



Thermodynamique des systèmes micellaires Partie III : Capacités calorifiques apparente et partielle des alcanoates de sodium

M. Said HAJJI

*Laboratoire de chimie organique et d'études physico-chimiques (LCOEPC)
Ecole normale supérieure, BP. 5118, Takaddoum, Rabat, Morocco.*

(Reçu le 10 Novembre 2006, accepté le 13 Avril 2007)

* Correspondance, courriel : hajji_ms@yahoo.com

Résumé

L'étude microcalorimétrique des capacités calorifiques des solutions aqueuses des carboxylates de sodium a permis d'une part de trouver les concentrations micellaires critiques et d'autre part de calculer les capacités calorifiques molaires apparentes et partielles.

Les écarts par incrément $-CH_2$ des capacités calorifiques molaires partielles nous ont permis de distinguer les produits qui forment de vraies micelles de ceux qui n'en forment pas. Nous avons ensuite utilisé les capacités calorifiques molaires apparentes standards pour discuter les interactions soluté-solvant et soluté-soluté.

Mots-clés : *Microcalorimétrie, capacités calorifiques, concentration micellaire critique, agrégations, interactions soluté-solvant et soluté-soluté, carboxylates de sodium.*

Abstract

**Thermodynamics of micellar systems
Part III : Apparent and partial heat capacities of sodium alcanoates**

To obtain the heat capacities of the aqueous solutions of the sodium carboxylates, we carry out microcalorimetric heat capacities measurements. The aim of this work is to calculate the quantities of the apparent and partial molar heat capacities, and also to define the critical micellar concentrations. The variations of the partial molar heat capacities by increment $-CH_2$ allows us to give prove for products supposed to form true

M. Said HAJJI

micelles and products do not form micelles. To discuss the solute-solvent and solute-solute interactions we used the standard apparent molar heat capacities.

Keywords : *Microcalorimetry, heat capacities, critical micellar concentration, aggregation, solute-solvent and solute-solute interactions, sodium carboxylates.*

1. Introduction

De nombreuses investigations thermodynamiques ont été réalisées pour tenter d'expliquer le phénomène de la formation des micelles.

La littérature sur la série homologue des carboxylates de sodium est très riche et montre la formation des micelles pour les produits à chaînes hydrocarbonées longues [1-5]. Des études faites par de nombreux auteurs [6-10] ont montré que les propriétés volumiques conduisent à la détermination des concentrations micellaires critiques. L'octanoate [11] et le décanoate de sodium [4] forment de vraies micelles, alors que leurs homologues à chaînes hydrocarbonées inférieures à 6-CH₂ n'en forment pas [12].

Des produits similaires ayant une double liaison sur la chaîne hydrocarbonée montrent que leurs concentrations micellaires critiques (cmc) sont supérieures à celles de leurs homologues saturés [13]. Même des amphiphiles bolaformes contenant un benzène intermédiaire ont été étudiés et leurs propriétés thermodynamiques déterminés [14]. Après l'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses des carboxylates de sodium (15,16), et dans la suite de notre programme d'investissement, nous étudions ici les propriétés microcalorimétriques de la même série homologue $H-(CH_2)_n-COO^-Na^+$ avec $n = 0$ à 10. Cette technique est utilisée pour trouver et confirmer les cmc déjà mises en évidence antérieurement [15,16], et pour calculer les capacités calorifiques molaires apparente et partielle. Ensuite nous discutons les interactions soluté-solvant et soluté-soluté.

2. Matériel et méthodes

2-1. Produits et techniques expérimentales

2-1-1. Produits

Les alcanates de sodium utilisés ont été obtenus par neutralisation de l'acide correspondant. Ces acides d'origines différentes ont été distillés sous pression réduite immédiatement avant neutralisation par une solution titrée normale de soude. Les sels

obtenus, après évaporation de l'eau au bain-marie, ont été séchés à l'étuve à 110°C pendant 48 heures, puis au dessiccateur (sur anhydride phosphorique) pendant trois jours jusqu'à élimination totale de l'eau.

Le formiate et l'acétate de sodium (ultra pur Normaton) dont la teneur maximale en impureté est de 10-4 %, furent utilisés sans purification supplémentaire. Le propionate de sodium pur à 99 % a été filtré à chaud, recristallisé puis lavé à l'éthanol absolu à froid. Ces trois derniers sels ont été séchés à l'étuve puis au dessiccateur comme vu précédemment.

Les solutions sont préparées par pesée avec une balance sensible à 10-5g. L'eau utilisée est déminéralisée, bidistillée puis filtrée sur des filtres millipores de 0.22µ. Leur masse volumique a été mesurée [15,16] par un densimètre "SODEV" (modèle 02D).

2-1-2. Techniques expérimentales

Les mesures des capacités calorifiques sont réalisées à l'aide d'un microcalorimètre dynamique "system Picker" [17] à la température de $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$. Pour un équilibre thermique des liquides circulant dans le microcalorimètre, le débit des liquides est maintenu à $0.7\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ par gravimétrie ou par une micro pompe "Picker" pour des liquides ayant une viscosité relativement élevée. Dans ce travail, nous étions limités dans les mesures par le faible passage de certaines solutions ayant une viscosité supérieure à 0.012 Pa.s. La capacité calorifique volumique (C_M) mesurée par le microcalorimètre est donnée par :

$$C_M = (W_0 + \Delta W) / q(\Delta\theta) \quad (1)$$

$$\text{avec } W_0 = qC_R(\Delta\theta) \quad (2)$$

où W_0 est la puissance thermique appliquée à l'élément chauffant de référence, q le débit volumique du liquide de référence ($\text{cm}^3.\text{mn}^{-1}$), $\Delta\theta$ l'échauffement entraîné par l'application de W_0 , C_R la capacité calorifique volumique du liquide de référence et ΔW la puissance, positive ou négative, délivrée par l'amplificateur pour que l'échauffement $\Delta\theta$ soit identique sur les liquides de référence et de mesure quand on applique W_0 simultanément sur le liquide de mesure.

La capacité calorifique molaire apparente Φ_{cp} est donnée par l'équation :

$$\Phi_{cp} = M \times C_p - 10^3(C_{p,0} - C_p) / m \quad (3)$$

alors que les capacités calorifiques molaires partielles sont données par :

$$C_p \times (1 + m_2) = \bar{C}_{p,1} + m_2 \times \bar{C}_{p,2} \quad (4)$$

où M est la masse molaire du produit étudié, C_p la capacité calorifique massique de la solution ($J.K^{-1}.g^{-1}$) avec $C_p = C_M / \rho$, ρ la masse volumique de la solution ($g.cm^{-3}$), m la molalité de la solution ($mol.kg^{-1}$), $C_{p,0}$ la capacité calorifique massique de l'eau ($4.1793 J.K^{-1}.g^{-1}$) [18], $\bar{C}_{p,1}$ et $\bar{C}_{p,2}$ étant respectivement les capacités calorifiques massiques partielles du solvant et du soluté ($J.K^{-1}.g^{-1}$), et m_2 la quantité du soluté dissout dans un gramme d'eau.

3. Résultats et discussion

3-1. Concentrations micellaires critiques (cmc)

La forme des courbes $\Phi_{cp} = f(m^{1/2})$ (**Figures 1 et 2**) évolue avec la longueur de la chaîne hydrophobe (n nombre de carbones). Le comportement des composés à chaîne courte ($n = 0$ et 1) est considéré comme proche des électrolytes minéraux [7-9,19], alors qu'un comportement parfois micellaire a été évoqué pour les composés à chaîne plus longue ($2 \leq n < 5$) [19,7] (**Figure 1**).

Les composés à chaîne plus longue avec $n \geq 5$ montrent, à des concentrations plus élevées, une atténuation de la courbe marquant un changement de pente. La netteté des maxima (**Figure 2**) des courbes de ces solutions montre que les changements de structure du milieu se manifestent sur un intervalle de composition particulièrement réduit. Ces extrema sont considérés comme concentrations micellaires critiques (cmc) par la plus part des auteurs [20-22]. Ces cmc sont rassemblées dans le **Tableau 1**. Elles sont en accord avec la plus part de celles données dans la littérature.

Umemura [23], par une étude infra rouge des solutions des carboxylates de sodium du propanoate au décanoate, a mis aussi en évidence la cmc.

La diversité des résultats rencontrée dans la littérature concernant la cmc tient de la multitude des techniques et méthodes utilisées.

La variation de la cmc en fonction de n , la longueur de la chaîne hydrophobe (**Figure 3**), obéit à la loi générale [28] :

$$\text{Log}(cmc) = -B \times n + A \tag{5}$$

avec $B = -\Delta g / 2.3xkT(1 + k_g)$

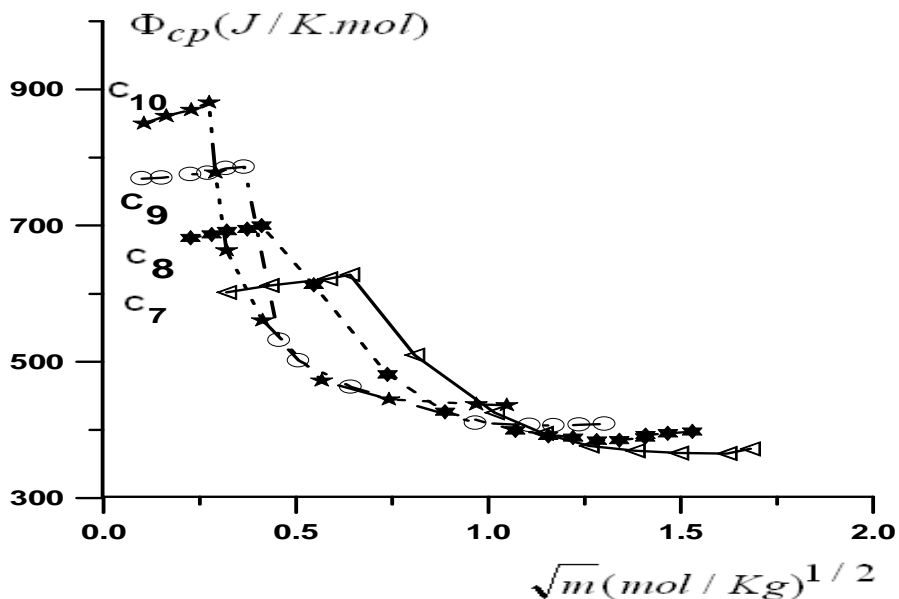


Figure 1 : Capacités calorifiques molaires apparentes des alcanates de sodium à 25°C en fonction la de racine de la molalité.

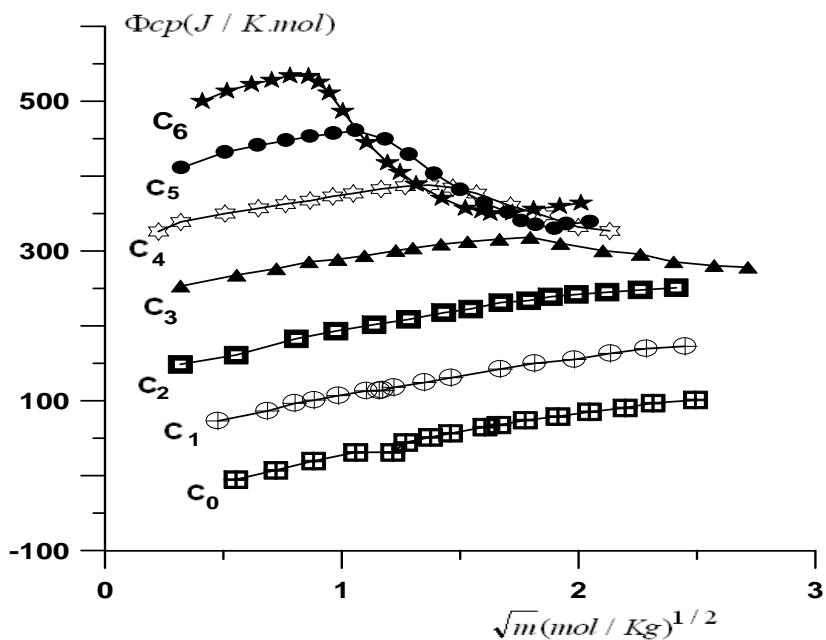


Figure 2 : Capacités calorifiques molaires apparentes des alcanates de sodium à 25°C en fonction de la racine de la molalité.

Tableau 1 : Concentrations micellaires critiques à 25°C et concentrations critiques des alcanates de sodium.

n	cmc ₁		cc ₂	cmc ₂
	ce travail (mol.kg-1)	autres méthodes	valeurs des minima dans les courbes $\Phi_{cp} = f(m^{1/2})$ (Figures 1 et 2)	
0	-	-	-	-
1	-	-	-	-
2	5.59	-	-	-
3	3.99	2.19 (a)	-	-
4	2.15	1.56 (a); 2.90 (d); 1.80 (f)	-	-
5	1.40	1.03 (a); 1.85 (d); 1.20 (f)	3.33	1.90(f)
6	0.81	0.63 (a); 0.55 (f)	2.53	1.30(f)
7	0.41	0.37 (a); 0.32 (f)	0.90	0.95(f)
8	0.23	0.16 (a); 0.17 (f)	1.11	0.55(f)
9	0.13	0.10 (a); 0.09 (f)	0.87	0.30(f)
10	0.075	0.05 (a)	0.46	-

(a) réf [15],

(b) réf [24],

(d) réf [25] et

(f) [26] et [27]

Δg désigne la variation d'énergie correspondant au transfert d'un $-CH_2$ de la phase aqueuse à la phase micellaire, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, k_g le coefficient caractérisant l'effet des ions antagonistes (Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^- , etc.), il est toujours compris entre 0.4 et 0.6, que ce soit pour un cation ou un anion et il est nul pour les composés non-ioniques.

Cette loi semble satisfaite si on l'applique aux concentrations micellaires critiques trouvées pour la série des carboxylates de sodium avec $n = 2$ à 10. Pour $n = 2$ le point s'écarte de la droite (Figure 3). On pourrait penser qu'il s'agit ici d'un phénomène d'association moléculaire à très peu de monomères plutôt qu'à une agrégation ou une structure micellaire.

De même, les résultats des cmc obtenus pour la même série ($n = 2$ à 9) par étude de la diffusion de la lumière [29], s'expriment bien par la relation (5) sauf pour $n = 3$ qui s'écarte de la droite. Douheret [11], en raisonnant sur la cmc des carboxylates de sodium avec $n = 0$ à 7, a conclu que deux lois distinctes sont nécessaires pour exprimer $\log cmc$ en fonction de n : $n \geq 7$ et $n \leq 7$.

L'application de l'équation (5) aux valeurs des cmc₁ trouvées ici donne :

$$\text{Log}(cmc) = -0.247 \times n + 1.35 \text{ avec } A = 1.35 \text{ et } B = 0.247.$$

La limite fixée pour K_g permet de calculer Δg . On trouve $0.8kT \leq \Delta g \leq 0.9kT$. Cette valeur s'accorde bien, d'une part avec celle de 1,08 kT par $-CH_2$ trouvée par Shinoda [30]

d'après les concentrations critiques déterminées par solubilité des séries homologues à longueur de chaîne croissante, et d'autre part avec la valeur de 1 kT par groupe $-CH_2$ calculée par *Overbeek* [31] d'après la contribution des énergies du terme de Van Der Walls, ΔW_v , et du terme d'entropie $T\Delta S$ dans l'énergie libre standard de GIBBS lors de la formation des micelles.

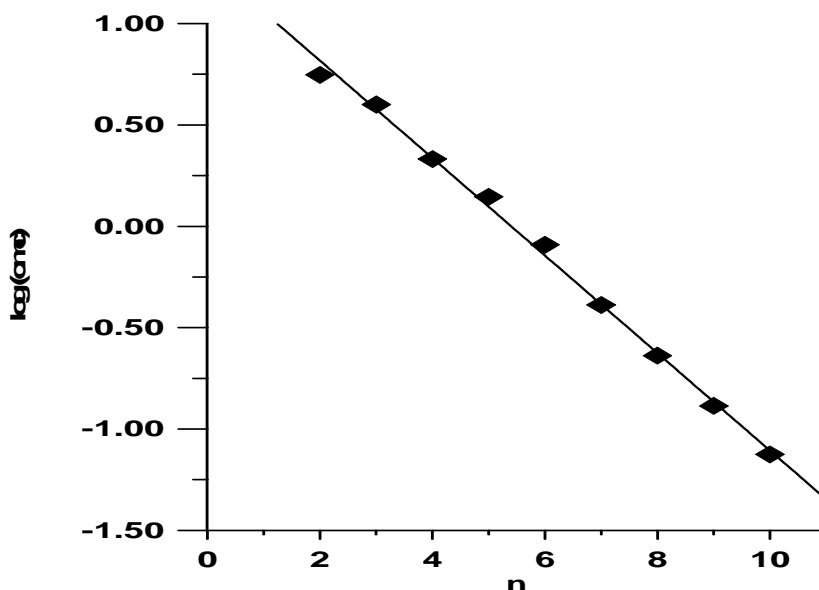


Figure 3 : Variation de $\log(\text{cmc})$ en fonction du nombre d'atome de carbones de la chaîne hydrophobe des alcanates de sodium

3-2. Capacités calorifiques molaires apparentes.

Les courbes $\Phi_{cp} = f(m^{1/2})$ (**Figures 1 et 2**) évoluent avec la longueur de la chaîne hydrophobe. Aux concentrations en dessous de la cmc, la portion de la courbe est une droite qui répond à l'équation :

$$\Phi_{cp} = \Phi_{cp}^0 + A_c (\rho_0 m)^{1/2} + B_c m \quad (6)$$

Φ_{cp}^0 est la capacité calorifique molaire apparente à dilution infinie du sel, A_c le paramètre calorifique des électrolytes 1 : 1 dans l'eau (ici $A_c = 28,99 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{l} / 2 \cdot \text{mol}^{-3/2}$) [32], ρ_0 la masse volumique du solvant ($0.997047 \text{ g.cm}^{-3}$) [33], m la molalité de la solution et B_c la chaleur d'excès ou le paramètre de déviation de la loi de Debye-Huckel. Les résultats de l'ensemble des sels sont consignés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Capacités calorifiques molaires apparentes des alcanooates de sodium à 25°C.

	Φ_{cp}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	Φ_{cp}^{ex} (Bc) (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$\Phi_{cp,1}^0$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	C_{max} (mol.dm ⁻³)	$\bar{C}_{p(STR)} = \Delta \bar{C}_p^\infty$ à (30°C) (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$\bar{C}_{p(INT)}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
0	-13 ± 1	9	-55.5	7	-83.6(d)	70.6
1	70 ± 5	6	27.5	1.34	-8.4(d)	78.4
	69.7 (a)	10.7 (a)	28(c)			
2	157 ± 11	11	114.5	0.95	54.3(d)	102.6
3	242 ± 17	25	199.5	0.74	133.7(d)	108.2
			216(c)			
4	325 ± 22	27	282.5	0.74	188.1(d)	136.9
5	420 ± 29	32	377.5	0.26	242.4(d)	178
6	502 ± 35	35	459.5	0.38	-	-
7	594 ± 12	38	551.5	0.32	321.9(d)	272.1
	592.8 (a)	44(a)	551(c)			
8	673 ± 47	64.3	630.5	0.15	-	-
9	760 ± 53	71	717.5	0.10	-	-
	764.1 ± 21(b)					
10	846 ± 59	179	803.5	0.04	-	-

(a) et (d) réf [12],

(b) réf [4]

et (c) réf [32]

On remarque que Φ_{cp}^0 croît linéairement avec n, (**Figure 4**), entraînant une contribution par incrément -CH₂ de 87 J.K⁻¹.mol⁻¹. Cette valeur demeure en bon accord avec celles obtenues pour les acides carboxyliques (84 J.K⁻¹.mol⁻¹) [34] et les amides N-substitués (86 J.K⁻¹.mol⁻¹) [34] en solution infiniment diluée. La quantité $\Phi_{c,p}^0$ de l'ion sodium est de 41,9 J.K⁻¹.mol⁻¹ selon *Leduc* [32] et de 43 J.K⁻¹.mol⁻¹ selon *Roux* [35]. Nous prenons une valeur moyenne égale à 42,5 J.K⁻¹.mol⁻¹ et calculons la capacité calorifique molaire apparente à dilution infinie de l'anion carboxylate ($\Phi_{cp,1}^0$).

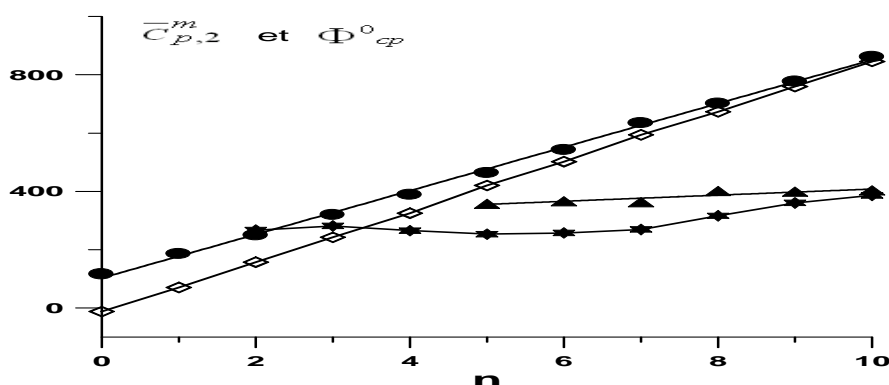


Figure 4 : Les capacités calorifiques molaires apparentes à dilution infinie Φ_{cp}^0 (□) et les capacités calorifiques molaires partielles $\bar{C}_{p,2}^m$ avant la cmc₁ (●), entre la cmc₁ et la cc₂ (*) et après la cc₂ (▲).

3-3. Capacités calorifiques partielles

Diverses représentations graphiques tenant compte ou pas des propriétés molaires apparentes permettent d'atteindre les propriétés partielles.

Pour une solution composée de n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté on a :

$$C_p = n_1 \bar{C}_{p,1}^m + n_2 \bar{C}_{p,2}^m \quad (7)$$

$$\text{et } C_p = n_1 \bar{C}_{p,1}^0 + n_2 \Phi_{c,p,2}^0 \quad (8)$$

$$\text{avec } \delta C_p / \delta n_2 = \bar{C}_{p,2}^m = \bar{C}_{p,2}^0 + n_2 \delta \Phi_{c,p,2}^0 / \delta n_2 \quad (9)$$

$\bar{C}_{p,1}^m$, $\bar{C}_{p,2}^m$ et $\bar{C}_{p,1}^0$ sont les capacités calorifiques molaires partielles respectivement du solvant dans la solution, du soluté dans la solution et du solvant pur. Nous utilisons ici ce procédé mis en œuvre par *Nickols* [36] et *Hajji* [20] pour atteindre les capacités calorifiques partielles du solvant et du soluté. Il consiste à tracer la courbe représentant $C_p(1+m_2)$ en fonction de m_2 (équation (4)). **La Figure 5** représente un exemple de courbes correspondant aux solutions aqueuses des différents sels des alcanooates de sodium.

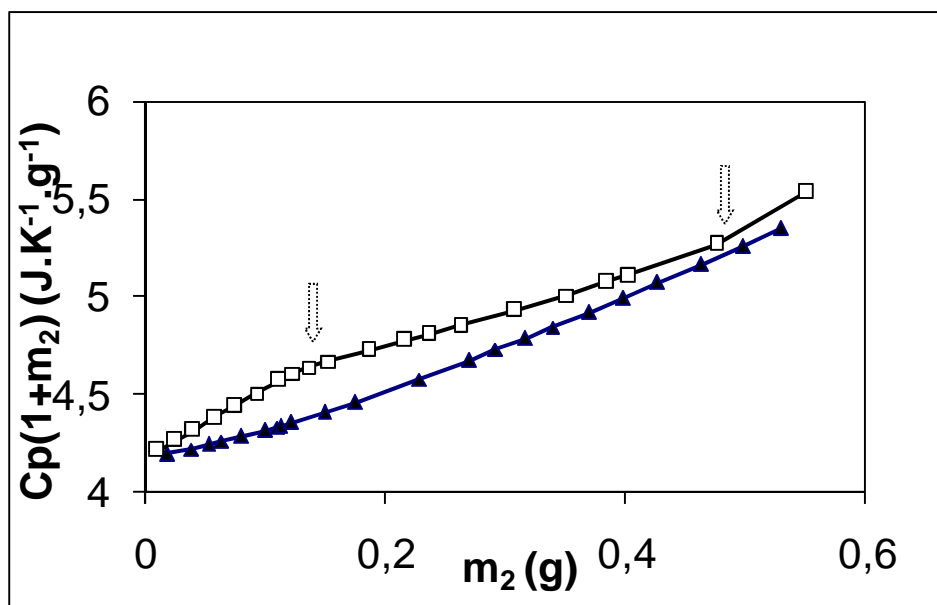


Figure 5 : Les capacités calorifiques partielles de l'acétate (▲) et de l'heptanoate (□) de sodium à 25°C.

On constate que la forme des courbes évolue avec la longueur de la chaîne. On a deux cas :

pour $n \leq 1$, il n'y a aucune partie linéaire,

pour $2 \leq n \leq 10$, deux parties linéaires peuvent être distinctes et le point singulier correspond à une simple concentration critique (cc) ou à la cmc.

A noter le comportement particulier des alcanolates pour $n = 5$ à 10 , pour lesquels on a un deuxième point singulier vers les concentrations les plus élevées, ce qui est en total accord avec les courbes de variation des capacités calorifiques apparentes.

Les résultats sont consignés dans le **Tableau 3**. On remarque que : avant la cmc₁ la capacité calorifique partielle de l'eau, $\bar{C}_{p,1}$, est pratiquement constante quel que soit le sel dissout alors que celle du sel, $\bar{C}_{p,2}$, augmente avec l'accroissement de la chaîne hydrophobe.

Entre la cmc₁ et la cc₂ (ou la cmc₂) la capacité calorifique partielle de l'eau présente un maximum pour $n = 5$. Celle du sel présente un minimum pour $n = 7$.

Après la cc₂ (ou la cmc₂) les valeurs de la capacité calorifique partielle de l'eau baissent jusqu'à $n = 6$ puis augmentent brutalement et deviennent constantes à partir de $n = 7$, alors que celles du sel diminuent.

3-4. Capacités calorifiques molaires partielles

Les valeurs des capacités calorifiques molaires partielles, $\bar{C}_{p,1}^m, \bar{C}_{p,2}^m$ (**Tableau 3**) sont comparées à celles des diamines et diacides [36], pour lesquels l'incrément par $-CH_2$ est de $89 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, obtenu pour les composés mono fonctionnels.

Celles des dérivés phényles et des alkyl aminoacides peuvent varier de 70 à $80 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ par incrément $-CH_2$. *Goddard* [37] a conclu que la capacité calorifique molaire partielle d'un groupe de six $(-CH_2)$ dans un environnement d'eau devrait être de l'ordre de 120 cal.K^{-1} (soit 83.6 J.K^{-1} par motif $-CH_2$) et de 47 cal.K^{-1} (soit 32.7 J.K^{-1} par motif $-CH_2$) si celui-ci se trouve dans un milieu paraffinique.

Avant la cmc₁ : Les résultats des capacités calorifiques molaires partielles peuvent se mettre sous la forme :

$$\bar{C}_{p,2}^m(I) = a + b \times n \tag{10}$$

où n est le nombre de groupes $-CH_2$ dans la molécule, a et b étant des constantes. On trouve une droite (**Figure 4**) de pente égale à $71 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, valeur très comparable à celles trouvées par *Nichole* [36] et *Goddard* [37].

Après la cmc_1 et avant la cc_2 (ou la cmc_2), la courbe de $\overline{C}_{p,2}^m(II) = f(n)$ montre un minimum pour l'hexanoate de sodium ($n = 5$) (**Figure 4**). Ce minimum pourrait traduire la disparition progressive de la contribution des interactions hydrophobes par formation de micelles qui isolent les chaînes hydrocarbonées du milieu aqueux.

Nous avons rassemblé dans le **Tableau 3** l'ensemble des résultats des capacités calorifiques molaires partielles. Dans la dernière colonne on a consigné l'écart par incrément $-CH_2$ entre les valeurs d'avant et après la cmc_1 . Nous en déduisons que le passage de l'état moléculaire à l'état micellaire se traduit pour l'heptanoate ($n = 6$), l'octanoate ($n = 7$), le nonoate ($n = 8$), le décanoate ($n = 9$) et l'undécanoate ($n = 10$) par un écart moyen d'une valeur de $48 \pm 2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

A partir de l'hexanoate ($n = 5$), les écarts baissent nettement jusqu'au propanoate ($n = 2$) pour lequel on trouve à la limite de l'erreur, les mêmes types de courbes que celles trouvées pour les composés à chaînes plus longues, évoquant ainsi une approche du phénomène soit de formation de micelles soit de simple association moléculaire. Il semblerait donc que le propanoate soit un composé charnière comme l'hexanoate. Il marquerait aussi une transition entre le domaine où l'association serait négligeable et celui des homologues supérieurs où se manifesteraient, entre autre, de fortes interactions hydrophobes dues à l'allongement de la chaîne.

L'analyse des mesures potentiométriques a amené *Danielson* [38] à conclure qu'il existe des petits agrégats d'alcanoates de sodium à chaîne courte qui ne forment pas de micelles. La formation de ces petits agrégats, précédant souvent la formation des micelles, est assimilée à une agrégation prémicellaire. Selon cet auteur le pentanoate et l'hexanoate ($n = 4$ et 5) forment des tétramères, alors que l'octanoate ($n = 7$) forme des agrégats à cinq monomères et d'autres ayant entre neuf et dix-sept monomères. Des mesures d'infra-rouge [23] effectuées sur des solutions d'eau lourde de carboxylates de sodium à chaînes courtes, montrent que ces derniers forment des agrégats à partir du butanoate ($n = 3$).

Si on considère les composés à chaînes plus longues, pour lesquels divers auteurs admettent la formation de micelles, on remarque que les valeurs moyennes $\overline{C}_{p,2}^m(II)$ varient de $316 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à $386 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour passer du nonanoate au décanoate (respectivement $n = 8$ et 9), et du décanoate à l'undécanoate (respectivement $n = 9$ et 10). Ce qui met en jeu une quantité de $35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ représentant l'énergie pour dissoudre un $-CH_2$ dans la micelle, c'est à dire en milieu hydrocarboné.

Pour les composés à chaînes plus courtes, on voit que les valeurs moyennes $\overline{C}_{p,2}^m(II)$ du propanoate à l'heptanoate ($n = 2$ à 6) varient de $281 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ à $257 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, c'est à dire qu'on n'observe plus la mise en jeu d'une énergie d'environ $35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour la

dissolution d'un groupement -CH₂ supplémentaire lorsque à concentration comparable on passe par exemple de l'hexanoate (n = 5) à l'heptanoate (n = 6) et de l'heptanoate (n = 6) à l'octanoate (n = 7).

Tableau 3 : Capacités calorifiques molaires partielles des alcanates de sodium à 25°C.

N	Avant la cmc ₁			Entre la cmc ₁ et la cc ₂ (ou la cmc ₂)			Après la cc ₂ (ou la cmc ₂)			$\frac{\bar{C}_{p,2}^m(I) - \bar{C}_{p,2}^m(II)}{n}$
	$\bar{C}_{p,1}$	$\bar{C}_{p,2}$	$\bar{C}_{p,2}^m(I)$	$\bar{C}_{p,1}$	$\bar{C}_{p,2}$	$\bar{C}_{p,2}^m(II)$	$\bar{C}_{p,1}$	$\bar{C}_{p,2}$	$\bar{C}_{p,2}^m(III)$	
0	4.09	1.7	116 ± 2	-	-	-	-	-	-	-
1	4.09	2.27	186 ± 4	-	-	-	-	-	-	-
2	4.14	2.60	250 ± 6	4.10	2.78	267 ± 6	-	-	-	-8
3	4.16	2.91	320 ± 87	4.30	2.55	281 ± 7	-	-	-	13
4	4.17	3.14	389 ± 9	4.46	2.13	265 ± 6	-	-	-	31
5	4.17	3.36	464 ± 11	4.47	1.83	253 ± 6	4.11	2.59	357 ± 8	42
6	4.17	3.57	543 ± 13	4.40	1.69	257 ± 7	3.91	2.40	366 ± 9	48
7	4.18	3.81	635 ± 15	4.34	1.62	269 ± 7	4.19	2.18	363 ± 9	52
8	4.18	3.89	702 ± 17	4.27	1.75	316 ± 7	4.16	2.22	401 ± 10	48
9	4.18	4.00	777 ± 18	4.23	1.85	360 ± 8	4.19	2.05	399 ± 9	46
10	4.18	4.14	862 ± 20	4.21	1.85	386 ± 9	4.20	1.93	403 ± 10	47.5

Tout se passe comme si le nombre de -CH₂ associés présents restait sensiblement constant. Si on désigne par x le nombre d'individus par agrégat, et par y le nombre d'agrégats, on aurait avec des chaînons de 5, 6 ou 7 CH₂ :

$$5xy = 6x'y' = 7x''y'' \quad \text{ou} \quad \frac{5x}{x'} = \frac{6y'}{y''}$$

Selon *Danielson* [38], si on admet que statistiquement le nombre d'individus par agrégat croît lorsque la longueur de la chaîne s'allonge, cela semblerait montrer que, statistiquement, le nombre d'agrégat diminuerait alors.

Au-delà du second point singulier (cc₂), remarquons que les valeurs de $\bar{C}_{p,2}^m(III)$ mises en évidence pour les produits allant de l'hexanoate (n = 5) à l'undécanoate (n = 10) (**Figure 4**), passent respectivement de 357 J.K⁻¹.mol⁻¹ à 403 J.K⁻¹.mol⁻¹. Cette fois, pour des concentrations nettement plus élevées que les cc₂ (ou les cmc₂) de ces composés, l'énergie mise en jeu pour la dissolution d'un groupement -CH₂ (pour passer du composé C_n au composé C_{n+1}) est seulement de 9 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Nous pouvons rapprocher la valeur du deuxième point singulier (cc₂) de l'octanoate de sodium (0.90 mol.kg⁻¹) à celle trouvée par mesure des propriétés volumiques [11]. Cette concentration correspond à la fin de la partie linéaire du domaine de microphase (1.06

mol.kg⁻¹). La micelle passant de la forme sphérique à une forme non encore stabilisée dans un domaine d'évolution de la micelle.

Ces deuxièmes points singuliers (c_2) correspondraient aux concentrations à partir desquelles les micelles formées à la cmc_1 par l'hexanoate, l'heptanoate, l'octanoate, le nonanoate, le décanoate et l'undécanoate subissent une modification structurale non moins négligeable.

Les interactions structurales dues aux changements dans la distribution de liaison hydrogène causée par la présence de soluté dans l'eau, sont présentes dans toutes les solutions aqueuses et affectent aussi bien les interactions soluté-solvant que soluté-soluté.

3-5. Les interactions soluté-solvant

De nombreux auteurs [39,43] ont montré que les interactions structurales sont très sensibles aux fonctions de transfert d'un solvant à un autre et que toute modification de structure dans la solution affecte les quantités molaires apparentes telles que : Φ_{cp}^0 , Φ_V^0 , Φ_E^0 etc...

Il a été établi [29,44,45] que les Φ_{cp}^0 pour les solutions aqueuses des électrolytes 1:1 sont négatives dans un large domaine de température compris entre 0 et 100°C. Ces grandes quantités négatives de Φ_{cp}^0 sont décrites en terme d'effet de "structure-breaker" [39,41].

Selon *Desnoyers* [43] les quantités molaires apparentes standard se subdivisent en quatre contributions distinctes. Ainsi la capacité calorifique molaire apparente standard peut s'écrire :

$$\Phi_{cp}^0 = \bar{C}_{p(INT)} + \bar{C}_{p(COUL)} + \bar{C}_{p(STR)} + \bar{C}_{p(H.B.)} \quad (11)$$

où $\bar{C}_{p(INT)}$ est la contribution intrinsèque du soluté pur à l'état liquide ou cristallin, $\bar{C}_{p(COUL)}$ est la quantité provenant des interactions charge-dipôle ou charge-quadrupôle, $\bar{C}_{p(STR)}$ est la quantité de la partie structurale incluant les contributions de cavité et $\bar{C}_{p(HB)}$ est la contribution provenant des liaisons hydrogènes ou du soluté avec le solvant.

Il a été suggéré [32,41] que $\bar{C}_{p(COUL)}$ et $\bar{C}_{p(HB)}$ ne contribuent pas beaucoup à Φ_{cp}^0 comparée à $\bar{C}_{p(STR)}$ des halogénures alcalins et des halogénures d'alkylammoniums.

Par conséquent on peut faire l'hypothèse suivante :

$$\Phi_{cp}^0 = \bar{C}_{p(INT)} + \bar{C}_{p(STR)} \quad (12)$$

$$\text{d'où } \overline{C}_{p(INT)} = \Phi_{cp}^0 - \overline{C}_{p(STR)} \quad (13)$$

Cependant les capacités calorifiques molaires intrinsèques ne sont pas connues pour ces solutés. Pour les ions monoatomiques, $\overline{C}_{p(INT)}$ peut être prise approximativement égale à celle d'un gaz idéal, $5/2R$ [32,44,46].

Pour les solutés polyatomiques, l'estimation de $\overline{C}_{p(INT)}$ peut être faite par deux méthodes :

- La première, $\overline{C}_{p(INT)} = C_p \times M$ [41] où C_p est la moyenne des capacités calorifique des liquides organiques similaires aux produits que l'on veut mesurer, approximativement égale à $1,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et M la masse moléculaire du sel.
- La deuxième, $\overline{C}_{p(INT)}$ est estimée égale à la capacité calorifique molaire du produit cristallin.

Ces capacités calorifiques ne sont pas connues pour les alcanoates de sodium. Cependant *Ahluwalia* [40] a déduit les capacités à dilution infinie $\overline{\Delta C}_p^\infty$ à la température de 30°C à partir des mesures expérimentales des enthalpies de dissolution (ΔH_s^∞) à différentes températures via la relation :

$$\frac{\Delta(\Delta H_s^\infty)}{T} = \overline{\Delta C}_p^\infty \quad (14)$$

$$\text{sachant que } \overline{\Delta C}_p^\infty = \overline{\Delta C}_{p,2}^\infty - C_p^* \quad (15)$$

C_p^* correspond à la capacité calorifique molaire du sel pur.

Nous avons déduit $C_p^* = \overline{C}_{p(INT)}$ et nous l'avons rapporté dans le **Tableau 2**. Bien entendu, ces valeurs de $\overline{C}_{p(INT)}$ ne peuvent pas être considérées comme valeurs exactes puisque nos mesures sont faites à 25°C et celles de la référence [40] à 30°C .

Les valeurs de $\overline{C}_{p(STR)}$ (équation (13)) reflétant les changements structuraux intervenant dans les solutions aqueuses de ces produits indiquent que : le formiate ($n = 0$) et l'acétate ($n = 1$) ont un effet de "structure-breaking" et que ce dernier est un composé charnière,

Tous les autres carboxylates de sodium ($n = 2$ à 10) présentent un effet de "structure-making" qui augmente avec la longueur de la chaîne alkyle.

Ceci est en accord avec les constatations faites sur les sels du type R_4N^+ [47] d'une part, et sur les phényl alcanoates de sodium [40] d'autre part. Les mêmes conclusions ont été faites à partir des enthalpies de dissolution [43], des chaleurs de dilution [48] et des enthalpies de transfert des carboxylates de sodium de l'eau normale à l'eau lourde [49].

3-6. Les interactions soluté-soluté

Les informations sur les interactions soluté-soluté peuvent être obtenues à partir des paramètres B_c qui sont les capacités calorifiques molaires d'excès (Φ_{cp}^{ex}). Les valeurs relevées dans la littérature sont toutes négatives à la température de 25°C : les bromures de n-alkylammonium [41], le bromure de tetrabutylammonium, l'acétate d'ammonium et le chlorure d'ammonium [50]. Cet excès de la capacité calorifique négatif est attribué aux interactions hydrophobes [51].

Les valeurs des capacités calorifiques molaires d'excès Φ_{cp}^{ex} trouvées pour la série des carboxylates de sodium, du formiate ($n = 0$) à l'undécanoate ($n = 10$) sont toutes positives et croissantes (**Tableau 2**). Ces valeurs ne peuvent être attribuées seulement aux interactions hydrophobes. Les contributions coulombiennes $\bar{C}_{p(COUL)}$ et celles des liaisons hydrogènes du soluté avec le solvant $\bar{C}_{p(HB)}$ joueraient certainement un rôle important et donc ne devraient aucunement être négligées dans le calcul de la capacité calorifique molaire structurale $\bar{C}_{p(STR)}$.

Leduc [12] a relevé des valeurs de capacité calorifique d'excès positives pour l'octanoate de sodium ($n = 7$) et pour l'acétate de sodium ($n = 1$). Il a attribué ces valeurs non conformes partiellement au groupe carboxylate, puisqu'il a constaté que l'addition d'un groupe $-CO_2Na$ sur un noyau benzénique fait diminuer Φ_{cp}^0 et donc augmenter Φ_{cp}^{ex} (B_c). La décroissance de Φ_{cp}^0 et l'accroissement de Φ_{cp}^{ex} (B_c) sont attribués à la liaison hydrogène soluté-solvant.

Une discussion approfondie de Φ_{cp}^{ex} (B_c) en termes d'interactions hydrophobes nécessite des études de ce paramètre en fonction de la température avant de tirer une quelconque conclusion significative.

4. conclusion

Cette étude a permis de montrer que dans la série des carboxylates de sodium :

- le formiate et l'acétate ($n = 0$ et 1), dans tout l'intervalle de concentration étudié, ne révèlent pas d'associations type micellaire et que ces deux produits possèdent un effet de "structure-breaking".
- l'association décelée pour le propanoate ($n = 2$) est à la limite de la validité de la méthode.
- un effet de "structure-making" est décelé pour les produits allant du butanoate à l'undécanoate ($n = 3$ à 10).

- lorsqu'on passe d'un composé C_n au composé C_{n+1} :

- Avant la cmc_1 , l'énergie $\bar{C}_{p,2}^m$ mise en jeu pour la dissolution d'un groupe $-CH_2$ dans l'eau demeure constante et égale à $71 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

- Après la cmc_1 et avant la cc_2 , les écarts par incrément $-CH_2$ des capacités calorifiques partielles augmentent régulièrement de -8 à $52 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Ces écarts restent sensiblement constants pour les produits formant de vraies micelles (une valeur moyenne de $48 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ a été constatée pour les produits ayant $n=6$ à 10).

Après la cc_2 , pour passer de l'hexanoate à l'undécanoate ($n=5$ à 10), un écart des capacités calorifiques partielles d'environ $9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ par $-CH_2$ pourrait montrer que la micelle aurait tendance à changer de forme et de structure.

Remerciements

Nos vifs remerciements vont au Professeur R. R. Durand de l'Université de Paris 13 pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble sur ce sujet.

Références

- [1] - C. E. Jr. Larrabee and E. D. Sprague, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 114(1) (1986) 256-260.
- [2] - J. B. Rosenholm, Ph. D. Dissertation, Abo Akademi, Finland, (1978).
- [3] - R. Friman, K. Pettersson et P. Stenius, *J. P. A. Leduc*, 114(1) (1986) 256-260.
- [4] - R. Delisi, G. Perron, J. E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 959.
- [5] - K. M. Kale, R. Zana, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 61(2) (1977) 313-322.
- [6] - S. M. Hajji, M. Moussa et M. Waliou Ould Sellahi, Première journée Nationale sur les micelles, les microémulsions et les Tensioactifs, Settat, Maroc, 11 Mars (1999).
- [7] - M. Sakurai and coll., *Bulletin Chem. Soc. Jap.*, 48 (1975) 3494-3495.
- [8] - Redlich and Nielson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942) 761-762.
- [9] - E. J. King, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1220-1232.
- [10] - E. Vikingstad, A. Skauge and H. Hailand, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 66(2) (1978) 240-246.
- [11] - G. Douheret et A. Viillard, *J. de Chimie Physique*, 78(1) (1981) 85- 98.
- [12] - P. A. Leduc and J. E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 2993-2998.
- [13] - C. Dumas, L. Vannier, M. Abarbari, A. Duchene and R. Coudert, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 198 (1998) 323-329.
- [14] - A. N. Nabil and S. M. Ammona, *J. of Surfactants and Detergents*, 7(1) (2004) 23-30.

- [15] - S. M. Hajji et M. Waliou Ould Sellahi, *Afrique Science*, Vol.1, N°2 (2005) 277- 294, <http://www.afriquescience.org>.
- [16] - S. M. Hajji et M. Waliou Ould Sellahi, *Afrique Science*, Vol.2, N°3 (2006) 314 - 330, <http://www.afriquescience.org>.
- [17] - P. Picker, P. A. Leduc, P. R. Philip and J. E. Desnoyers, *J. Thermodynamics*, 3 (1971) 631-642.
- [18] - H. F. Stimson, *Amer. J. Phys.*, 61 (1955) 614-622.
- [19] - M. Sakurai, *Bulletin Chem. Soc. Japan*, 46(6) (1973) 1596-1602.
- [20] - M.S. Hajji, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, 257 (2003) 364-370.
- [21] - S. M. Hajji, M. B. Errahmani, R. Coudert, R. R. Durand, A. Cao and E. Taillandier, *J. phys. Chem.*, 93 (1989) 4818-4824.
- [22] - F. J. Carrion and R. R. Diaz, *Tenside Surfactants Detergents*, 36(4) (1999) 238- 43.
- [23] - R. Umemura, H.H. Mantch and D.G. Cameron, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, 83(2) (1981) 558-568.
- [24] - P. Ekwall, H. Eikrem and L. mandell, *Acta. Chem. Scand.*, 17 (1963) 11.
- [25] - K. Hess, W. Philipoff and H. Kiessig, *Kolloid J.*, 40 (1939) 88.
- [26] - R. Coudert et R. R. Durand, *J. de Chimie Physique*, 80(6) (1983) 538-541.
- [27] - Y. Wormser et R. R. Durand, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 266 série C (1968) 1485.
- [28] - K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi and T. Isemura, "colloid Surfactant" Some Physico chemical Proprieties, *Academic Press*, New-York, (1963) 42.
- [29] - M. Eigen and E. Wicke, *Z. Elektro Chem.*, 55 (1951) 354.
- [30] - K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 432.
- [31] - J. T. G. Overbeek, *Chemisch Weekblad Nederl.*, 54 (1958) 687-691.
- [32] - P. A. Leduc, J. L. Fortier and J. E. Desnoyers, *J. Phys. Chem.* 78(2) (1974) 1217-1225.
- [33] - Landolt-Bornstein, New-Series IV/1b "Densities of binary aqueuse systems and heat capacities of liquid systems" Springer-verlag, Berlin-Heidelberg New-york, (1977).
- [34] - J. Koniced and I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 25(5) (1971) 1541-1551.
- [35] - A. Roux, M. G. Musbally, G; Perron et J. E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 24-28
- [36] - N. Nichols, R. Skold, C. Spink and I. Wadso, *J. Chem. Thermodynamics*, 8 (1976) 993-999.
- [37] - E. D. Goddard, C. A. G. Hoeve and C. G. Benson, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 593.
- [38] - I. Danielson and P. Stenius, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, 37(2) (1971) 264-280.
- [39] - C. Sin, I. Worsley and M. Criss, *J. of Sol. Chemistry*, 5(12) (1976) 867-879.
- [40] - B. Chawla and J. C. Ahluwalia, *J. of Sol. Chemistry*, 4(5) (1974) 383-389.
- [41] - J. L. Fortier, P. A. Leduc and J. E. Desnoyers, *J. of Sol. Chem.*, 3(4) (1974) 323-49.
- [42] - H. S. Frank, and W. Y. Wen, *Discuss. Faraday, Soc.*, 23 (1957) 133-140.

- [43] - J. E. Desnoyers and A. Hade, *J. of sol. Chem.*, 51 (1973) 187-91.
- [44] - H. Ruterjans, F. Schreiner, U. Sage and T. Ackermann, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 986.
- [45] - M. Mastroani and C. M. Criss, *J. Chem. Eng. Data*, 17 (1972) 222.
- [46] - C. Devisser and G. Somsen, *J. Chem. Soc. Faraday, Trans 1* 96 (1973) 1440.
- [47] - R. K. Mohanty and J. C. Ahluwalia, *J. Chem. Thermodynamics*, 4 (1972) 53.
- [48] - S. Lindenbaum, *J. Chem. Thermodynamics*, 3 (1971) 625-29.
- [49] - H. Snell and J Greyson, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2148.
- [50] - G. K. Bachlor, *Fluid Mec.* 74 (1976) 1.
- [51] - R. R. Philip et J. E. Desnoyers, *J. Sol. Chem.*, 1 (1972) 353.