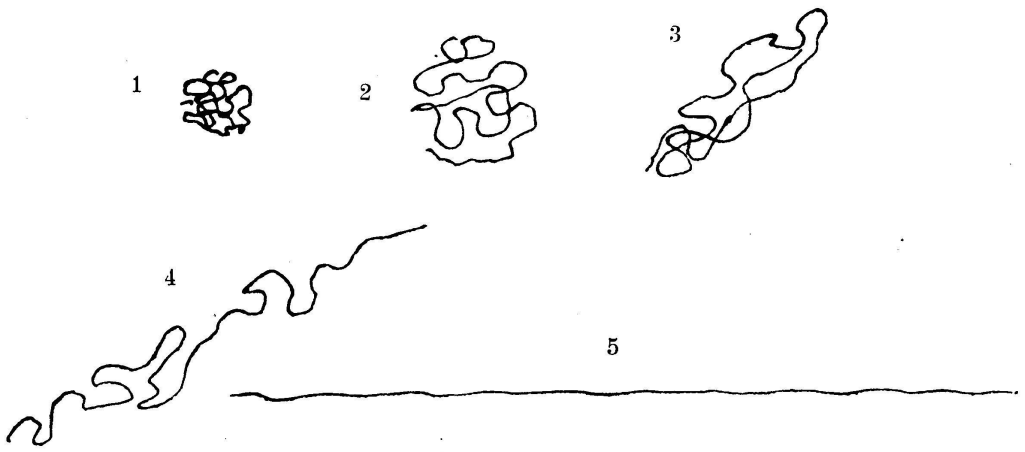

Fig. 9. Allures probables des configurations d'une même chaîne quand la température décroît ou quand le pouvoir solvant croît. (Cas simple où il n'y a pas de barrières de potentiel importantes.)

En dehors de ces deux phénomènes fondamentaux il en existe d'autres qui leurs sont comparables.

Supposons que l'on soumette la solution à un gradient de vitesse considérable en la plaçant, par exemple, entre deux plaques parallèles voisines, dont l'une se déplace parallèlement à l'autre avec la vitesse U (fig. 10).

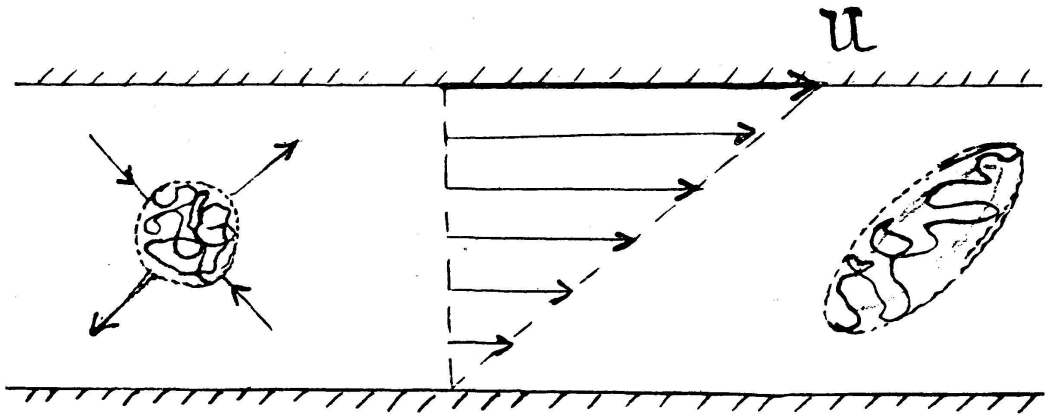

Fig. 10. A gauche: système des forces hydrodynamiques s'exerçant sur la chaîne. A droite: chaîne tendue par ces forces.

Dans ces conditions, une pelote sphérique est soumise à un système de tensions-compressions schématisé sur la figure, et par suite, la chaîne se tend d'autant plus que le gradient de vitesse et que la viscosité du solvant sont plus élevés.

Enfin, admettons que l'on fixe, sur les chaînons d'une chaîne moléculaire, des ions portant des charges de même signe, ainsi que l'a fait M. Kuhn. Alors les répulsions électriques ont comme effet évident de tendre la chaîne.

On voit ainsi que la chaîne moléculaire en solution est un être sensible à de nombreuses influences (températures, nature du solvant, champs extérieurs hydrodynamique ou électrique) et l'on peut concevoir qu'il en résulte des propriétés générales d'une grande diversité. Je ne voudrais, ici, qu'effleurer deux domaines de conséquences qui apparaissent logiquement de la brève étude précédente.

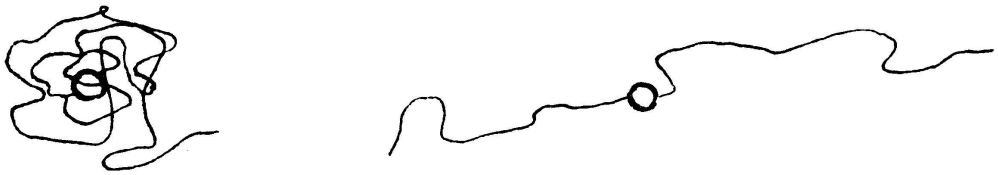

Fig. 11. Dans la pelote, le groupe fonctionnel O est masqué (à gauche); dans la chaîne tendue il est exposé aux réactifs (à droite).

La première est relative à la nature des précipités que l'on peut obtenir à partir d'une solution donnée. Supposons d'abord que l'on refroidisse une solution très étendue: nous avons vu que les chaînes se tendent. Si l'on atteint alors le seuil de la saturation, ce seront des bâtonnets qui précipiteront et, vraisemblablement, le précipité obtenu aura une texture cristalline ou tout au moins fibreuse. Si, au contraire, nous maintenons la température à sa valeur initiale et que nous ajoutions un précipitant, nous favorisons la liberté des rotations, les molécules se pelotonnent et, si elles précipitent, le magma formé n'a plus le même aspect que dans le cas précédent: c'est en général un gel.

La deuxième est à la fois moins précise et d'importance plus large: Considérons une chaîne moléculaire très longue, mais qui comporte, en un point donné, un groupement possédant une fonction chimique quelconque.

Si les conditions dans lesquelles se trouve la solution sont telles que la chaîne est fortement pelotonnée, il y a de grandes chances pour que le groupement fonctionnel se trouve protégé de l'extérieur par une épaisseur assez grande de chaînons neutres. De ce fait la fonction chimique de la molécule sera fortement masquée. Elle apparaîtra progressivement si l'on oblige la chaîne à se tendre (fig. 11).

Ainsi l'action de la température, d'un précipitant, d'un champ hydrodynamique ou électrique apparaît comme d'une importance considérable sur la réactivité des molécules en chaîne. Nous pensons per-

sonnellement que cet aspect de la physique macromoléculaire est d'un intérêt direct dans l'étude de certains phénomènes biochimiques.

Voilà ce que je me contenterai de dire sur un sujet si riche en m'excusant d'avoir parlé si longtemps pour en dire si peu. Je voudrais ajouter cependant, en manière de conclusion, l'observation suivante: C'est que dans le domaine que je viens d'effleurer on voit, plus peut-être que partout ailleurs, que l'étude de la matière impose la collaboration du biologiste, du chimiste et du physicien. On peut même penser que, dans certains domaines fondamentaux de la biologie, cette collaboration est la condition nécessaire pour aborder avec succès la solution de problèmes jusqu'ici insolubles. Ainsi je pense que nous devons tous souhaiter que, par-dessus les frontières anciennes des nations et des sciences, se constituent rapidement des équipes puissantes dont les efforts conduiront à des résultats intéressant l'humanité tout entière.