

Ref: Chimie physique expérimentale

B. Fasset

C. Leproux

A. Nasson

C. Pingotaud

Hermann

p 390

7.2.7. Formation de micelles

OBJECTIFS

Le dodécylsulfate de sodium peut former des micelles en solution aqueuse pour des concentrations supérieures à une concentration limite, que l'on peut déterminer par des mesures conductimétriques.



MATÉRIEL

- 1 conductimètre
- 1 agitateur magnétique
- 5 fioles jaugées de 100 ml
- 1 pipette jaugée de 25 ml
- 1 burette graduée de 50 ml
- 5 béchers de 100 ml

PRODUITS

- dodécylsulfate de sodium,
 $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, noté SDS

MODE OPÉRATOIRE

Introduire dans cinq fioles jaugées de 100 ml, respectivement 1,44 ; 1,15 ; 0,87 ; 0,58, 0,29 g de SDS et compléter avec de l'eau. On obtient ainsi cinq solutions de

dodécylsulfate de sodium de concentration $5 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ et $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

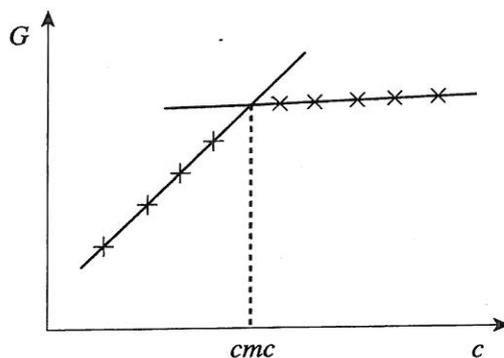
Verser dans quatre béchers de 100 ml, environ 50 ml de chacune des quatre premières solutions et mesurer leur conductance.

Prélever à l'aide d'une pipette jaugée, 25 ml de la dernière solution (SDS de concentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) et les verser dans un bécher de 100 ml. Remplir une burette graduée de 50 ml d'eau. Noter la conductance de la solution contenue dans le bécher après ajout d'eau pour les volumes suivants : 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 40 ; 50 ml.

RÉSULTATS

L'expérience précédente permet de connaître la conductance G de solutions de SDS dont la concentration c varie de $3,3 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Pour des concentrations inférieures à $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, si v est le volume d'eau ajouté exprimé en ml, on a c (en mol l^{-1}) = $25 \cdot 10^{-2} / (25 + v)$.

Tracer la courbe $G = f(c)$. Cette courbe présente deux segments de droite. Elle est du type



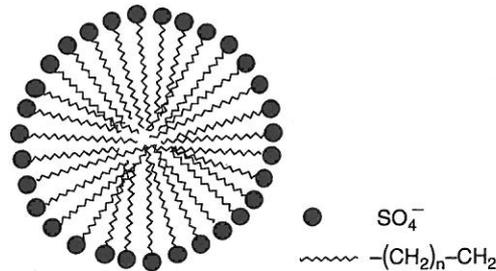
L'intersection de ces deux droites permet de déterminer une caractéristique particulière du SDS dans l'eau, appelée concentration micellaire critique, notée *c.m.c.* (cf. discussion § 2).

DISCUSSION

1. Pour cette expérience, la détermination de la constante de cellule n'est pas nécessaire puisque seules les variations de conductance sont exploitées.

2. Le SDS est totalement ionisé dans l'eau sous forme d'ions sodium Na^+ et d'ions dodécylsulfate $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$. Ces derniers présentent une partie hydrophobe (longue chaîne carbonée) et une partie hydrophile ($-\text{SO}_4^-$). Ils ont donc

tendance en solution aqueuse à se regrouper pour former des structures appelées micelles, où les pôles hydrophiles sont en contact avec l'eau et les parties hydrophobes s'agrègent :



La formation de ces structures n'est possible que s'il y a suffisamment d'ions dodécylsulfate. La concentration limite au-delà de laquelle on peut considérer que ces structures existent est appelée concentration micellaire critique (*c.m.c.*).

3. Lorsque la concentration en SDS est inférieure à la *c.m.c.*, les ions sodium et dodécylsulfate sont libres en solution et la conductance augmente donc proportionnellement à leur concentration : $G = k(\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{SDS}}^\circ)c$.

Si la concentration en dodécylsulfate de sodium est supérieure à la concentration micellaire critique, les micelles se forment, avec regroupement de plusieurs ions dodécylsulfate. Ainsi, n ions dodécylsulfate sont remplacés par un ion chargé $n-$ de mobilité beaucoup plus faible car beaucoup plus volumineux. On suppose que la concentration en ions libres reste constante et égale à la concentration micellaire critique et que les ions ajoutés s'agrègent en micelles. La conductance s'écrit alors

$$G = k(\lambda_{\text{Na}^+}^\circ c + \lambda_{\text{SDS}}^\circ c.m.c. + \lambda_{\text{SDS, mic}}^\circ (c - c.m.c.))$$

où $\lambda_{\text{SDS, mic}}^\circ$ est la conductivité molaire équivalente moyenne des anions de SDS agrégés dans les micelles.

Comme $\lambda_{\text{SDS, mic}}^\circ$ est plus faible que $\lambda_{\text{SDS}}^\circ$, l'augmentation de la conductance avec la concentration est plus faible au-delà de la *c.m.c.*

La rupture de pente donne ainsi un moyen simple de détermination de la *c.m.c.*

4. Une micelle n'est pas un objet de taille définie. Il y a une distribution du nombre moyen d'anions par micelle (en général quelques dizaines). Lorsque la concentration croît, les structures des micelles se modifient :

micelles \longrightarrow agrégats sphériques
 agrégats sphériques \longrightarrow agrégats cylindriques

Il est donc vraisemblable que la conductivité de la solution de SDS s'éloignerait de la droite précédemment obtenue pour des solutions encore plus concentrées.

5. La température joue un rôle important. D'une part, comme pour toute mesure conductimétrique, il est préférable de faire les mesures dans un bain thermostaté car les conductivités molaires varient avec la température. D'autre part, la valeur de la concentration micellaire critique varie avec la température.

6. Cette expérience peut être mise en œuvre avec tout autre tensioactif. La valeur de la *c.m.c.* peut être très différente car la taille moyenne d'une micelle dépend fortement de la structure du tensioactif (par exemple de la longueur de la chaîne carbonée). À titre d'exemple, la concentration micellaire critique du bromure de cétylbenzyltriméthylammonium (CBDB) dans l'eau est $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (soit 5 fois plus faible que celle du SDS). Les micelles de ce composé sont formées à partir de cations (les cations ammonium quaternaires), on parle alors de micelles cationiques par opposition aux micelles anioniques (par exemple celles formées par le SDS).

BIBLIOGRAPHIE

- JAMES A. M. & PRICHARD F. E., 1974, *Practical physical chemistry*. Longman.
CORSARO G., 1973, *J. Chem. Educ.*, **50**, p. 575.