

163. Propriétés de polymères en solution VIII¹⁾.

Formation de micelles dans les solutions de substances à molécules caténiformes

par Kurt H. Meyer et A. van der Wyk.

(6. IX. 37.)

Lorsqu'un hydrocarbure (saturé) normal se trouve en solution dans l'hexane p. e., il est indifférent que les voisins d'un groupe CH_2 d'une molécule dissoute fassent partie d'une autre molécule dissoute, ou bien d'une molécule du solvant. Les molécules dissoutes n'ont donc aucune tendance à s'entourer de leurs pareilles plutôt que des molécules du solvant ou inversement; il n'y aura ni association ni solvation.

La situation est très différente, si nous considérons un autre cas extrême: la solution du même hydrocarbure dans l'eau.

D'après les chiffres de *Harkins*²⁾ la tension superficielle à 20° de l'eau est de 72,8 dynes/cm, celle de l'hexane 18,4, et celle de l'interface hexane-eau 50,9. Pour séparer, au sein du liquide, deux couches de leur distance de contact à l'infini nous devons donc dépenser pour l'eau 72,8 et pour l'hexane 18,4 ergs/cm². La disparition de deux surfaces égales d'eau et d'hexane et l'apparition à leur place d'une interface eau/hexane correspond à une dépense de travail de $72,8 + 18,4 - 50,9 = 40,3$ ergs/cm²; c'est donc le travail qu'il faut fournir pour séparer 1 cm² de l'interface en deux surfaces libres.

Ces chiffres correspondent aux attractions qu'exercent les molécules dans la surface. La place occupée par une molécule d'eau est probablement du même ordre de grandeur que celle d'un groupe CH_2 . Les énergies libres d'attraction, données ci-dessus par cm², seront donc environ dans les mêmes rapports si l'on pouvait les indiquer rapportées à la molécule d'eau ou au groupe CH_2 .

Les molécules d'eau s'attirent donc d'une manière très énergique. Entre les molécules d'eau et les groupes CH_2 , l'attraction est moins forte, tandis que les groupes CH_2 subissent une attraction mutuelle relativement faible. Dans la solution, les molécules d'eau ont donc une forte tendance à s'entourer de leurs pareilles, et obligent ainsi les CH_2 à se grouper ensemble.

En effet un groupe CH_2 d'une chaîne paraffinique dispersée dans l'eau, est entourée latéralement de molécules du solvant. Si

¹⁾ VII, *Helv.* **20**, 1313 (1937).

²⁾ *Harkins et Cheng*, *Am. Soc.* **43**, 35 (1921).

ce groupe s'associe à un CH_2 d'une autre molécule de paraffine, un certain nombre de molécules H_2O doivent d'abord être écartées des deux CH_2 . L'énergie ε_1 absorbée dans cette première phase, a une valeur moyenne. Ensuite les H_2O libérés peuvent s'entourer complètement de molécules semblables, phénomène accompagné d'une diminution d'énergie potentielle ε_2 importante; en même temps, les groupes CH_2 , en s'associant perdent encore une quantité relativement faible d'énergie potentielle ε_3 . La variation de l'énergie potentielle pour l'association dans son ensemble vaut donc

$$\Delta\varepsilon = +\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3$$

Comme des trois termes du second membre, ε_2 est le plus grand, on peut dire que l'association des molécules dissoutes est une conséquence en premier lieu de l'attraction mutuelle des molécules du solvant¹⁾.

La faible solubilité dans l'eau des paraffines résulte donc, d'après ce qui précède, surtout de l'attraction mutuelle des molécules d'eau. On peut augmenter cette solubilité en ajoutant à l'eau d'autres substances — cas qui sera traité une autre fois — ou bien en introduisant dans la molécule paraffinique un groupe ionogène, tel que COOM ($\text{M} =$ métal alcalin), $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ou SO_3H . Des paraffines ainsi substituées (savons ou acides sulfoniques) se dispersent beaucoup plus facilement dans l'eau; mais l'attraction mutuelle des molécules du solvant n'a pas été changée. Au sein de la solution, les chaînes paraffiniques des molécules de savon — ou d'acides alylsulfoniques ont donc conservées la tendance à l'association.

Nous devons en effet envisager cette propriété comme localisée dans certains groupes ou atomes de la molécule²⁾. Les recherches récentes de *Scheibe*³⁾ apportent une confirmation particulièrement nette de la notion de localisation des forces d'attraction.

La tendance à l'association des molécules de savon est entravée:

I) par l'attraction que subissent les groupes ionisés de la part des dipôles du solvant, et II) par l'agitation thermique.

Il peut donc se former dans la solution des paquets de molécules (que nous appellerons micelles). Les chaînes moléculaires se disposent dans ces micelles les unes à côté des autres.

Lorsqu'on essaie de se faire une image de l'arrangement qui peut résulter de ces différents effets quand il y a équilibre, on arrive presque inévitablement à un genre de disposition que la figure 1 représente schématiquement. En effet, avec un tel groupement, les différentes tendances d'attraction peuvent être satisfaites simultanément. Lorsque l'association continue à s'accroître, cette structure

¹⁾ *Hartley*, "Aqueous solutions of paraffin salts" Paris, *Herrmann & Cie*, 1936.

²⁾ Cf. *Briegleb*, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“ Stuttgart, *F. Enke*, 1937; p. 37.

³⁾ *Scheibe*, *Naturwiss.* **25**, 474 (1937).

filiforme s'organisera progressivement en un cristallite qui finalement aura une structure analogue à celle des cristaux de savon¹⁾.

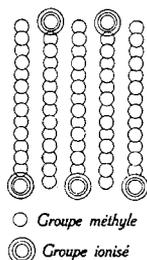
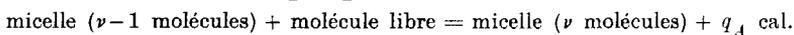


Fig. 1.

Voyons maintenant, si ce point de vue permet de se rendre compte des propriétés des solutions de savons ou de corps analogues.

Si le modèle correspond à la réalité, la formation de la micelle à ν molécules à partir de molécules paraffiniques libres, doit être accompagnée d'une diminution de l'énergie potentielle. L'association est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur: une élévation de la température doit donc entraver la formation de la micelle. Cette réaction exothermique peut s'écrire:



Appliquons à cette réaction la loi d'action des masses

$$\frac{[\text{micelles } (\nu \text{ molécules})]}{[\text{molécules libres}] [\text{micelles } (\nu - 1 \text{ molécules})]} = K_\nu \dots (1)$$

Alors l'équation bien connue de l'énergie libre devient, pour une solution diluée:

$$-\Delta F^\circ = RT \ln K_\nu \dots (2)$$

Nous n'avons aucune raison de supposer que la diminution d'énergie potentielle (c'est-à-dire la chaleur dégagée $-\Delta H_\nu = q_A$) est différente si la même molécule libre se fixe, à température constante, sur une micelle à $(\nu - 1)$ molécules ou sur une micelle à ν molécules. Cela revient à dire que nous devons supposer ΔH_ν indépendant de ν ce que nous pouvons exprimer par:

$$\Delta H_\nu = \Delta H \approx \Delta H^{\circ 2)} \dots (2a)$$

De même, il paraît évident que la diminution du nombre de degrés de liberté de la molécule libre change de la même manière lorsque cette molécule est attachée à une micelle à $(\nu - 1)$ ou à ν molécules. En vertu de l'équivalence statistique de l'entropie, cela revient à affirmer que ΔS_ν est indépendant de ν :

$$\Delta S_\nu = \Delta S^0 \dots (2b)$$

¹⁾ Cf. Thiessen et Spychalski, Z. physikal. Ch. [A] 156, 435 (1935); Thiessen, Naturwiss. 24, 763 (1936); Hess et Gundermann, B. 70, 1800 (1937).

²⁾ Lewis et Randall, Thermodynamik, éd. allemande, p. 254.

D'après la définition de l'énergie libre

$$F = H - TS$$

les deux relations (2a) et (2b) précédentes conduisent à :

$$\Delta F_\nu = \Delta F^0$$

Dans l'équation (2), le premier membre est donc indépendant de ν , le second doit l'être aussi :

$$K_\nu = K$$

Il est possible que les relations (2a) et (2b) ne soient plus exactes lorsque ν est inférieur à quelques unités: les ΔH_ν et ΔS_ν des réactions de formation des micelles à $\nu = 2$ et $\nu = 3$ molécules diffèrent légèrement et donc aussi ΔF_ν^0 et K_ν . Cependant, une grande partie de la chaleur dégagée provient de l'énergie potentielle des molécules du solvant; la variation de ΔH_ν avec ν est donc limitée. Il est probable, d'autre part, que les deux grandeurs ΔH_ν et ΔS_ν varient dans le même sens, de sorte que l'erreur commise sur ΔF_ν reste petite. Pour une première approximation nous négligerons ces écarts, qui n'affectent pas l'allure générale du phénomène.

Notre manière de voir représente, en quelque sorte, l'antithèse de la théorie actuellement admise¹⁾ d'après laquelle la formation de micelles à 30 ou à 50 molécules serait beaucoup plus fréquente que la formation de micelles contenant un autre nombre de molécules. Nous ne trouvons à cette hypothèse aucune base plausible: le fait qu'à l'aide de cette supposition, il est possible d'obtenir des résultats qui concordent assez bien avec l'expérience²⁾, semble devoir être considéré comme purement fortuit.

D'après ce qui précède nous devons nous attendre à trouver dans la solution, à côté de molécules libres, des molécules doubles, triples, . . . auxquelles nous donnons également le nom de micelles.

Désignons par n_ν le nombre de micelles, constituées par ν chaînes moléculaires. Nous aurons alors, en écrivant l'éq. (1) pour une série d'équilibres :

$$\dots \frac{n_{\nu+2}}{n_1 \cdot n_{\nu+1}} = \frac{n_{\nu+1}}{n_1 \cdot n_\nu} = \frac{n_\nu}{n_1 \cdot n_{\nu-1}} = \frac{n_{\nu-1}}{n_1 \cdot n_{\nu-2}} = \dots = \frac{n_3}{n_1 \cdot n_2} = \frac{n_2}{n_1^2} = K \quad (3a)$$

d'où, évidemment :

$$\left. \begin{aligned} n_2 &= n_1^2 K \\ n_3 &= n_1 n_2 K = n_1^3 K^2 \\ &\vdots \\ n_\nu &= n_1^\nu K^{\nu-1} \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (3b)$$

Le nombre total des micelles S_n est alors donné par :

$$S_n = \sum_{\nu=1}^{\infty} n_1^\nu K^{\nu-1} = \frac{n_1}{1 - n_1 K} \dots \dots \dots (4a)$$

avec la condition

$$n_1 \cdot K < 1$$

¹⁾ V. à ce sujet: Hartley, "Aqueous solutions of paraffin salts" Paris, Hermann & Cie. (1936) p. 54.

²⁾ Hartley, Collie et Samis, Faraday 32, 195 (1936).

³⁾ L'ensemble (3b) définit tous les équilibres: on en déduit aisément que $n_\nu \cdot (n_\mu \cdot n_{\nu-\mu}) = K$.

Soit w la masse de la molécule libre ; alors la masse de la micelle ν est égale à $\nu \cdot w$. La masse totale de toutes les micelles devient alors

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \nu w n_{\nu} = W$$

Si nous considérons un volume de 1 l. et si nous voulons exprimer les concentrations par rapport au poids moléculaire de la molécule libre, il suffit de diviser l'expression précédente par w . Nous obtenons ainsi pour la concentration molaire totale S_m ¹⁾:

$$S_m = \frac{W}{w} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu n_{\nu} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu n_1^{\nu} K^{\nu-1} = \frac{n_1}{(1-n_1 K)^2} \text{ (mol/l.)} \quad \dots (4b)$$

A l'aide de cette expression, il est facile de calculer la répartition des molécules entre les micelles de grandeurs différentes. La solution de (4b) par rapport à n_1 (la concentration molaire des molécules libres) s'écrit

$$n_1 = \frac{1}{K} \frac{2 K S_m + 1 - \sqrt{4 K S_m + 1}}{2 K S_m} \quad \dots \dots \dots (4c)$$

D'autre part, en désignant par m_{ν} la concentration des micelles à ν molécules, nous avons évidemment:

$$m_{\nu} = \nu \cdot n_{\nu} = \nu n_1^{\nu} K^{\nu-1} \quad \dots \dots \dots (5)$$

Les figures 2 et 3 montrent les concentrations m_{ν} des différentes micelles en fonction de ν pour une concentration totale $S_m = 0,5$ (mol/l.), qui résultent de l'application des équations (4) et (5), avec différentes valeurs de K .

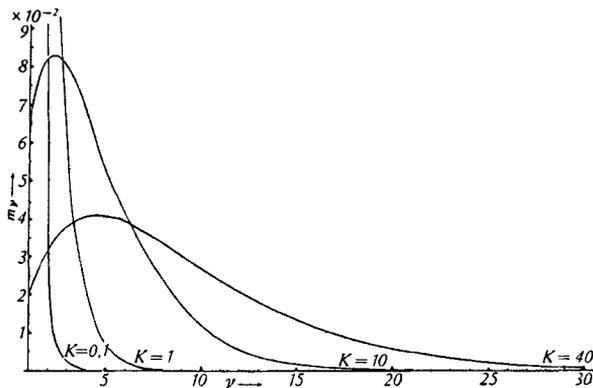


Fig. 2.

¹⁾ $S_m = 1$ veut donc dire : un litre de solution contient w gr. = 1 mol de la substance non-associée.

Lorsque le produit $Kn_1 > 0,61$ les courbes possèdent un maximum. Ce maximum se déplace avec des valeurs croissantes de K (et aussi de S_m si $K = \text{const.}$) dans la direction des ν plus grands.

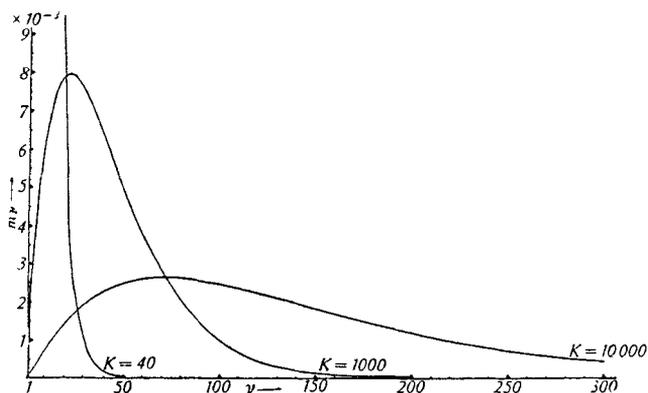


Fig. 3.

La concentration m_ν des micelles à ν molécules à concentration totale S_m constante pour différentes valeurs de K .

La position du maximum, c'est-à-dire le nombre de molécules ν' des micelles dont la concentration $m_{\nu'}$ est plus grande que de n'importe quel autre espèce des micelles présents s'obtient en différentiant l'équation (5)

$$\left(\frac{\partial m_\nu}{\partial \nu}\right)_{K, S_m} = n_1^\nu \cdot K^{\nu-1} (1 + \nu \ln n_1 K)$$

d'où

$$\nu' = -1 / \ln K n_1 \dots \dots \dots (6)$$

La concentration $m_{\nu'}$, rapportée à la masse de la molécule libre, des micelles ayant le degré d'association ν' s'obtient par la substitution de (6) dans (5):

$$m_{\nu'} = \nu' : e K = n_1 e^{\frac{1}{\nu'} - 1} = \left[e K \ln \frac{1}{K n_1} \right]^{-1} \dots \dots \dots (7)$$

Le maximum n'a de sens physique que si $\nu' \geq 2$ c'est-à-dire $\ln K n_1 \leq -\frac{1}{2}$; dans le cas contraire, les molécules libres sont l'espèce dominante.

On voit également qu'avec l'accroissement de l'association le maximum devient moins prononcé (comparez les courbes pour $K = 10$ et $K = 40$ ou bien $K = 1000$ et $K = 10000$); le mélange devient moins homogène en ce sens que l'importance en poids d'une espèce particulière diminue.

Ce fait nous incite à beaucoup de prudence dans l'interprétation de phénomènes telles que la conductibilité ou la viscosité.

Remarquons que les courbes de distribution (fig. 2, 3) ressemblent à celles obtenues par Flory¹⁾ pour des réactions de polymérisation irréversibles; en effet le calcul présente formellement des analogies.

¹⁾ Flory, cf. Carothers, Faraday **32**, 48 (1936).

Nous ne disposons pas de données expérimentales qui permettent de vérifier ces courbes. Par contre nous pouvons prévoir l'effet « osmotique » d'un pareil mélange. La moyenne « osmotique » des poids moléculaires Z peut se calculer de la façon suivante : en prenant comme unité, le poids moléculaire de la molécule libre, le poids moléculaire de micelles à ν molécules est égal à ν . La concentration de ces micelles étant n_ν , le poids moléculaire moyen devient :

$$Z = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu \cdot n_\nu : \sum_{\nu=1}^{\infty} n_\nu = S_m : S_n = \frac{1}{1 - n_1 K} \dots \dots \dots (8)$$

Remarquons que la valeur de Z coïncide pratiquement avec celle de ν' pour des associations élevées ($K \cdot n_1 < 0,9$). Le poids moléculaire, trouvé par une méthode « osmotique » (abaissement du point de fusion par exemple) indique donc à la fois la moyenne et le poids moléculaire de la fraction la plus importante en poids. Les tableaux suivants donnent une idée de ces valeurs.

Tableau I.

Poids moléculaire moyen Z pour différentes valeurs de la concentration totale S_m (mol/l.) et de la constante d'association K , le P.M. de la molécule libre étant = 1.

K	$S_m = 0,01$	$S_m = 0,1$	$S_m = 0,5$	$S_m = 1,0$	q_A
0,1	1,001	1,01	1,047	1,09	4250
1,0	1,01	1,09	1,265	1,62	5650
10	1,09	1,62	2,74	3,70	7000
40	1,31	2,—	5,—	6,85	7800
10^2	1,62	3,70	7,60	10,4	8400
10^3	3,70	10,51	22,85	32,1	9750
10^4	10,51	32,1	71,2	100,5	11100
10^5	32,1	100,5	224	316	12480
10^6	100,5	316	707	1000	13850

Tableau II.

Valeurs de Z et de ν' , le poids moléculaire des micelles, dont la concentration est un maximum; valeurs $m_{\nu'}$ de ces concentrations en % de S_m , pour $S_m = 0,5$ mol/l.

K	Z	ν'	$m_{\nu'} S_m$
10	2,74	2,25	16,7 %
40	5,—	4,53	8,4
10^2	7,60	7,07	7,7
10^3	22,85	22,5	1,65
10^4	71,20	70,7	0,52
10^5	224	224	0,165
10^6	707	707	0,052

La figure 4 représente l'allure de Z en fonction de S_m pour différentes valeurs de K . L'inclinaison des courbes à l'origine ($Z = 1$) est égal à K , tandis que pour des valeurs élevées de S_m , Z devient

égal à $\sqrt{K S_m}$, puis la courbe tend lentement vers une droite horizontale.

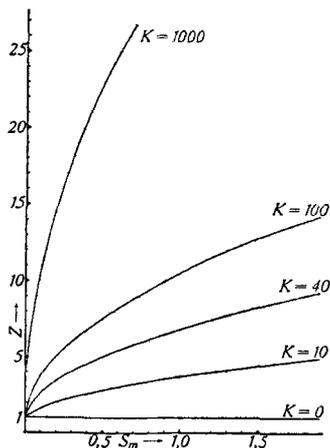


Fig. 4.

Poids moléculaire moyen Z en fonction de la conc. totale S_m pour différents K .

En substituant (4) dans (8) on obtient immédiatement

$$Z = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{4 K S_m + 1}) \dots \dots \dots (9)$$

Par suite de l'équivalence de K et de S_m dans cette expression, les influences de ces deux grandeurs sur le poids moléculaire « osmotique » du mélange sont égales (ce qui n'est pas le cas pour les courbes de distribution).

Z est égal au poids moléculaire « osmotique » du mélange, celui de la molécule libre étant pris comme unité. Il est plus commode d'employer l'inverse de cette grandeur qu'on a l'habitude de désigner par i , le facteur d'activité de *van't Hoff*. Les propriétés de cette fonction résultent immédiatement de celles de Z ; la figure 5 représente i pour différentes valeurs de K en fonction de S_m . Ici encore, les valeurs de K et de S_m sont commutables.

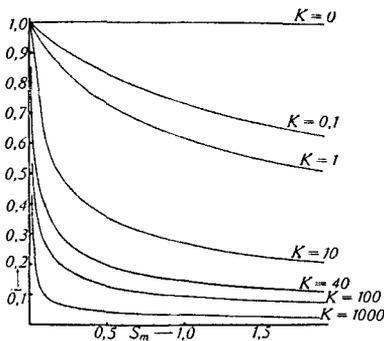


Fig. 5.

Le facteur de *van't Hoff* en fonction de la concentration S_m pour différents K .

En comparant les courbes de la fig. 5 avec celles, obtenues expérimentalement¹⁾, on constate immédiatement que la variation de i avec la concentration est bien de la forme demandée par la théorie.

Comme Z (ou i) sont des grandeurs accessibles à l'expérience, l'équation (9) nous donne la possibilité de déterminer expérimentalement K . D'après (9) on obtient

$$K = \frac{Z(Z-1)}{S_m} \dots \dots \dots (10)$$

La grandeur de i a été mesurée pour quelques corps de constitution analogue à celle que nous avons envisagé (savons et acides alcoyl-sulfoniques). Prenons comme exemple les expériences cryoscopiques de *Mac Bain* et *Betz*²⁾. Quoique l'effet de la dissociation électrolytique complique le phénomène, on peut estimer d'après les résultats de ces auteurs la constante K pour l'acide undécyl-sulfonique à environ 20 et pour l'acide lauryl-sulfonique à environ 33.

Nous supposons que la dissociation électrolytique de ces deux acides assez forts soit complète à la concentration 0,01-n. *MacBain* et *Betz* trouvent pour cette dilution $i = 2g = 1,858$ resp. $1,794$. La contribution de l'ion H étant l'unité, les valeurs de i pour les anions sont de 0,858 resp. 0,794, donc $Z = 1 : i$ devient ca. 1,17 resp. 1,26. L'éq. (10) conduit alors aux valeurs de K indiquées ci-dessus.

D'autre part K est une mesure de la chaleur d'association. Nous ne connaissons pas les constantes d'intégration de l'isochore; admettons l'équation d'approximation indiquée par *Nernst*³⁾

$$\log K_p = \frac{-q}{4,58 \log T} + 1,75 \log T + 3$$

Avec nos unités (concentration en mol/l. au lieu des pressions partielles) et pour une température de 300° abs. on obtient

$$-\log K = \frac{-q_A}{1370} + 4,11 \dots \dots \dots (11)$$

Ce sont les chiffres qui résultent de cette équation qui figurent dans le tableau I. Ils ne représentent que des approximations grossières: néanmoins leur ordre de grandeur est bien celui auquel nous devons nous attendre. En effet, la constante d'association K de l'acide lauryl-sulfonique équivaut d'après (11) à 7700 cal/mol; celle de l'acide undécyl-sulfonique à environ 7400 cal/mol. Il en résulterait pour la chaleur d'association dans l'eau une valeur de plusieurs centaines de cal. par groupe CH₂.

Le mécanisme d'association envisagé ici diffère profondément de celui qui résulte p. e. de l'attraction électrostatique. Ce dernier conduit à une sorte de saturation: l'énergie potentielle diminue

¹⁾ Cf. *Hartley*, loc. cit.

²⁾ *MacBain* et *Betz*, *Am. Soc.* **57**, 1909 (1935).

³⁾ cf. *Eucken*, *Lehrb. d. chem. Physik*, p. 289, Leipzig 1930.

fortement lorsqu'un premier ion positif s'approche d'un anion monovalent; le potentiel des cations suivants est faible ou même de signe inverse; d'autre part l'énergie potentielle provient surtout de l'attraction mutuelle des molécules du corps dissous. Dans le cas qui nous occupe, par contre, c'est l'attraction mutuelle des molécules du dissolvant qui est l'agent principal de l'association. Il va de soi que l'on peut trouver des cas de transition, comme par exemple le comportement de molécules très fortement polaires dans un solvant apolaire ou faiblement polaire.

D'autre part une association « continue », telle que nous l'avons considérée plus haut, n'est possible que si les molécules possèdent une forme appropriée. Si les groupes ionisés sont répartis d'une manière plus ou moins régulière dans toute la molécule, au lieu d'être localisés en un seul endroit, le processus d'association doit s'arrêter lorsqu'une nouvelle molécule ne peut plus trouver une place libre. Dans ces conditions il y aura une limite supérieure à la valeur de ν . Sa grandeur maxima dépend alors en première ligne de la structure de la molécule. On trouve dans les travaux récents de *Kortüm*¹⁾ et de *Scheibe*²⁾ sur la polymérisation réversible dans des solutions de matières colorantes plusieurs exemples de ces différentes modes d'association.

RÉSUMÉ.

Les mêmes causes qui déterminent l'insolubilité des paraffines: la forte cohésion du dissolvant ainsi que l'attraction mutuelle des méthylènes provoquent une association des chaînes paraffiniques. Cette association se traduit par la présence, dans la solution, de micelles.

La cause principale de la formation des micelles étant la cohésion du solvant, il n'y a aucune raison de supposer qu'une grandeur micellaire particulière soit favorisée. Dans ces conditions, la loi d'action des masses permet de calculer la distribution des molécules paraffiniques entre les micelles de différentes grandeurs, comme fonction de la concentration et de l'énergie d'association. A l'aide de ces fonctions de distribution, les « effets osmotiques » de l'association ont été calculés. Les résultats théoriques sont comparés aux données expérimentales de la cryoscopie: la concordance est satisfaisante. Les valeurs de la constante d'association calculées sur ces bases sont d'ordre de grandeur raisonnable.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.
Genève, juillet 1937.

¹⁾ *Kortüm*, Z. physikal. Ch. [B] **34**, 255 (1936).

²⁾ *Scheibe*, Z. angew. Ch. **50**, 217 (1937); Naturw. **25**, 75, 474 (1937).