

MISE AU POINT

SUR LES PHÉNOMÈNES DE MICELLISATION

Y. DERBALI

Département de chimie, Faculté des sciences, 1060 Tunis, Tunisie.

1. Introduction.

Depuis un peu plus d'une dizaine d'années, la chimie organique, qui était marquée auparavant par l'étude de molécules isolées, s'est orientée vers l'étude d'édifices complexes, d'associations d'entités chimiques. Dans cette nouvelle voie, les édifices constitués par les agrégations moléculaires en solution telles que les micelles, les micro-émulsions, etc. sont largement étudiés. Ces études se sont développées suite aux retombées bénéfiques certaines consécutives à leur utilisation dans plusieurs branches de l'industrie (minière, pharmaceutique, pétrolière, ...).

Malgré les innombrables publications relatives à ce sujet, on ne semble pas encore parvenu à s'accorder sur un modèle unique pour représenter au mieux une micelle, la forme sphérique et la forme elliptique restent encore toujours évoquées. Mais l'unanimité semble maintenant acquise sur le fait qu'en solution aqueuse, l'eau ne pénètre pas dans la micelle et que, dans cette dernière, les chaînes hydrocarbonées peuvent se mouvoir librement.

Le présent travail constitue une mise au point sur les phénomènes de micellisation en vue d'attirer davantage l'attention sur le volet important des associations moléculaires en solution.

2. Comportement des amphiphiles en solution aqueuse.

Une molécule amphiphile est constituée de deux parties de polarités différentes : une partie peu polaire à caractère hydrophobe ou lipophile, soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau ; l'autre partie, plus polaire est à caractère hydrophile. Les amphiphiles présentent donc des propriétés tensio-actives.

La classification des tensio-actifs en se référant au groupement polaire, permet de distinguer [1] :

2.1. Les tensio-actifs ioniques.

Ils possèdent des groupements fonctionnels, qui en phase aqueuse, s'ionisent pour donner :

– soit des ions chargés négativement : ce sont des tensio-actifs anioniques ;

– soit des ions chargés positivement : ce sont les tensio-actifs cationiques.

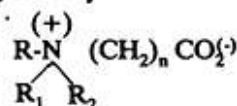
Dans les deux cas, il y a toujours la contribution d'un contre-ion, positif pour les tensio-actifs anioniques, négatif pour les tensio-actifs cationiques.

2.2. Les tensio-actifs non ioniques.

Ce type de molécules, est caractérisé par une partie non ionique, qui peut être par exemple de type éther R-O-R, ou alcool R-OH.

2.3. Les tensio-actifs zwitterioniques.

Ce type de tensio-actif possède, deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent s'ioniser en solution aqueuse, en particulier selon les conditions du milieu comme, par exemple, le pH. Citons dans ce groupe, les alkylbétaines de formule



les acides aminés, etc.

2.4. Propriétés générales des tensio-actifs.

2.4.1. Adsorption aux interfaces.

La structure des tensio-actifs entraîne une orientation préférentielle aux interfaces, responsable de la plupart des propriétés tensio-actives :

– stabilisation des émulsions et micro-émulsions (interface liquide-liquide) ;
– utilisation comme agents mouillants et comme détergents (interface liquide-solide) ;
– formation de bulles et mousses (interfaces liquide-gaz).

2.4.2. Formation de micelles.

Gibbs a étudié, en 1878, les variations de tension interfaciale (liquide-liquide) ou superficielle (liquide-gaz) causées par de faibles ajouts de tensio-actifs. L'équation de Gibbs

$$\tau = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}$$

τ = densité superficielle en soluté (mol.m⁻²)

γ = tension superficielle exprimée en Newton par mètre

C = concentration du tensio-actif à l'interface (mol.l⁻¹) permet de calculer la quantité du tensio-actif qui s'est accumulée à l'interface.

La variation de la tension superficielle d'une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium en fonction de C est représentée par la figure 1. Cette variation obéit à l'équation de Gibbs jusqu'à une certaine concentration. Au-delà de cette concentration se produit un phénomène nouveau : l'agrégation des molécules de tensio-actifs en micelles selon le schéma :

$$nS \rightleftharpoons S_n$$

S = molécule de tensio-actif

n = nombre d'agrégation.

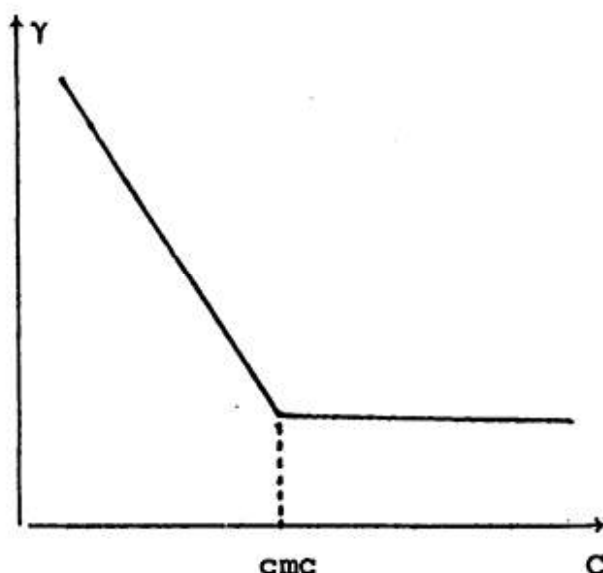


Fig. 1 : Variation de la tension superficielle du dodécylsulfate de sodium en solution aqueuse en fonction de la concentration.

La concentration à laquelle se produit ce phénomène est appelée concentration micellaire critique (c.m.c.).

La formation de micelles peut être considérée comme un mécanisme permettant de diminuer l'énergie interfaciale du surfactant lorsque toute l'interface est saturée en molécules adsorbées.

En appelant $[S]$ la concentration en monomères libres et $[S_n]$ la concentration en micelles, la loi d'action de masse exprimée en concentration en solution diluée permet d'écrire :

$$K = \frac{[S_n]}{[S]^n}$$

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + n[S_n]$$

$[S]_{\text{tot}}$ est la concentration totale en amphiphile, la combinaison de ces deux équations donne :

$$[S] = \frac{[S]_{\text{tot}}}{1 + Kn[S]^{n-1}}$$

Dans le cas où la formation de micelles n'implique qu'une seule espèce micellaire [2] de nombre d'agrégation n en équilibre avec les entités monomères, on a : $[S] = \text{c.m.c.}$

La relation ci-dessus devient :

$$\text{c.m.c.} = \frac{[S]_{\text{tot}}}{1 + Kn(\text{cmc})^{n-1}}$$

Ce processus d'agrégation entraîne une modification de la structure du milieu aqueux et donc de l'entropie de la solution.

La variation d'enthalpie libre ΔG_{mic}^* consécutive à l'apparition de ce phénomène est calculée à partir d'un modèle thermodynamique. L'enthalpie de micellisation (ΔH_{mic}^*) est soit mesurée par calorimétrie, soit calculée à partir de la variation de la c.m.c. en fonction de la température. Shaw [3] a montré que la formation de micelles s'accompagne d'une augmentation d'entropie :

$$\Delta S^* = -R \log \text{cmc} - RT \left(\frac{\partial}{\partial T} \log \text{cmc} \right)_p$$

Cette augmentation est en relation avec le désordre consécutif à la formation des micelles : il semble que les chaînes hydrocarbonées ont une liberté de mouvement beaucoup plus grande à l'intérieur de la micelle qu'en contact avec le milieu aqueux [4].

Par ailleurs, pour une même tête polaire, les micelles formées sont d'autant plus stables que la chaîne hydrocarbonée est longue ; ceci a été développé par Israelachvili [5] qui a introduit la notion d'énergie hydrophobe : c'est l'énergie nécessaire pour faire passer une chaîne hydrocarbonée d'un milieu hydrocarbure à un milieu aqueux. Cette énergie est estimée à 3,45 K.joule.mol⁻¹ par groupement méthylène [4, 5]. On voit donc que le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe a une grande importance sur l'ensemble des propriétés de la molécule de tensio-actif.

2.4.3. Détermination de la c.m.c.

La micellisation du tensio-actif entraînant une

modification relativement importante des propriétés physiques de la solution, c'est à partir de l'étude de la variation d'une propriété physique du milieu en fonction de la concentration que l'on détermine la c.m.c.

Un grand nombre de propriétés physicochimiques expérimentales peuvent être utilisées pour déterminer la c.m.c. : conductance électrique, tensions superficielles, solubilité, déplacement chimique (RMN), etc. (fig. 2).

En général, on apprécie la c.m.c. par une discontinuité dans la fonction : propriété mesurée = f (concentration). Exemple [6] : figure 3.

Toutefois, un changement réel ou apparent des variations d'une propriété donnée d'une solution en fonction de la concentration ne correspond pas forcément à une c.m.c. Ainsi, une modification de la forme des micelles au-dessus de la c.m.c. provoque le même type de variation. Le passage des micelles sphériques aux micelles cylindriques en est un exemple.

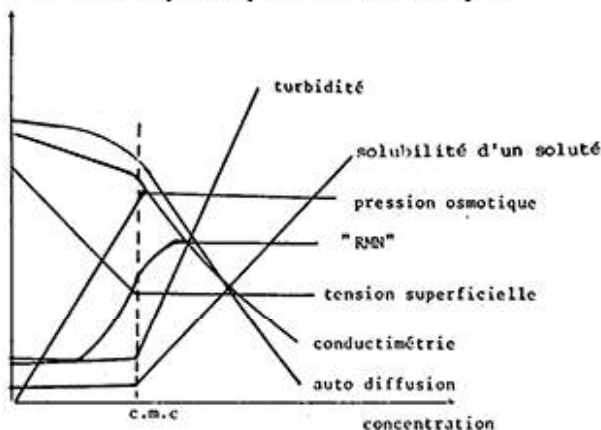


Fig. 2 : Représentation schématisée des variations de propriétés physiques de solutions aqueuses d'amphiphiles en fonction de leur concentration.

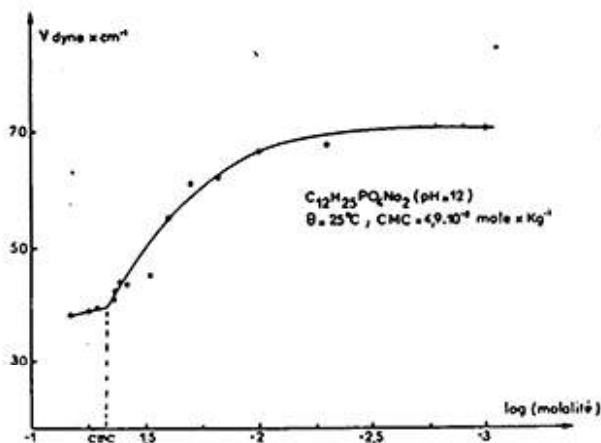


Fig. 3 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration.

2.4.4. Facteurs influençant la c.m.c.

Parmi les différents facteurs, l'agitation thermique et, pour les tensio-actifs ioniques, la répulsion électrique des têtes chargées s'opposent à la formation des micelles. La c.m.c. est donc influencée par la nature du tensio-actif, la température et la force ionique du milieu.

2.4.4.1. Nature du tensio-actif.

L'augmentation de la partie hydrophobe diminue fortement la c.m.c. En général, pour une série homologue de tensio-actifs, il existe une relation du type [5] :

$$\log c.m.c. = a + b n_c$$

a et b étant des constantes et n_c le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe.

La nature de la partie hydrophile a une moindre influence sur la c.m.c. [7]. Pour les tensio-actifs ioniques, la charge et la taille de l'ion associé jouent un rôle important.

2.4.4.2. Température.

La solubilité d'un tensio-actif ionique est très faible au-dessous d'une température appelée point de Krafft [8] mais, passée cette température, elle augmente considérablement de sorte que presque toutes les solutions eau-tensio-actif deviennent limpides [9]. Selon Shinoda et coll. [10], cette température particulière du diagramme de phase est le point de fusion du tensio-actif hydraté : celui-ci fond et se dissout dans l'eau sous forme de micelles.

La figure 4 représente le diagramme de phases d'un tensio-actif au voisinage du point de Krafft ainsi que les domaines de stabilité des différentes phases. L'examen de ce diagramme montre que c'est seulement au-dessus de la température de Krafft que le tensio-actif se micellise.

La position du point de Krafft est très sensible à la structure de la molécule de tensio-actif : la partie lipophile a une forte influence et la partie hydrophile également. Le contre-ion a une influence beaucoup moins importante. Au-delà du point de Krafft, la c.m.c. peut aussi bien augmenter que diminuer ou présenter un minimum.

La température de Krafft peut être mesurée : soit par une méthode spectrophotométrique [11], fondée sur la variation d'adsorption d'un rayonnement UV lors du passage d'une solution trouble à une solution limpide. La solution est chauffée progressivement ; à chaque instant, la densité optique (D.O.) et la température sont enregistrées. Quand la solution devient limpide, la D.O. varie brusquement et la température correspondant à cette variation est la

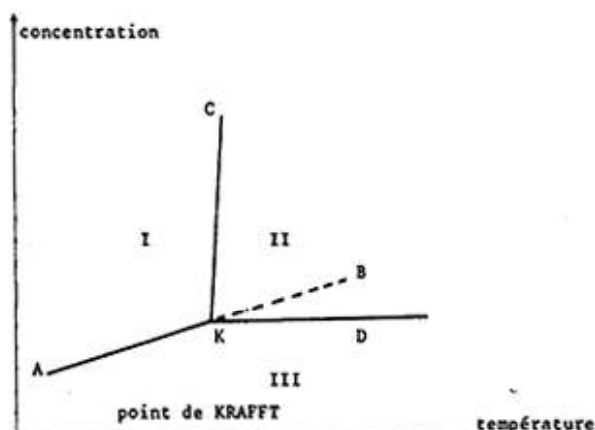


Fig. 4 : Diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau au voisinage de son point de Krafft.

Région I = tensioactif hydraté : solution + précipité

Région II = solution micellaire

Région III = solution de monomère

A-K-D = courbe de solubilité du monomère

K-D = courbe de c.m.c.

K-C = courbe quasi-verticale de fusion du composé hydraté.

température de Krafft ;

– soit par une méthode conductimétrique [6] (lorsque le tensio-actif est ionique) basée sur une variation brusque de la conductivité en fonction de la température ;

– soit par une méthode visuelle [12] qui consiste à observer visuellement la température d'apparition et de disparition d'un trouble dans une solution d'amphiphile.

● Cas des tensio-actifs non ioniques : dans ce cas, on ne peut pas définir une température de Krafft. Par contre, l'évolution en fonction de la température des systèmes non ioniques montre que lorsque la température augmente, les solutions deviennent turbides ; ce phénomène se traduit dans le binaire non-ionique/eau par une ligne de trouble qui décrit la solubilité en fonction de la température [13].

2.4.4.3. Force ionique.

La c.m.c. des tensio-actifs ioniques est fortement modifiée par l'addition d'électrolytes forts : elle est en général abaissée et obéira à la relation [14] :

$$\log c.m.c. = -a \log (c.m.c. + c) + b$$

a et b : constante dépendant du sel ajouté,

c : concentration du sel ajouté.

Ceci montre bien que la formation de micelle résulte d'un équilibre entre forces de répulsion des

têtes polaires et attraction hydrophobe des chaînes hydrophobes. L'addition d'un sel, en diminuant la répulsion électrique permet la formation de micelle à concentration plus basse.

2.4.4.4. Influence de la pureté du tensio-actif.

Si de très faibles quantités d'impuretés (traces) sont présentes dans le tensio-actif et si ces impuretés sont elles-mêmes tensio-actives, des incertitudes sont introduites dans les mesures de la c.m.c. La présence de ces impuretés souvent très difficiles à éliminer se traduit par une irrégularité dans la courbe de tension interfaciale. La figure 5 (tirée de la réf. 14) donne un exemple de l'influence de quelques traces d'impuretés.

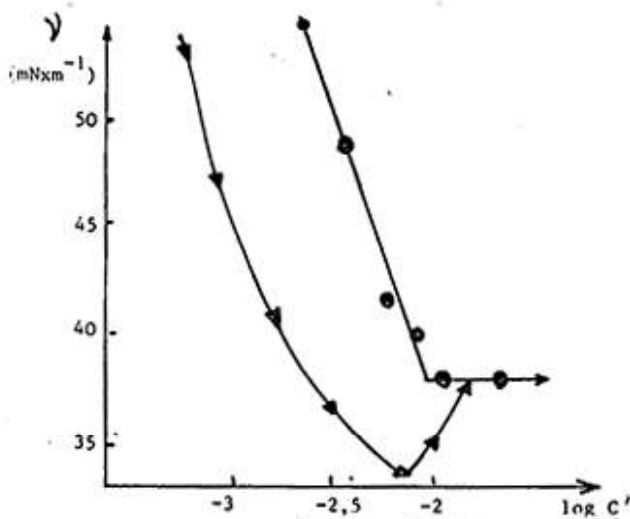


Fig. 5 : Tension superficielle du SDS à 25°C.

—●— : produit rigoureusement pur

—○— : produit contenant quelques traces d'impuretés.

2.4.4.5. Autres facteurs influençant la c.m.c.

En principe, un tensio-actif comprend une tête polaire ou partie hydrophile et une queue comprenant la chaîne hydrocarbonée ou partie hydrophobe. Mais certains auteurs ont montré que l'atome, assurant la liaison entre la tête polaire et la chaîne hydrocarbonée, peut aussi, dans certains cas, être compté comme appartenant à la partie hydrophobe qui serait alors plus longue et aurait pour conséquence la diminution de la c.m.c. C'est ainsi que dans le cas des sulfates et sulfonates de sodium ($R-O-SO_3Na$ et $R-SO_3Na$) de même longueur de chaîne hydrocarbonée, les premiers présentent des c.m.c. plus faibles [16-18] (tableau I).

Ceci a été interprété par le fait que l'oxygène de type « éther », reliant le groupement alkyl au phosphore, concourt à l'allongement de la chaîne hydrophobe d'un maillon ; le dodécylsulfate de sodium

c.m.c. (mole/l) réf. [16]	Produits		c.m.c. (mole/l) réf. [17, 18]
	Sulfates	Sulfonates	
$1,0 \cdot 10^{-1}$	$C_8H_{17}SO_4Na$	$C_8H_{17}SO_3Na$	$1,11 \cdot 10^{-1}$
$3,1 \cdot 10^{-2}$	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	$C_{10}H_{21}SO_3Na$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
$8 \cdot 10^{-3}$	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	$1 \cdot 10^{-2}$
réf. [10]	Phosphates	Phosphonates	réf. [10]
$1,26 \cdot 10^{-1}$	$C_8H_{17}PO_4Na_2$	$C_8H_{17}PO_3Na_2$	$2,25 \cdot 10^{-1}$
$2,8 \cdot 10^{-2}$	$C_{10}H_{21}PO_4Na_2$	$C_{10}H_{21}PO_3Na_2$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU I : Valeurs des c.m.c. de quelques alkyl sulfates et sulfonates et de quelques monoalkyl phosphates et phosphonates.

(SDS) présentant une c.m.c. ($8 \cdot 10^{-3}$ mole/l) voisine de celle prévue pour un amphiphile sulfonate dont la longueur de la chaîne hydrocarbonée serait de 13 atomes de carbone.

Cependant, ces résultats ne sont pas vérifiés dans la comparaison des c.m.c. des alkylphosphates et phosphonates disodiques en milieu salin [6] (tableau I). Cette différence de comportement peut être due aux répulsions qui existent entre les oxygènes de type « éther » appartenant aux monomères voisins, qui apparaissent à l'intérieur des micelles au phosphate ; ce qui favorise l'interpénétration du solvant et augmente, par-là même, la solubilité. Il serait alors plus prudent de considérer l'influence de la partie hydrophobe par le nombre de groupements carbonés qu'elle contient.

2.5. Taille et forme des micelles.

Une représentation classique de la micelle est la suivante : micelle directe (fig. 6) :

- Le cœur de la micelle est constitué par les parties hydrophobes du tensio-actif (diamètre 1-3 nm).
- La couche de Stern est constituée par les têtes polaires et les contre-ions associés ; elle est caractérisée par un très fort champ électrique ; épaisseur 0,1 nm (soit 1 Å).
- La couche de Gouy-Chapman est constituée par un volume de solution (quelques dizaines de nanomètres) perturbée électriquement par la micelle.

2.5.1. Forme et taille des micelles.

Les micelles sont des structures dynamiques : le temps de séjour d'une molécule de détergent à l'intérieur d'une micelle est de l'ordre de 10^{-5} s.

On suppose généralement que les micelles [19] sont plus ou moins sphériques et de taille uniforme

couche de Gouy-Chapman

couche de Stern

cœur

1 à 3 nm

0,1 à 0,6 nm

30 à 40 nm

Fig. 6 : Représentation schématique d'une micelle ionique

● molécule de tensioactif
X contre ion.

(quelques nm), surtout dans la gamme de concentrations proches de la c.m.c.

La population de micelles peuvent cependant aussi être polydisperses et les agrégats ne sont pas nécessairement sphériques : ils peuvent être sous forme de cylindres, disques, tubes, etc. [20] (fig. 7).

Ces agrégats non sphériques peuvent être obtenus, soit directement à basse concentration [20], soit à concentration élevée [21]. Dans ce cas, la forme des micelles, initialement sphérique, subit des modifications progressives pour aboutir à des structures lamellaires, cylindriques, etc.

Notons, par ailleurs, que les détergents ioniques forment des micelles plus petites (nombre d'agrégation de 10 à 100) que celles constituées à partir de détergents non ionique (nombre d'agrégation 1000).

2.5.2. Autres types d'agrégats : association par empilement (Stacking).

Certains amphiphiles sont constitués par des cycles aromatiques ou hétéroatomiques qui sont rigides. Beaucoup de colorants, des purines et des pyrimidines... sont dans ce cas. Ces molécules peuvent posséder une ou plusieurs chaînes flexibles fixées au cycle, avec ou sans groupe polaire. Si l'importance de ces chaînes est faible par rapport au cycle, l'agrégation est contrôlée par la partie plane de la molécule. Ces molécules qui ne possèdent pas de partie polaire

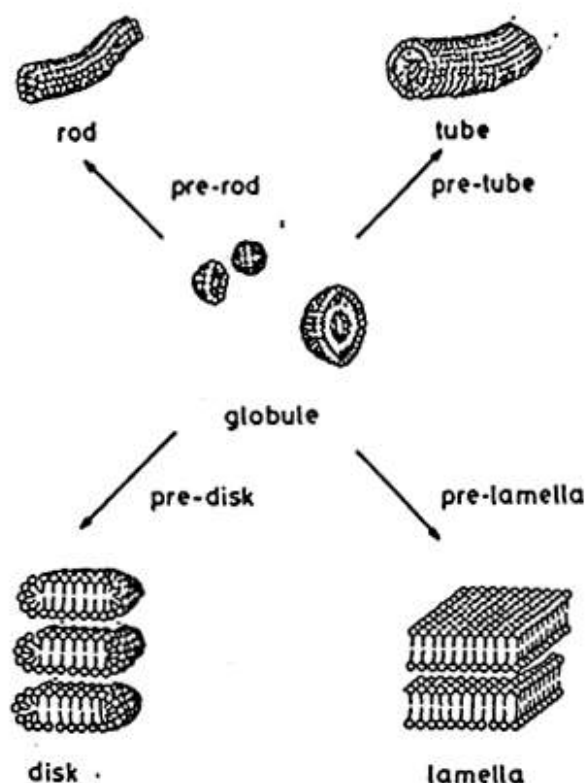


Fig. 7 : Différents types d'agrégats micellaires.

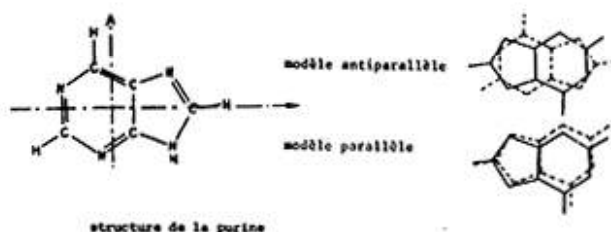


Fig. 8 : Modèle d'empilement (Stacking) à partir de la purine.

ou non polaire bien distinctes peuvent alors former des empilements (Fig. 8).

2.6. Associations prémicellaires.

Il est généralement admis que le processus de micellisation ne commence pas spontanément à la c.m.c. [22]. Certains travaux apportent la preuve d'associations prémicellaires. Citons en particulier les travaux de Gunnarsson & al. [23] qui montrent qu'à la c.m.c. il existe déjà un pourcentage de tensio-actifs non négligeable engagé dans des micelles (environ 2 %). De même, Mikolov et coll. [24] ont détecté, par mesure de tension superficielle dans des solutions de dodécylsulfate de sodium, la présence de pré-micelles pour des concentrations sensiblement deux fois plus faibles que la c.m.c. (fig. 9).

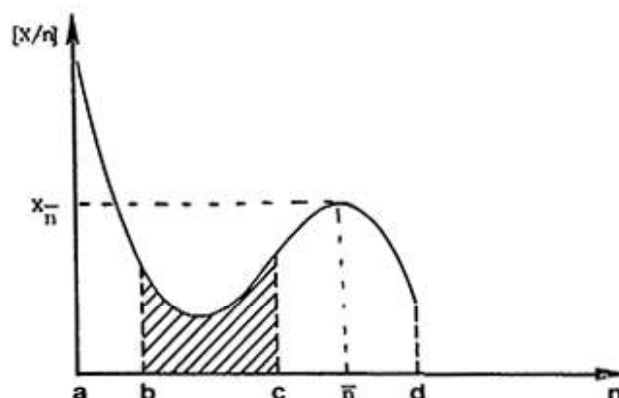


Fig. 9 : Loi de distribution schématique des micelles. La zone a-b correspond aux oligomères (agrégats de très faible taille) ; la zone c-d correspond aux micelles ; b-c est une zone "tampon".

n = nombre d'association

X_n = concentration en agrégats de taille n

$\bar{n}$ = taille optimale des micelles

X_n = concentration en micelles de taille n la plus probable.

3. Solutions de tensio-actifs dans les solvants apolaires.

L'agrégation de molécules pour donner lieu à des micelles, a été aussi observée dans des solvants apolaires. Dans ce cas, contrairement aux solutions aqueuses, on obtient des micelles dites « inverses » (fig. 10). Dans ces micelles, « le cœur » est constitué par les têtes polaires, tandis que les chaînes hydrocarbonées hydrophobes, sont en contact avec le solvant apolaire.

L'association micellaire d'amphiphiles en milieu organique apolaire est un sujet très discuté. La divergence des résultats obtenus et les différentes interprétations données à ce type d'associations montrent la complexité du phénomène [25-28]. On doit cependant retenir qu'à la différence des micelles directes (processus associatif) la formation des micelles inverses se produit progressivement à partir des associations de taille plus faible. De plus, la présence de traces d'eau modifie la structure des agrégats.

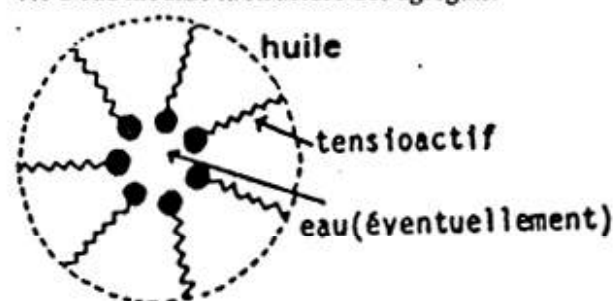


Fig. 10 : Représentation schématique d'une micelle inverse avec un faible nombre de monomères.

3.1. Solutions de tensio-actifs dans des solvants polaires structurés, non aqueux.

Il est possible d'obtenir des micelles « directes » dans des solvants autres que l'eau : la formamide, la N-méthylacétamide, l'hydrazine, l'éthylène glycol, etc. [29-32]. Ces solvants sont suffisamment polaires et structurés, pour permettre l'agrégation moléculaire d'amphiphiles.

D'autres résultats [33-36] ont montré que la formamide, solvant très structuré, peut jouer le rôle de substitut de l'eau dans les phénomènes d'auto-association (micellisation, formation de micro-émulsion).

La présence de micelles dans la formamide est due d'abord à sa constante diélectrique élevée ce qui apparaît comme premier critère essentiel pour la formation de micelles ioniques directes ; ainsi, la dissociation de l'électrolyte est complète en solution diluée. Ensuite, la formamide peut promouvoir la formation de fortes liaisons hydrogène ; la micelle ainsi formée est stabilisée dans un tel milieu.

4. Thermodynamique de la micellisation en phase aqueuse.

Deux approches de la micellisation ont été proposées.

Le premier modèle considère que la formation de micelles dans la solution entraîne l'apparition d'une deuxième phase. L'équilibre amphiphiles libres-amphiphiles dans les micelles est alors traité à l'aide des relations thermodynamiques traduisant l'équilibre entre les deux phases pour une température, une pression et une concentration données.

Le deuxième modèle est basé sur l'hypothèse suivant laquelle dans le milieu considéré, une micelle est en équilibre avec les molécules de tensio-actifs libres. Ce modèle permet une approche plus complète des interactions micelles-solvant et éventuellement micelles-micelles. Cet équilibre est traité à l'aide de la loi d'action de masse relative aux équilibres en solution.

4.1. Modèle de la pseudo-phase [37].

À l'équilibre, le potentiel chimique du tensio-actif en solution aqueuse μ_{aq} est égal au potentiel chimique du tensio-actif dans la phase micellaire μ_{mic} .

$$\mu_{aq} = \mu_{aq}^{\circ} + RT \ln a_{aq}$$

a_{aq} : activité de l'amphiphile dans l'eau.

$$a_{aq} = \gamma_{aq} \cdot N_{aq}$$

γ_{aq} : coefficient d'activité traduisant l'écart à l'activité.

N_{aq} : fraction molaire du tensio-actif dans la phase aqueuse.

$$\mu_{mic} = \mu_{mic}^{\circ} + RT \ln a_{mic}$$

a_{mic} : activité de l'amphiphile dans la micelle.

$$a_{mic} = \gamma_{mic} \cdot N_{mic}$$

γ_{mic} : coefficient d'activité.

N_{mic} : fraction molaire du tensio-actif dans la phase micellaire.

Comme on ne connaît pas l'activité d'un amphiphile dans une micelle, il faut supposer, soit que la phase micellaire est une phase idéale, soit qu'elle se comporte comme un corps pur, ce qui revient en fait à considérer que le coefficient d'activité de l'amphiphile dans la micelle est égal à l'unité. Le potentiel chimique de l'amphiphile dans la micelle se réduit à :

$$\mu_{mic} = \mu_{mic}^{\circ}$$

d'où

$$\mu_{mic} - \mu_{aq}^{\circ} = RT \ln \gamma_{aq} + RT \ln N_{aq}$$

ou encore en utilisant les concentrations molaires des différentes espèces :

$$(\mu_{mic}^{\circ})' - (\mu_{aq}^{\circ})' = RT \ln \gamma_{aq} + RT \ln C_{aq}$$

En dessous de la c.m.c., l'équilibre fait intervenir des monomères et des agrégats de faible taille. La concentration micellaire critique correspond alors à la concentration à laquelle le système solution aqueuse phase micellaire est en équilibre.

Comme en général les concentrations en tensio-actif sont faibles, le terme $RT \ln \gamma_{aq}$ qui traduit l'écart à l'idéalité dû aux interactions soluté-soluté peut en première approximation, être considéré comme nul

$$(\mu_{mic}^{\circ})' - (\mu_{aq}^{\circ})' = RT \ln c.m.c.$$

Cette différence entre les potentiels chimiques est encore égale à la variation d'enthalpie libre standard quand le tensio-actif passe de la phase aqueuse où il se trouve sous forme de monomère à la phase micellaire où il est associé :

$$\Delta G_T^{\circ} = RT \ln c.m.c.$$

Ce modèle, s'il permet de donner une définition simple de la concentration micellaire critique, ne tient pas compte en toute rigueur de la réalité physique des solutions micellaires. En effet, en pseudo-phase, on a deux types de structures à l'échelle moléculaire dans le milieu :

- i) une structure de solution classique solvant/tensio-actifs,
 ii) une structure micellaire totalement différente et dans ces deux structures à l'équilibre, le potentiel chimique du tensio-actif a la même valeur comme si on avait deux phases distinctes.

D'autre part, du fait de l'homogénéité du milieu, les interactions micelles-solvant, à l'image des interactions tensio-actifs-solvant doivent être prises en compte.

4.2. Modèle de la loi d'action de masse [19].

L'équilibre : monomères (tensio-actifs) $\rightleftharpoons$ micelle peut être traité de deux façons en apparence différentes.

On peut par exemple considérer que la taille des micelles, c'est-à-dire le nombre de molécules de tensio-actif par micelle, est régie par une loi de distribution gaussienne centrée sur une valeur moyenne $\bar{n}$ donnant une concentration en micelle maximale :

$$\bar{n} T \rightleftharpoons N_n$$

T = molécule de tensio-actif libre

$\bar{n}$ = nombre moyen de molécules de tensio-actif dans une micelle.

$$K_n = \frac{[N_n]}{[T]^{\bar{n}}}$$

N_n = micelle de taille moyenne $\bar{n}$.

K_n = constante d'équilibre relative à la micelle de taille moyenne.

On peut également admettre que la micellisation est l'ensemble des associations possibles de $n = 2$ à l'infini :

$$n T \rightleftharpoons M_n \text{ pour } n = 2, 3, \dots, \infty$$

$$K_n = \frac{[M_n]}{[T]^n}$$

Ce mode de traitement ne fait pas apparaître clairement la notion de concentration micellaire critique. Le passage de la solution de monomères à la solution micellaire n'est pas caractérisé par un seul point singulier mais, théoriquement, par n concentrations critiques Tanford [17] recommande l'utilisation du rapport critique :

$$p_{\text{crit}} = \frac{X_{\text{mic}}}{X_{\text{tot}}} \quad X_{\text{mic}} = \sum_{n=2}^{\infty} X_n$$

$$X_{\text{tot}} = \sum_{n=1}^{\infty} X_n; \quad X_n = X_1 + X_{\text{mic}}$$

où X_n représente la fraction molaire des agrégats de taille n , X_{mic} la concentration en amphiphile passée sous forme micellaire et X_{tot} la concentration totale en monomère et en agrégats dans la solution. Dans le cas où l'on considère que les micelles ont une taille moyenne $\bar{n}$ on peut facilement expliciter l'enthalpie libre standard de micellisation ΔG° à partir de la constante d'équilibre définie par la loi d'action de masse :

on a :

$$\bar{n} T \rightleftharpoons M_{\bar{n}} \quad K_{\bar{n}} = \frac{[M_{\bar{n}}]}{[T]^{\bar{n}}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\bar{n}}$$

Si $\gamma_{M_{\bar{n}}}$ et γ_T sont les coefficients d'activité respectifs des micelles de taille moyenne et du tensio-actif libre, X_1 et X_{mic} les concentrations molaires en forme libre et en tensio-actif présent sous forme micellaire l'expression de ΔG° est alors la suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \gamma_{M_{\bar{n}}} - RT \ln \frac{X_{\text{mic}}}{\bar{n}} + \bar{n} RT \ln \gamma_T + \bar{n} RT \ln X_1$$

où le rapport $X_{\text{mic}}/\bar{n}$ représente la concentration moyenne en micelles. Pour des concentrations faibles de tensio-actif en phase aqueuse, ce qui est généralement le cas, le terme $RT \ln \gamma_T$ peut être négligé en première approximation.

Le terme $RT \ln \gamma_{M_{\bar{n}}}$ qui traduit l'écart à l'idéalité des micelles en solution aqueuse peut selon les cas être négligé, ce qui revient à admettre, en particulier, que les interactions entre micelles sont négligeables aux faibles concentrations. Pour des solutions micellaires idéales, hypothèse très souvent admise, l'expression de ΔG° devient alors :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{X_{\text{mic}}}{\bar{n}} + \bar{n} + \bar{n} RT \ln X_1$$

ou encore :

$$(\Delta G^\circ)' = -\frac{RT}{\bar{n}} \ln X_{\text{mic}} + RT \ln X_1 + \frac{RT}{\bar{n}} \ln \bar{n}$$

$$(\Delta G^\circ)'' = -\frac{RT}{\bar{n}} \ln X_{\text{mic}} + RT \ln X_1$$

À l'équilibre, la concentration en monomère est égale à la concentration micellaire critique et l'expression de l'enthalpie libre peut s'écrire :

$$(\Delta G^\circ)'' = -\frac{RT}{\bar{n}} \ln X_{\text{mic}} + RT \ln c.m.c.$$

Ce modèle soulève principalement deux réserves :

- a) Dans le cas où le tensio-actif est ionique, l'équilibre entre les monomères en solution aqueuse et les agglomérats est plus complexe, car il faut tenir compte, dans l'expression de la constante d'équilibre, de la présence des contre-ions. Ces derniers sont en effet repartis dans la couche de Stern et dans la double couche diffuse de Gouy-Chapman de telle sorte qu'ils n'équilibrent pas les charges portées par la micelle, celle-ci est alors considérée comme un agrégat chargé.
- b) Il faudrait, en toute rigueur, utiliser les activités plutôt que les concentrations.

5. Intérêt et application des micelles.

Les interactions responsables de la stabilité des micelles sont du même type que celles qui stabilisent les membranes biologiques de la structure tertiaire des protéines.

Les micelles sont donc utilisées comme « système modèle » pour étudier divers processus biologiques comme la photosynthèse, la vision [38] et les interactions lipides protéines [39, 40], etc.

L'une des propriétés les plus utilisées est leur capacité à solubiliser des produits hydrophobes, en modifiant ainsi leur propriétés physiques et chimiques. Les micelles sont donc utilisées comme vecteurs de médicaments insolubles [41] ainsi qu'en catalyse en synthèse organique [42].

Les micro-émulsions constituent un cas limite de solutions micellaires définies souvent comme des gouttelettes d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau stabilisées par un film interfacial constitué d'un ou plusieurs tensio-actifs. Elles sont largement utilisées dans l'industrie, comme par exemple dans la récupération assistée du pétrole.

Actuellement, la recherche sur ces milieux [20, 43] est orientée pour :

- étudier la catalyse micellaire qui met à profit les pK des produits dissous, leur localisation aux interfaces, leurs potentiels rédox ;
- agir sur l'agrégat à obtenir telle que sa forme (vésicule, double couche...) favorise la synthèse du produit à obtenir. Mais, pour obtenir une forme convenable, il est nécessaire de bien connaître les paramètres qui la régissent [20].

soumis en septembre 1986

accepté en mai 1987

RÉFÉRENCES

1. Ed. Galenca, F. Puisieux, M. Sciller : Technique et documentation Lavoisier), *Agent de surface et émulsions*, 1983, 5.
2. B.O. Person, T. Drakenberg et B. Lindman : *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 3011 et références citées.
3. I.D. Shaw : *Introduction to Colloid and surface chemistry*. 1980, Butterworths, London.
4. C. Tanford : *The hydrophobic effect. Formation of micelles and Biological membranes*. N.Y., Wiley, 1973.
5. J.N. Israelachvili, D.J. Mitchel, B.W. Ninham : *J. Chem. Soc. Far. Trans. II*, 1976, **72**, 1525.
6. Y. Derbali : Thèse de Doctorat d'État ès-Sciences, n° 1185, 1985, UPS, Toulouse.
7. K. Shinoda : *Principles of solution and solubility*. Dekker, N.Y., 1978, 173.
8. F. Krafft, H. Wiglow : *Ber.*, 1895, **28**, 2566.
9. R.C. Murray, G.S. Hartley : *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 183.
10. K. Shinoda, T. Nakagaya, B. Tamamushi et T. Isemura : *Colloidal surfactant*, Academic press, N.Y., 1963.
11. F. Tokiwa et M. Mutsumoto : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1975, **48**, 1645.
12. P. Dupin : Thèse de Doctorat d'État ès-Sciences, n° 993, 1981, UPS, Toulouse.
13. G. Haouache : Thèse de 3^e cycle, Montpellier, 1984.
14. A. Berthod : *J. Chim. Phys.*, 1983, **5**, 8.
15. M.J. Rosen : *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **79**, (2), 587.
16. J. Desnoyers, G. Garon, R. Delisi, D. Roberts, A. Roux et G. Perron : *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 1397.
17. J. Rassing, P.J. Sams et E. Wynson : *J. Chem. Soc.*, 1974, **2**, 1247.
18. H.V. Tartar : *J. Coll. Sci.*, 1959, **14**, 115.
19. L.R. Fisher & D.G. Oakenfull : *Chem. Soc. Rev.*, 1977, **6**, 25.
20. T. Junitake, Y. Okamata, M. Shimomura, S.I. Yasumani & K. Takarabe : *J.A.C.S.*, 1981, **103**, 5401.
21. Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Libert et M.C. Holmes : *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 3991.
22. C. Tanford : *Micellization, solubilisation and micro-emulsion*. K.L. Mittal, Plenum Press, N.Y., 1977, 119.
23. G. Gunnarsson, B. Jonsson, H. Wennerström : *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 3114.
24. A. Nokolov, G. Martynov, D. Exerowa : *J. Colloid. Inter. Sci.*, 1981, **81**, 116.
25. A.S. Keries : *Réf.* (18), p. 445.
26. H. Kristenson, S.E. Friberg & D.W. Larsen : *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 3633.
27. C.J. O'Connor & T.D. Lomax : *Tetrahedron Letters*, 1985, **24**, (28), 2917.
28. E. Ruckenstein & R. Nagarajan : *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1349.
29. H.N. Singh, S.M. Saleem, R.P. Singh & K.S. Birdi : *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 2191.
30. A. Ray : *Nature*, 1971, **231**, 313.
31. R. Copal & J.R. Singh : *J. Indian Chem. Soc.*, 1972, **49**, (7), 668.
32. A. Ray : *J. of Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, (23), 6511.
33. B. Escoula, N. Hajjaji, I. Rico & A. Lattes : *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1984, 1233.
34. I. Rico, A. Lattes : *N.J. Chim.*, 1984, **8**, 429.
35. I. Rico, A. Lattes : *J. Coll. Int. Sci.*, 1984, **102**, 285.
36. N. Hajjaji : Thèse de 3^e Cycle, n° 3210, 1985, UPS Toulouse.
37. G. Douheret & A. Viallard : *J. Chim. Phys.*, 1981, **78**, 85.

38. S.C. Wallace & J.K. Thomas : *Radiation Res.*, 1973, **54**, 49.
39. V.G. Cooper, S. Yedgar et Y. Barnhdt : *Biochim. Biophys. Acta*, 1974, **363**, 86.
40. C. Tanford : *Adv. Protein Chem.*, 1968, **23**, 121.
41. P.H. Elworthy, A.T. Florence & C.B. MacFarlane : *Solubilization by surface active agents*. Chapman and Hall, London, 1968.
42. E. Cordes : *Reactions Kinetics in micelles*. Plenum Press, N.Y., 1973.
43. Fendler : *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, (10), 872.

© Société Chimique de Tunisie

Conception graphique et photocomposition : Le SCRIBE

Impression : l'Office Topographique