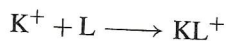
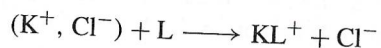


complexes éther-couronne/ion potassium qui sont moins mobiles :



Il y a diminution de la conductance avant l'équivalence.

Dans le solvant S_{10} , la formation du complexe se traduit par la dissociation des paires d'ions (K^+ , Cl^-) et donc par la présence d'ions chlorure et d'ions complexes en solution :



Il y a augmentation de la conductance avant l'équivalence.

Dans le solvant S_{50} l'allure de la courbe de dosage indique que, au départ, le chlorure de potassium est en partie dissocié. On a alors simultanément au cours du dosage, formation du complexe KL^+ et dissociation de la paire d'ions (K^+ , Cl^-). Ces deux phénomènes, qui ont des effets contraires sur la variation de conductance de la solution au cours du dosage, sont à l'origine de l'existence du minimum de conductance observé expérimentalement lors du dosage dans le solvant S_{50} . L'existence d'un tel minimum n'est cependant pas systématique dans le cas d'un solvant où le chlorure de potassium est en partie dissocié. Elle est liée à des valeurs particulières des constantes d'équilibre et des conductances des ions dans le solvant étudié.

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	PRODUITS
<ul style="list-style-type: none"> ■ 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 	<ul style="list-style-type: none"> ■ dodécylsulfate de sodium, $NaC_{12}H_{25}SO_4$, 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



L'intersection
culière du SDS
(cf. discussion)

DISCUSSION

1. Pour cette
nécessaire pour

2. Le SDS est
d'ions dodécyl
phobe (longue

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

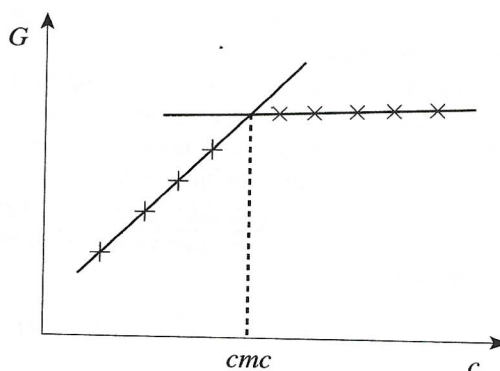
Verser dans quatre béchers de 100 ml, environ 50 ml de chacune des quatre premières solutions et mesurer leur conductance.

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 $c \text{ (en mol l}^{-1}) = 25 \cdot 10^{-2} / (25 + v)$.

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



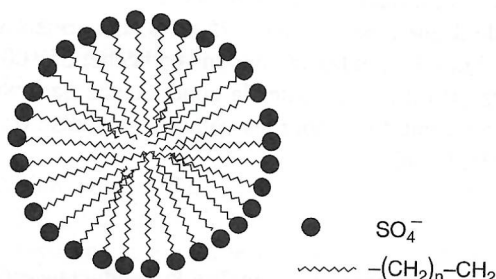
L'intersection de ces deux droites permet de déterminer une caractéristique particulière du SDS dans l'eau, appelée concentration micellaire critique, notée *c.m.c.* (cf. discussion § 2).

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 possible de constater la formation de micelles en mesurant la conductance.

5. La conductance augmente linéairement avec la concentration en SDS car les conductances des ions sont proportionnelles à la concentration.

6. Cette expérience permet de déterminer la *c.m.c.* pour des tensioactifs fortement hydrophiles (comme le dodécylsulfate de sodium) ou pour des tensioactifs moins hydrophiles (comme le cetyltriméthylammoniumbromure) en mesurant la conductance. La *c.m.c.* est d'autant plus faible que le tensioactif est plus hydrophile.

BIBLIOGRAPHIE

JAMES A. M. & P. H. P. (1971)
 CORSARO G., INT. J. (1971)

7.2.8. Formation d'un gel

OBJECTIFS

Pour certaines concentrations de sodium/eau/pentane, on observe des gels remarquables (gel).

MATÉRIEL

- 1 agitateur magnétique
- 1 erlenmeyer de 250 ml
- 1 éprouvette graduée
- 1 burette graduée

⚠ Le pentane est un produit

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 cétylebenzyltriméthylammonium (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.

7.2.8. Formation d'un gel d'hydrocarbure

OBJECTIFS

Pour certaines compositions de mélanges ternaires dodécylsulfate de sodium/eau/pentane, on peut mettre en évidence des propriétés élastiques remarquables (gel).



MATÉRIEL	PRODUITS
■ 1 agitateur magnétique chauffant	■ dodécylsulfate de sodium, NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ , noté SDS
■ 1 erlenmeyer de 50 ml	■ pentane
■ 1 éprouvette graduée de 25 ml	
■ 1 burette graduée de 25 ml	

⚠ Le pentane est un composé toxique : éviter l'inhalation et le contact avec la peau.