

Annexes Bibliographiques

Annexes Bibliographiques	
Biblio poste 3B : DAUMARIE, GRIESMAR et SALZARD	2
Biblio poste 3C : DAUMARIE, GRIESMAR et SALZARD	3
Biblio poste 3C : SARRAZIN et VERDAGUER	5
Biblio poste 3C : BESSON et GUITTON	7
Biblio poste 2B : BUP 952.....	10
Biblio poste 2C : BUP 959.....	16

VIII.4 Étude de l'accumulateur au plomb

Temps de manipulation : 25 min

Matériel :	Produits :
- 1 bécher 500 mL	- PbSO ₄
- 2 électrodes en plomb (1,5 cm x 10 cm)	- H ₂ SO ₄ concentré Δ
- 1 fiole jaugée 250 mL	- HCl (0,10 mol.L ⁻¹)
- 2 pinces crocodile et fils électriques	- eau permuée
- 1 diode luminescente	
- 1 ampèremètre	
- 1 alimentation stabilisée en tension	
- 1 support statif + pinces	

VIII.4.1 Objectif

Tracer la courbe de décharge d'un accumulateur au plomb.

VIII.4.2 Manipulation

Laver les deux électrodes de plomb (sans les tordre) avec du détergent et un grattoir doux. Les rincer abondamment à l'eau permuée, puis les plonger 30 s dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹. Rincer soigneusement à l'eau permuée, puis sécher avec du papier. Régler l'alimentation stabilisée en court-circuit pour qu'elle fournisse une tension stable d'environ 2 V.

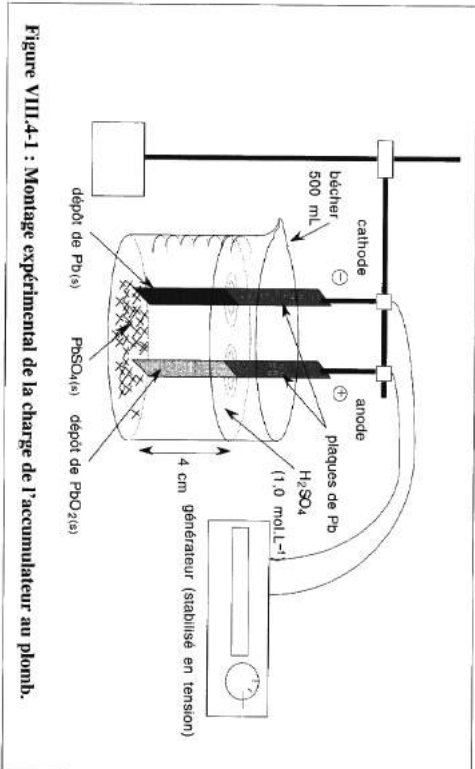


Figure VIII.4-1 : Montage expérimental de la charge de l'accumulateur au plomb.

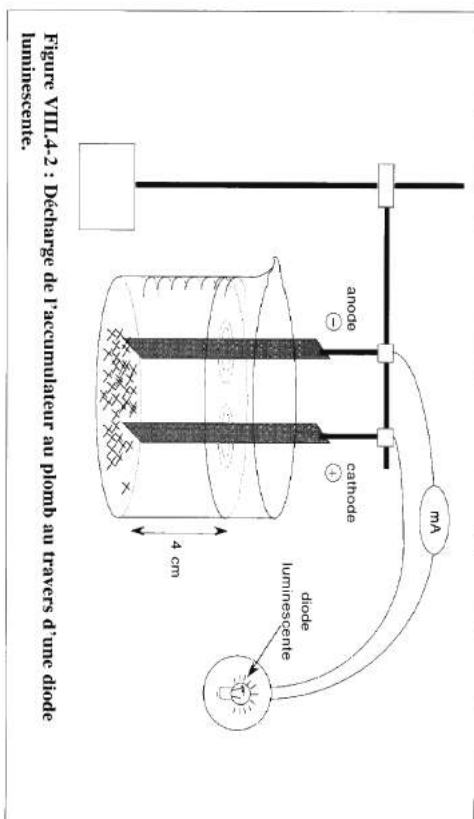
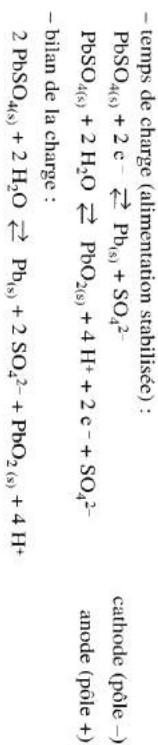


Figure VIII.4-2 : Décharge de l'accumulateur au plomb au travers d'une diode lumineuse.

Préparer 250,0 mL d'une solution d'acide sulfurique Δ (L+G+H) à 1,7 mol.L⁻¹. Transvaser cette solution dans le bécher de 500 mL. Ajouter 10 g de sulfate de plomb (II). Agiter. Plonger les deux électrodes de plomb (écartement 2 cm) sur 4 cm de hauteur (fig. VIII.4-1). Appliquer une tension de 2 V (I = 10 mA environ) pendant 10 min (charge de l'accumulateur). Au bout de 10 min exactement, observer la décharge en réalisant un court-circuit avec une petite diode lumineuse (qui s'allume et sert de témoin) et un ampère-mètre en série (fig. VIII.4-2). Tracer I = f (temps).

VIII.4.3 Discussion

L'accumulateur au plomb est facile à mettre en œuvre en laboratoire. C'est l'accumulateur que l'on rencontre dans les batteries de voiture. Cet accumulateur, par définition, fonctionne alternativement en électrolyseur (temps de la charge) et en pile (temps de la décharge). Pendant la charge, l'accumulateur fonctionne en récepteur (il accumule de l'énergie sous forme chimique), pendant la décharge, il devient générateur (il fournit de l'énergie électrique) :



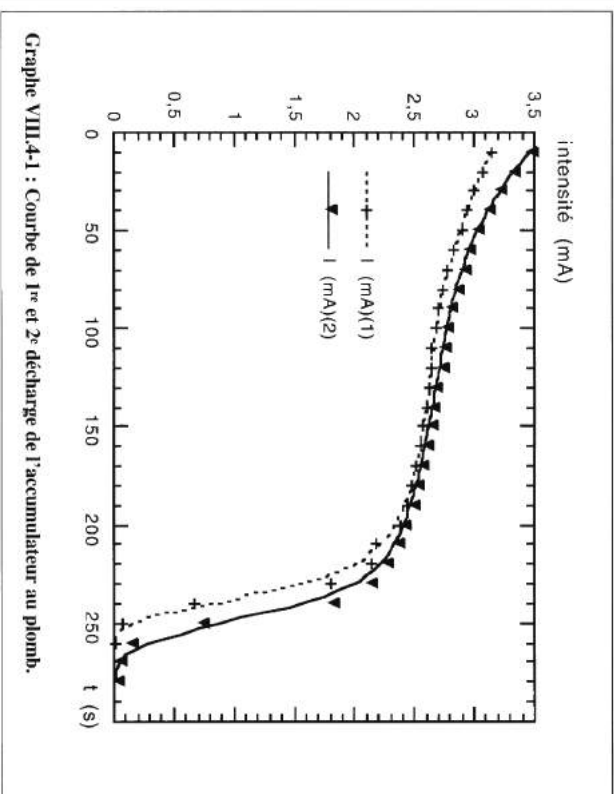
- temps de décharge (à travers la diode) :



- bilan de la décharge :



Après un temps de charge de 10 min (I = 14 mA, écartement 2 cm, hauteur immergée 4 cm), on observe les courbes de décharge présentées graphique VIII.4-1.



Graphique VIII.4-1 : Courbe de 1^{er} et 2^e décharge de l'accumulateur au plomb.

Le temps de décharge reste constant à chaque essai et vaut environ 200 s (I = 2,5 mA). Bien évidemment, un temps de charge plus long est nécessaire pour utiliser plus longtemps l'accumulateur. Les courbes de décharge sont superposables entre elles : l'accumulateur est fiable. La deuxième décharge est légèrement plus performante que la première : il faut donc toujours effectuer deux ou trois cycles de charge-décharge complets avant d'utiliser un accumulateur neuf au maximum de ses possibilités.

VIII.4.4 Données relatives à l'expérience⁴

Produit	M (g.mol ⁻¹)	Couple	E° (V) à 25°C
PbSO ₄	303	PbSO _{4(s)l} /Pb _(s)	-0,36
H ₂ SO ₄	98	PbO _{2(s)l} /PbSO _{4(s)l}	1,7
		Pb ²⁺ /Pb _(s)	-0,013

pK_s (PbSO₄) 7,8 à 25 °C

⁴ *Usuel de chimie générale et minérale*, Bernard & Busnot, Dunod.

□ DISCUSSION

Lors de l'électrolyse de la solution chlorhydrique, il se forme du dihydrogène à la cathode et du dichlore, essentiellement, à l'anode. La circulation d'un courant d'intensité i implique (cf. figure E5.2) que la différence de potentiel U aux bornes de la cellule soit :

$$U = E_2 - E_1 + \eta_{2a} - \eta_{1c} + R'i$$

R' désigne la résistance interne de la cellule, E_1 et E_2 sont respectivement les potentiels d'équilibre des couple H^+ / H_2 et Cl_2 / Cl^- dans les conditions opératoires, η_{2a} et η_{1c} sont respectivement les surtensions anodique de dégagement du dichlore et cathodique de dégagement du dihydrogène.

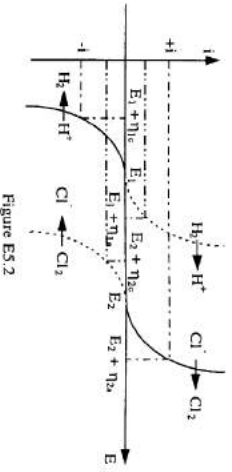


Figure E5.2

Lorsque l'électrolyse est arrêtée, l'intensité est nulle et la différence de potentiel entre les électrodes vaut $E_2 - E_1$.

Lorsque l'on ferme le circuit sur la résistance, la cellule électrochimique fonctionne en générateur et le courant dans l'ampèremètre circule dans le sens opposé à celui de l'électrolyse. Les branches des courbes intensité-potential indiquées lorsque la cellule fonctionne en pile sont celles représentées en pointillé sur la figure E5.2. L'anode est au potentiel $E_1 + \eta_{1a}$ et la cathode au potentiel $E_2 + \eta_{2c}$. La pile peut débiter quelques instants car une partie des gaz formés lors de l'électrolyse a été retenue par adsorption dans le graphite.

On trouvera une étude détaillée de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'hydrique sur électrode de graphite, avec tracé expérimental des courbes intensité-potential dans la référence (2).

1.2. ETUDE DE L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

■ EXPERIENCE 5.1/2

Accumulateur au plomb (3)

Produits et matériel

- solution d'acide sulfurique à 15 % ($\approx 1,7 \text{ mol.l}^{-1}$).
- bécber : deux plaques de plomb d'une dizaine de cm^2 ($2 \times 5 \text{ cm}$) ; électrode au calomel saturée.
- générateur de courant continu ; milliampèremètre ; millivoltmètre électronique.

- facultativement un second millivoltmètre et deux tables tracantes comportant une base de temps (X - T).

Mode opératoire

Placer les deux plaques de plomb parallèlement l'une à l'autre à une distance de l'ordre de 1 cm, puis les plonger dans de l'acide sulfurique (partie immer-

gée 2 x 3 cm environ). Introduire dans la solution, entre ces plaques, l'extrémité de l'électrode au calomel saturée.

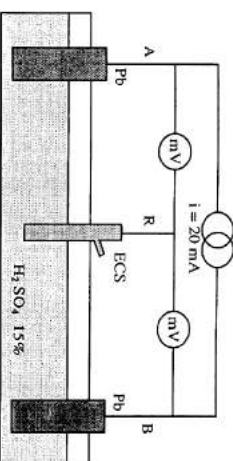


Figure E5.3

Réaliser le montage électrique intensiostatique représenté schématiquement sur la figure E5.3. L'intensité de charge i_c est fixée à une valeur voisine de 20 mA. Charger l'accumulateur pendant 10 minutes environ. Changer ensuite le sens de circulation du courant et fixer l'intensité de décharge i_d à 20 mA environ. Lorsque le potentiel de l'électrode positive commence à diminuer, repasser en charge. Après deux cycles de charge et de décharge, les électrodes sont stabilisées. Effectuer un troisième cycle pendant lequel les tensions $E_a - E_r$ et $E_b - E_r$ sont enregistrées au cours du temps (durée de la charge de l'ordre de 10 minutes) ; selon le matériel dont on dispose, l'acquisition des données $E_a - E_r$ et $E_b - E_r$ peut être manuelle, automatisée avec tracé direct sur table tracante X-Y ou informatisée avec acquisition d'un fichier de valeurs. Tracer les caractéristiques de charge et de décharge pour chaque électrode.

Calculer les rendements en courant et en énergie de l'accumulateur au cours du cycle.

Une variante simple pour manipulation de travaux pratiques peut être trouvée dans la référence (4).

□ DISCUSSION

L'allure des caractéristiques de charge et de décharge est donnée sur la figure E5.4.

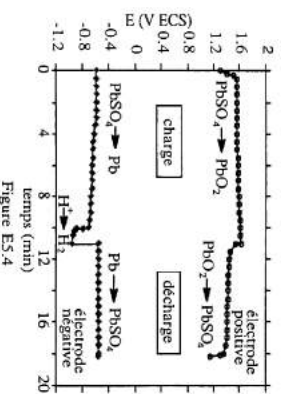


Figure E5.4

Pendant la charge, le potentiel de la borne positive est voisin de 1,6 V ECS, potentiel nécessaire pour oxyder $PbSO_4$ en PbO_2 à la vitesse imposée. La variation du potentiel de la borne négative fait apparaître l'intervention de deux systèmes. Au début de la charge, il y a réduction de $PbSO_4$ en Pb , qui se produit à un potentiel de l'ordre de -0,6 V ECS. Lorsque la quantité de $PbSO_4$ réductible est épuisée, pour

que l'accumulateur soit toujours parcouru par un courant de même intensité. Le potentiel devient plus négatif et l'on observe alors la réduction des protons à la surface du plomb, qui se produit vers - 1 V ECS pour la vitesse imposée. La durée de la première phase dépend du fonctionnement antérieur de l'accumulateur ; aussi, pour observer la réduction des protons, est-il nécessaire de charger l'accumulateur suffisamment longtemps.

A la décharge, le potentiel de la borne négative (anode) reste remarquablement constant vers - 0,55 V ECS ; ceci est dû au fait que l'oxydant et le réducteur du couple sont deux solides (PbSO_4 et Pb) et que l'activité des ions sulfate dans la solution change très peu au cours de la décharge. Le potentiel de la borne positive est légèrement supérieur à 1,4 V ECS. La fin de la décharge, qui correspond à la situation d'un accumulateur déchargé, « à plat », est indiquée par une diminution rapide du potentiel de la cathode (électrode positive), qui correspond à l'épuisement de PbO_2 réductible à la surface de l'électrode.

Deux grandeurs rendent compte de la qualité d'un accumulateur : le « rendement en courant » et le « rendement énergétique ».

Le « rendement en courant » R_q est le rapport de la quantité d'électricité Q_d qui circule dans l'accumulateur pendant la décharge à la quantité d'électricité Q_c qui a circulé pendant la charge :

$$R_q = Q_d / Q_c = \frac{\int_{\text{décharge}} i_d dt}{\int_{\text{charge}} i_c dt}$$

Si la charge et la décharge sont effectuées à une même intensité constante, R_q est mesuré simplement par le rapport de la durée de la décharge à celle de la charge.

R_q rend compte de l'existence des réactions secondaires et de l'adhérence des solides PbO_2 et PbSO_4 aux électrodes. Dans les conditions opératoires proposées, R_q est de l'ordre de 80 %.

Le rendement énergétique R_w est le rapport de l'énergie W_d que restitue l'accumulateur pendant la décharge à l'énergie W_c qui lui a été fournie pendant la charge. Il peut s'exprimer en fonction des intensités et de la tension U aux bornes :

$$R_w = W_d / W_c = \frac{\int_{\text{décharge}} U_d i_d dt}{\int_{\text{charge}} U_c i_c dt}$$

R_w rend compte à la fois des facteurs qui influencent R_q et de la cinétique des réactions électrochimiques puisqu'il comprend les termes de surtension dans U_d et dans U_c , ainsi que la chute ohmique dans l'accumulateur. R_w est donc nécessairement inférieur à R_q . R_w est de l'ordre de 60% à 70 % dans les conditions expérimentales proposées.

MANIPULATION XIX

ACCUMULATEURS

XIX-A. — PRINCIPES GÉNÉRAUX

A-1. — Définition.

Un accumulateur est une chaîne électrochimique à deux électrodes. Les deux systèmes électrochimiques utilisés doivent avoir des tensions thermodynamiques suffisamment différentes l'une de l'autre pour que la f.e.m. $E_{f=0}$ de l'accumulateur soit utilisable (1 volt au minimum).

Au cours d'une décharge dans une résistance électrique, les deux électrodes restent reversiblement polarisables tant que la masse des espèces réagissantes est importante. Si, par contre, la quantité d'électricité utilisée en décharge est trop grande, l'une au moins des deux électrodes (en général l'électrode positive) acquiert une polarisation rémanente importante et la f.e.m. E de l'accumulateur devient très faible, donc inutilisable.

Toutefois, contrairement au cas des piles, les deux systèmes électrochimiques et l'électrolyte utilisés sont choisis pour qu'on puisse, lorsque la décharge n'a pas été poussée trop loin, reproduire l'état interfacial initial des électrodes en appliquant aux bornes de l'accumulateur une d.d.p. opposée à E (charge).

A-2. — Conditions de bon fonctionnement d'un accumulateur.

Pour être utilisable un accumulateur doit remplir les conditions suivantes :
 a) il doit être (par définition) rechargeable, c'est-à-dire qu'à chacune des deux électrodes doit pouvoir se produire une réaction de charge inverse de la réaction de décharge. Aucune réaction parasite ne doit intervenir en recharge, ce qui impose que les tensions d'électrodes ne s'écartent pas trop des tensions d'équilibre, donc que les réactions électrochimiques mises en jeu soient aussi

XIX-A

PRINCIPES GÉNÉRAUX

135

rapides que possible. Il en résulte qu'en décharge, la f.e.m. E n'est que très légèrement inférieure à la f.e.m. d'abandon $E_{f=0}$ de l'accumulateur chargé.

b) Il ne doit y avoir aucune interaction entre les deux électrodes. En particulier, la concentration du cation métallique correspondant à chacun des deux systèmes doit être faible dans l'électrolyte. Ce cation risque en effet de perturber le fonctionnement de l'autre électrode, soit pendant la charge, soit pendant la décharge (selon le type). C'est la première raison pour laquelle l'électrolyte est souvent choisi de façon à transformer (après la première charge) les électrodes métalliques en électrodes de deuxième espèce. D'autre part la faible concentration du cation correspondant à l'électrode négative évite que, au cours de la recharge, ce cation ne soit réduit sur cette électrode avec formation, dans de mauvaises conditions, d'un dépôt métallique dentritique susceptible de provoquer des courts-circuits entre les deux électrodes.

c) L'accumulateur, une fois chargé, doit pouvoir garder sa f.e.m. initiale $E_{f=0}$ le plus longtemps possible. Les électrodes ne doivent donc pas être attaquées par le solvant. Deux possibilités peuvent être envisagées pour atteindre ce résultat :

— choisir des électrodes sur lesquelles les surtensions d'oxydation et de réduction du solvant soient élevées;

— utiliser un électrolyte contenant un anion passivant les électrodes, c'est-à-dire pratiquement tel qu'après une première charge, les électrodes métalliques se recouvrent d'un produit insoluble qui les transforme en électrodes de deuxième espèce (cf. condition b) ci-dessus).

d) Dans certains cas enfin, l'électrolyte doit en plus contenir un anion dépassivant qui permet un démarrage instantané de l'accumulateur lorsqu'il est sollicité. Ce sont des anions à mobilité beaucoup plus forte que celle de l'anion passivant et dominant un sel soluble avec le métal des électrodes.

A-3. — Paramètres caractéristiques d'un accumulateur.

En pratique, un accumulateur sera caractérisé par :

- sa capacité (en A.h) (quantité maximale d'électricité qu'il peut restituer) ;
- son rendement coulombique (*) ρ_Q : rapport de la quantité d'électricité restituée pendant la décharge à la quantité fournie pendant la charge ;
- son rendement en énergie (**) ρ_E défini de façon analogue ;
- ses courbes caractéristiques de charge et de décharge, donnant, à intensité constante, la variation de la d.d.p. aux bornes en fonction du temps : $U = f(t)$.

La « caractéristique de polarisation » : $U = f(I)$, d'un intérêt plus théo-

(*) On remarquera que le mot rendement employé ici pour un accumulateur n'a pas le sens défini précédemment (p. 91) pour une production électrochimique.

rique, résulte simplement des courbes de polarisation de chaque électrode. Les techniciens utilisent encore d'autres caractéristiques dont il conviendrait toujours de préciser la définition.

Le choix d'un type d'accumulateur dépend de son utilisation. Il est conditionné par un problème de poids, souvent lié à un problème de prix (utilisation en traction par exemple) ou un problème de volume (utilisation pour la traction, les sous-marins et certains appareils électroniques portatifs par exemple). Ce choix peut être guidé par la considération des grandeurs suivantes :

- l'énergie massique (énergie spécifique) en Wh.kg⁻¹;
- l'énergie volumique (en Wh.dm⁻³);
- la puissance massique (spécifique) en W.kg⁻¹;
- la puissance volumique en W.dm⁻³.

Une valeur élevée des deux premières grandeurs permet une utilisation de longue durée dans des conditions où sont limités soit le poids, soit le volume. Une valeur élevée des deux dernières permet une utilisation brève mais à fort débit, dans les mêmes conditions.

Une autre des qualités essentielles d'un accumulateur est sa durée de vie, c'est-à-dire le nombre de cycles de charge et de décharge qu'il peut supporter.

A-4. — Principe de l'accumulateur au plomb.

En milieu sulfurique concentré ($-0,5 < \text{pH} < 1$), le plomb possède trois états d'oxydation stables sous la forme Pb, Pb²⁺ et PbO₂ (*). En effet bien que Pb et PbO₂ soient théoriquement susceptibles de réagir sur l'eau, la réduction de celle-ci sur Pb et son oxydation sur PbO₂ présentent de fortes surtensions. L'attaque de Pb et celle de PbO₂ sont donc lentes.

En milieu sulfurique d'autre part, les ions Pb²⁺ sont en équilibre avec le sulfate de plomb très peu soluble et comme, pour les pH envisagés, l'acide sulfurique ne subit que sa première dissociation ($\text{p}K_2 = 1,9$), la concentration $|\text{Pb}^{2+}|$ est fixée par l'équilibre :



En fait, comme l'électrolyte contient seulement de l'acide sulfurique, on a $|\text{H}^+| = |\text{HSO}_4^-|$, aux coefficients d'activité près. Il reste donc seulement :

$$\log |\text{Pb}^{2+}| = -5,87.$$

A-4.1. — **Formation de l'accumulateur (première charge).** — Au cours de l'électrolyse de H₂SO₄ entre deux électrodes de plomb, l'anode

(électrode positive) s'oxyde et, si l'intensité (et par conséquent aussi la tension e_a) est suffisante, elle se reconvre de PbO₂.

À la cathode (électrode négative), il se dégage de l'hydrogène qui ne modifie pas la nature de l'interface.

Les deux réactions s'écrivent :



Nous avons ainsi constitué l'accumulateur : $\text{PbO}_2/\text{HSO}_4^-/\text{Pb}$.

A-4.2. — **Décharge de l'accumulateur.** — L'oxydation de Pb, comme la réduction de PbO₂, conduisent à la formation de Pb²⁺ :

— à l'anode (électrode négative) :



— à la cathode (électrode positive) :



avec

$$e_+ = 1,482 - 0,12 \text{ pH} - 0,03 \log |\text{Pb}^{2+}| \text{ (V/ENH)}.$$

Compte tenu de la concentration en Pb²⁺ qui est limitée par la formation de PbSO₄ et de la relation $|\text{H}^+| = |\text{HSO}_4^-|$, les deux réactions s'écrivent :

— à l'électrode négative :



— à l'électrode positive :



avec

$$e_+ = 1,655 - 0,12 \text{ pH (V/ENH)}$$

et le bilan global :



La f.e.m. de l'accumulateur est donc :

$$E_{\text{f.e.m.}} = e_+ - e_- = 1,955 - 0,12 \text{ pH (V)}.$$

On voit que la décharge consomme de l'acide sulfurique, détruit la couche d'oxyde de l'électrode positive et conduit à une formation de PbSO₄ aux deux électrodes.

A-4.3. — **Recharge de l'accumulateur.** — Elle donne lieu aux réactions inverses de l'étape précédente. Toutefois, à l'électrode négative, c'est le dégagement d'hydrogène qui est prépondérant.

(*) Dans cette étude simplifiée, nous ne tiendrons pas compte des degrés + I et + V qui paraissent bien intervenir dans le fonctionnement de l'accumulateur, non plus que de la possibilité théorique d'existence de Pb⁴⁺ à pH < 0.

A-5. — Principe de l'accumulateur alcalin.

Le fonctionnement de ces accumulateurs correspond approximativement au bilan global :



Ce bilan ne tient pas compte de la formation possible d'autres degrés d'oxydation du nickel (NiO_2 , Ni_3O_4 ...), ni de la participation éventuelle aux réactions électrochimiques du fer support d'électrode.

XIX-B. — MANIPULATION

B-1. — Étude de l'accumulateur au plomb.

B-1.1. — Conditions opératoires et conduite de l'expérience.

- Cellule : bécber de 300 cm³.
- Électrodes : deux grilles de plomb (environ 5 cm × 6 cm) extraites d'un accumulateur commercial.
- Electrolyte : 250 cm³ d'une solution H_2SO_4 à 20 %.
- Agitation à vitesse constante.
- Électrode de référence au calomel. Extrémité du siphon de l'électrode de référence placée entre les deux électrodes.
- Montage intensostatique. Un inverseur permet de passer rapidement de la charge à la décharge.

L'intensité de charge sera fixée à 100 mA (mise en série d'une résistance convenable). Durée de charge : 10 mn.

La décharge sera faite dans une résistance variable de 100 Ω, ajustée pour fixer l'intensité à 80 mA. En fin d'expérience, on modifiera la valeur de cette résistance pour maintenir l'intensité le plus longtemps possible à la valeur prévue (l'emploi d'une résistance de 1000 Ω permettrait de fixer plus longtemps l'intensité mais prolongerait beaucoup trop la manipulation). Une baisse brutale de la f.e.m. indique la fin de la décharge.

Au bout de deux cycles de charge et de décharge, les électrodes sont stabilisées. On refait un troisième cycle au cours duquel les tensions des deux électrodes e_+ et e_- et la d.d.p. aux bornes U seront mesurées régulièrement (caractéristiques de charge et de décharge).

B-1.2. — Caractéristiques de l'accumulateur au plomb. — La figure XIX-1 montre l'évolution des tensions d'électrode au cours de la charge, puis de la décharge et les caractéristiques correspondantes.

a) **Caractéristiques de charge.** — La d.d.p. U aux bornes va croissant et est supérieure à 2,5 V.

La tension observée à l'électrode positive ($e_+ = 1,65$ V/ECS, soit 1,90 V/ENH) montre qu'il existe une surtension d'environ 0,3 V lors de la formation de PbO_2 à cette densité de courant anodique. Cette tension est constante.

Par contre, celle de l'électrode négative varie et entraîne l'accroissement de la d.d.p. U aux bornes; elle décroît en effet régulièrement de $-0,54$ V/ECS à $-1,19$ V/ECS. Ceci provient du dégagement d'hydrogène sur le plomb. Une gaine gazeuse se forme progressivement et augmente en conséquence la surtension nécessaire au passage des 100 mA imposés.

b) **Caractéristiques de décharge.** — C'est ici l'électrode positive qui est responsable de l'évolution de la f.e.m. Sa tension présente un palier à 1,44 V/ECS, soit 1,69 V/ENH.

La capacité de l'accumulateur dépend donc étroitement de la tenue de l'électrode positive. La formation de trous dans la couche d'oxyde et la mise à nu du plomb qui s'ensuit, expliquent la baisse de la tension e_+ en fin de palier.

La tension de l'électrode négative reste très stable ($-0,56$ V/ECS, soit $-0,31$ V/ENH). Elle correspond à l'électrode réversible de deuxième espèce $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{HSO}_4^-$.

Pendant la décharge, les surtensions aux deux électrodes sont très faibles et stables. La f.e.m. est donc elle-même très stable ($E = 2$ V). C'est un des principaux avantages de ce type d'accumulateur.

B-1.3. — Rendements de l'accumulateur au plomb.

— Quantité d'électricité fournie par l'accumulateur : 80 mA pendant 8 mn, soit $10,7 \cdot 10^{-3}$ Ah.

— Rendement coulombique :

$$\rho_Q = \frac{80 \times 8}{100 \times 10} = 0,64.$$

— Rendement en énergie :

$$\rho_E = \frac{\int_{\text{décharge}} U \bar{I} dt}{\int_{\text{charge}} U \bar{I} dt} = 0,56$$

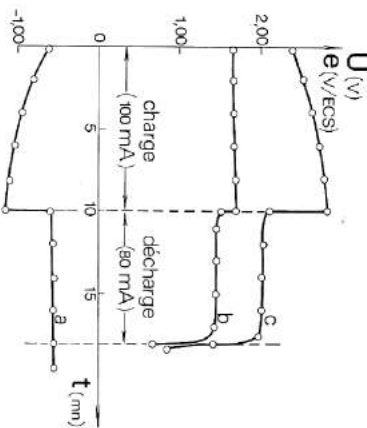


FIG. XIX-1. — Accumulateur au plomb :
(a) tension de l'électrode négative;
(b) tension de l'électrode positive;
(c) d.d.p. aux bornes.

Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or

par Jonathan PIARD, Franck MAISONNEUVE

Département de Chimie

ENS Cachan - 94325 Cachan Cedex

jonathan.piard@ens-cachan.fr

franck.maisonneuve@ppsm.ens-cachan.fr

Clemence ALLAIN

Laboratoire PPSM

ENS Cachan - 94325 Cachan Cedex

clemence.allain@ppsm.ens-cachan.fr

et Delphine SCHAMING

Laboratoire ITODYS

Université Paris Diderot (Paris 7) - 75205 Paris Cedex 13

delphine.schaming@univ-paris-diderot.fr

RÉSUMÉ

Après une brève introduction sur les nanotechnologies et les nanoparticules d'or, la notion de résonance plasmon est abordée. Puis la synthèse à partir de $KAuCl_4$ et de citrate de sodium de deux échantillons de nanoparticules d'or par la méthode de Turkevich est décrite. La caractérisation de la taille des nanoparticules pour ces deux échantillons est ensuite effectuée en déterminant la longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{max}) et en comparant sa valeur à une courbe d'étalonnage théorique ($\lambda_{max} = f(\text{taille})$) obtenue via le logiciel libre MiePlot. Finalement, la formation d'agrégats de nanoparticules d'or est mise en œuvre par ajout de NaCl saturé.

1. LES NANOPARTICULES D'OR [1-2]

1.1. Les nanoparticules

Les nanosciences et nanotechnologies peuvent être considérées comme l'étude de la conception et de la caractérisation ainsi que de l'application de structures, de dispositifs ou de systèmes dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm. Dans ce domaine, les nanotubes de carbone, grâce à leurs extraordinaires propriétés de résistance et dureté et leurs potentielles conductivités électrique et thermique élevées sont des exemples de nanostructures connues du grand public. Ces nanomatériaux sont parmi les premiers produits industriels issus des nanotechnologies ayant des applications industrielles : vêtements (gilets pare-balles), équipements sportifs (raquettes de tennis, vélos...) ou Indus-

Enseignement expérimental

trie des polymères (composites polyéthylène-nanotube). D'autres types de nanomatériaux font l'objet de recherches, en particulier les nanoparticules.

Les nanoparticules sont des objets dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Ces nano-objets se situent donc au confluent des échelles microscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomistique). D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules apparaît essentielle afin d'élargir notre compréhension de la matière. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nanoparticules ne s'arrête pas là. En effet, ces nanomatériaux présentent des propriétés particulières et originales attribuables à des effets de taille. Ainsi, certaines nanoparticules semi-conductrices (quantum dots⁽¹⁾) présentent un élargissement de l'écart entre les bandes de valence et de conduction lorsque leur taille décroît, leur conférant des propriétés optiques originales. Les nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt) montrent une forte bande d'extinction dans le domaine visible (bande plasmon) [3].

En outre, ces objets nanométriques sont assimilables à des briques de base vers la construction de dispositifs fonctionnels de tailles micrométriques. On note leur utilisation dans des domaines aussi divers que la santé (chênes solaires, cosmétiques...), la biologie, le photovoltaïque, le stockage de l'information, l'imagerie, l'électronique ou encore la catalyse [4-6].

1.2. Les nanoparticules d'or

Les suspensions de nanoparticules d'or (« or colloïdal ») sont connues depuis l'Antiquité pour leur couleur rouge intense. Elles ont été notamment utilisées pour la coloration d'objets en verre. L'un des exemples les plus célèbres est la coupe de Lycurgus datant de 400 apr. J.-C. (cf. figure 1). Le verre de cette coupe contient des nanoparticules d'or

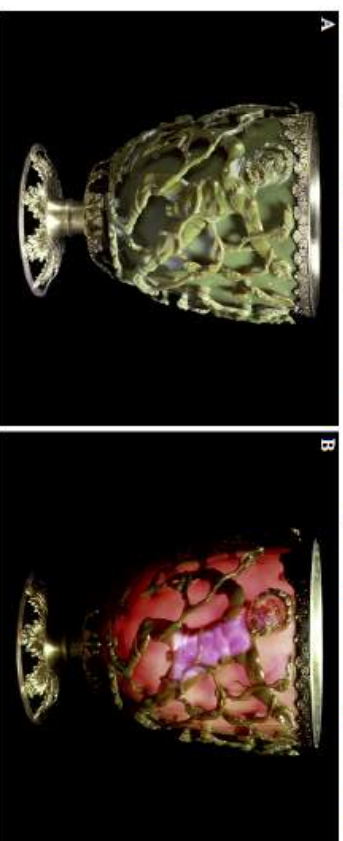


Figure 1 : Image de la Coupe de Lycurgus (A) en réflexion et (B) en transmission.
(© The Trustees of the British Museum).

(1) Les quantum dots (point ou boîte quantique en français) sont des nanocristaux de matériau semi-conducteur de taille inférieure à 10 nm.

et d'argent. Son originalité provient de sa couleur qui varie selon le mode d'observation. En réflexion (source lumineuse extérieure), la coupe apparaît verte (cf. figure 1A) alors qu'en transmission (source lumineuse intérieure), celle-ci possède une couleur rouge (cf. figure 1B) [7].

De même, la coloration rouge rubis des vitraux de la cathédrale de Chartres est due à la présence de nanoparticules d'or. L'étude scientifique de ces nanoparticules a débuté avec les travaux de Michael Faraday au milieu du XIX^e siècle [8], et elles sont à l'heure actuelle l'objet d'un intérêt scientifique intense et présentent plusieurs applications prometteuses. Parmi ces applications, on peut citer la dépollution, notamment la catalyse par les nanoparticules d'or de la transformation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂, ainsi que des applications en biologie (agents de contraste pour localiser des cellules cancéreuses, et thérapie par hyperthermie)⁽²⁾.

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or dépendent fortement de leur taille, de leur forme, de leur état d'agrégation et de leur environnement local. Parmi les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'or sphériques de tailles contrôlées, la méthode de Turkevich [9-10] est la plus populaire, car elle est simple à mettre en œuvre. Elle se déroule en milieu aqueux et donne des résultats très reproductibles. Cette méthode est basée sur la réduction par le citrate de sodium (Red) et de stabilisant (cf. figure 2). Le citrate de sodium sert à la fois de réducteur (Red) et de stabilisant (cf. figure 2). En tant que stabilisant, il permet de diminuer la croissance des nanoparticules après la phase de germination et ainsi de contrôler leurs tailles et d'empêcher la formation d'agrégats.

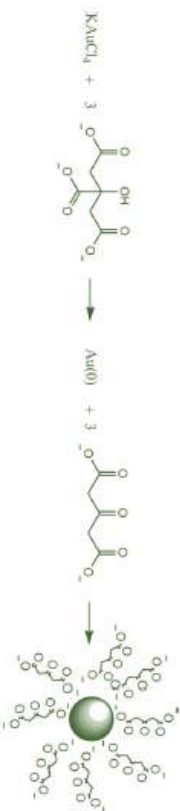


Figure 2 : Schéma de principe de la synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de Turkevich⁽²⁾.

D'autres méthodes, notamment photochimiques ou basées sur la réduction de sels d'or en présence de germes cristallins, permettent d'obtenir des nanoparticules non sphériques, telles que des nano-bâtonnets.

- (2) Pour des informations complémentaires, voir notamment le site Internet du Groupement de recherches (GdR) Or-Nano : <http://www.insp.jussieu.fr/weborama/1/index.html>
- (3) Les nanoparticules d'or, en présence de citrates stabilisateurs, sont négativement chargées et l'équilibre électrostatique est assuré par les cations Na⁺ en solution. De plus des charges positives en surface des nanoparticules dues à de l'or non réduit peuvent être présentes et donc être neutralisées par les charges négatives des citrates.

Enseignement expérimental

Pour une synthèse de nanoparticules en milieu non aqueux, la méthode de Brust [11] est la plus utilisée. Elle consiste à mélanger une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HAuCl₄ à une solution de bromure de tétracylammonium (TOAB) dans le toluène, puis à y ajouter du tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) comme réducteur. Le TOAB joue le rôle de stabilisant et de catalyseur de transfert de phase.

1.3. Notion de résonance plasmon

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase. En effet, lorsque le nuage d'électrons est déplacé par rapport aux noyaux métalliques par interaction avec le champ électrique, il se crée une force de rappel due à l'attraction coulombienne entre noyaux et électrons (cf. figure 3). Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface.

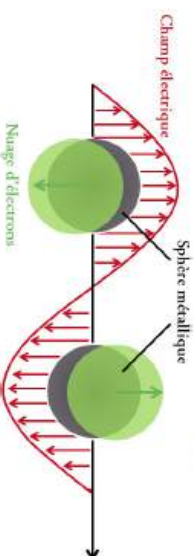


Figure 3 : Représentation schématisée des oscillations de plasmon pour une nanoparticule sphérique, montrant le déplacement des électrons de conduction par rapport aux noyaux [14].

La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal. Elle a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent, d'où la coloration particulière de ces nanoparticules. Si la particule est sphérique et beaucoup plus petite que la longueur d'onde (rayon < quelques dizaines de nanomètres) alors la position de la résonance plasmon est indépendante de la taille de la particule. Elle dépend alors de l'indice de réfraction complexe du métal ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules, et peut être calculée en considérant un dipôle dans un champ électrostatique (calcul de Rayleigh) [12-13]. Ainsi, des nanoparticules d'or de 20 nm ont une bande de résonance de plasmon vers 520-530 nm (absorption dans le vert) et sont rouges. L'or sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur dorée si caractéristique.

Si la particule d'or est sphérique et plus grande que quelques dizaines de nanomètres alors il faut prendre en compte les résonances quadrupolaires (théorie de Mie [12-15]). Dans ce cas, le spectre d'absorption présente plusieurs pics, et globalement la position de la résonance se déplace dans les plus grandes longueurs d'onde si on augmente

la taille de la particule. Mais il n'y a malheureusement pas de relation simple entre la taille et la position de la résonance.

De même, lorsqu'une suspension d'or colloïdal coagule partiellement et que deux nanoparticules se retrouvent à des distances inférieures à quelques diamètres, l'une de l'autre, leurs plasmons interagissent et la bande de résonance plasmon est décomposée en deux composantes, une longitudinale (décalée vers le rouge) et une transverse (faiblement décalée vers le bleu par rapport au cas de la particule sphérique) [16]. On retrouve aussi ces deux bandes si l'on regarde le spectre d'absorption de nanoparticules non sphériques.

2. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'OR

2.1. Produits

- KAuCl_4 , Tétrachloraurate (III) de potassium (CAS n° 13682-61-6) ;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}$, Citrate de sodium tribasique dihydraté (CAS n° 6132-04-3) ;
- Eau distillée ;
- Solution aqueuse de NaCl saturé.

2.2. Matériel

- Spectrophotomètre UV-visible ;
- Cuves en quartz, verre ou plastique⁽⁴⁾ ;
- 2 erlenmeyers de 25 mL ;
- 1 erlenmeyer de 50 mL ;
- 1 fiole jaugée de 20 mL ;
- 1 agitateur magnétique chauffant + 2 barreaux aimantés ;
- 1 pipette graduée de 10 mL ;
- Micropipette (100 - 1000 μL).

2.3. Mode opératoire [17]

2.3.1. Échantillon n° 1

Préparer une solution de KAuCl_4 à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau en plaçant 76 mg de poudre de KAuCl_4 dans une fiole jaugée de 20 mL et en complétant par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Préparer 30 mL d'une solution de citrate de sodium à 1 % en masse dans un erlenmeyer de 50 mL. Dans un erlenmeyer de 25 mL, introduire 0,7 mL (700 μL) de cette solution d'or et ajouter 9,3 mL d'eau distillée. La solution obtenue

(4) Pour avoir des informations sur les bandes d'absorption dans l'UV, choisir des cuves en quartz.

Enseignement expérimental

est d'une couleur jaune pâle. Mettre la solution sous agitation et chauffer à ébullition en plaçant l'erlenmeyer sur la plaque chauffante à 150 °C. Puis tout en poursuivant le chauffage et en agitant, ajouter 0,5 mL de la solution de citrate de sodium à 1 % en masse à l'aide d'une micropipette. Attendre quelques minutes que la solution passe du jaune clair à l'incolor (État intermédiaire I, EI I)⁽⁵⁾ puis au gris (État intermédiaire II, EI II) et rapidement au violet (État intermédiaire III, EI III) et enfin au rouge bordeaux (État final) (cf. Figure 4)⁽⁶⁾. On obtient ainsi l'échantillon n° 1 de nanoparticules. Diluer alors dix fois la solution obtenue (1 mL dans 10 mL d'eau distillée)⁽⁷⁾ et enregistrer le spectre d'extinction UV-Vis entre 400 et 800 nm de cette solution diluée. Le blanc sera effectué avec une cuve remplie d'eau. Noter les maxima d'absorption.

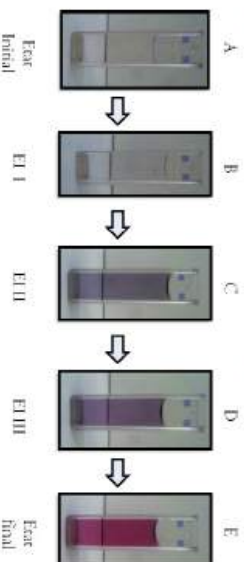


Figure 4 : Évolution de la couleur lors de la fabrication de l'échantillon n° 1. (A) État initial jaune pâle ; (B) État intermédiaire I incolore (EI I) ; (C) État intermédiaire II gris (EI II) ; (D) État intermédiaire III violet (EI III) et (E) État final rouge bordeaux en fin d'expérience. Les images correspondent aux solutions non diluées.

2.3.2. Échantillon n° 2

En suivant le même protocole que précédemment, mais en ajoutant cette fois-ci 0,1 mL de citrate de sodium, on obtient alors l'échantillon n° 2 de nanoparticules. Après l'ajout de citrate, attendre que la solution passe du jaune clair à l'incolor (État intermédiaire I, EI I) puis au gris-bleu (État intermédiaire II, EI II) puis bleu-violet (État intermédiaire III, EI III) et enfin au violet (cf. figure 5, page ci-contre). Diluer la solution dix fois et enregistrer le spectre d'extinction UV-Vis. Noter les maxima d'absorption.

2.3.3. Échantillon n° 3

Prélever environ 1 mL de l'échantillon n° 1 et ajouter environ 2 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite quelques gouttes de solution saturée de NaCl ce qui provoque l'aggré-

(5) Ce changement de couleur n'est pas toujours observable et est fortement dépendant des conditions de chauffage.

(6) La suspension obtenue en fin d'expérience peut encore évoluer dans certains cas pour prendre une coloration rouge très marquée. Cette évolution est à mettre sur le compte à la fois d'une diminution de la taille des nanoparticules et d'une distribution en taille plus homogène des nanoparticules.

(7) La dilution par 10 est mentionnée à titre indicatif et toute autre dilution est possible pourvu que l'absorbance au maximum d'absorption se situe entre 0,1 et 1.

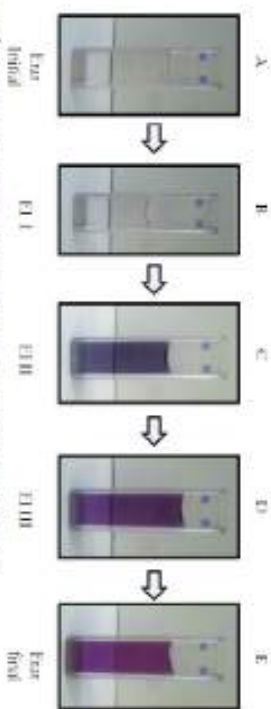


Figure 5 : Evolution de la couleur lors de la fabrication de l'échantillon n° 2.

(A) Etat initial jaune pâle ; (B) Etat intermédiaire I incolore (EI I) ; (C) Etat intermédiaire II gris-bleu (EI II) ; (D) Etat intermédiaire III bleu-violet (EI III) et (E) Etat final violet en fin d'expérience. Les images correspondent aux solutions non diluées.

tion des nanoparticules. La solution passe d'une couleur rouge à une couleur bleue (cf. figure 6) : l'échantillon n° 3.

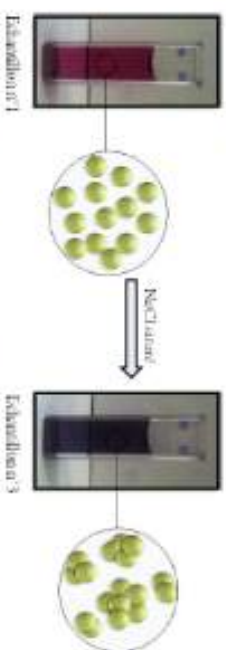


Figure 6 : Evolution de la couleur et schéma explicatif lors de l'ajout de NaCl à l'échantillon n° 1 pour former l'échantillon n° 3. Les images correspondent aux solutions non diluées.

Remarques

- Dans le cas des échantillons n° 1 et n° 2, des spectres d'extinction des états intermédiaires peuvent être enregistrés afin de suivre l'évolution de la taille et de la dispersion en taille au cours du processus de formation des nanoparticules (cf. paragraphe 3.2).
- Les spectres UV-Visible obtenus sont ici des spectres d'extinction, car ceux-ci tiennent compte à la fois de l'absorption et de la diffusion. En effet, on obtient ici des suspensions (particules solides dispersées dans un liquide) qui en plus de leurs propriétés d'absorption possèdent la capacité de diffuser la lumière.

3. DÉTERMINATION DE LA TAILLE DES NANOPARTICULES

3.1. Courbe d'étalonnage

Il n'existe pas de relation analytique simple permettant d'obtenir la position de la résonance plasmon en fonction de la taille de la nanoparticule d'or. Toutefois, celle-ci

Enseignement expérimental

peut être calculée numériquement en utilisant le logiciel libre *MiePlot*⁽⁸⁾. La figure 7 et le tableau 1 ci-dessous donnent les valeurs calculées pour une nanoparticule d'or sphérique dans l'eau à 25 °C.

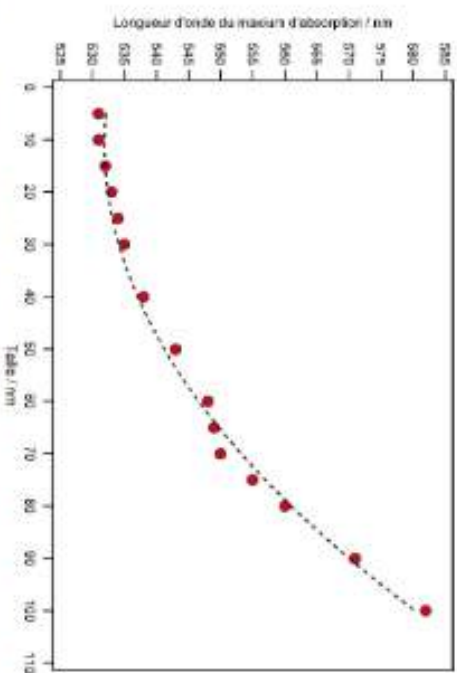


Figure 7 : Longueur d'onde du maximum d'absorption (position de la résonance plasmon) en fonction du diamètre de la particule, calculée à l'aide du logiciel *MiePlot* pour une nanoparticule d'or dans l'eau à 25 °C. La courbe en pointillés est un support visuel et n'a donc aucune signification physique.

Taille /nm	5	10	15	20	25	30	40	50
λ_{max} /nm	531	531	532	533	534	535	538	543
Taille /nm	60	65	70	75	80	90	100	
λ_{max} /nm	548	549	550	555	560	571	582	

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des valeurs de λ_{max} théoriques obtenues en utilisant le logiciel libre *MiePlot* pour plusieurs tailles de nanoparticules à 25 °C.

3.2. Résultats

La caractérisation de la taille des nanoparticules d'or obtenues est effectuée par l'enregistrement des spectres d'extinction au cours du processus de formation.

3.2.1. Échantillon n° 1

Les spectres d'extinction des états intermédiaires II et III ainsi que de l'état final sont donnés en figure 8 (cf. page ci-contre). On observe alors que pour l'état intermédiaire II

(8) <http://www.philip.liver.ac.uk/mieplot.htm>

gris, la bande de résonance est assez large (120-150 nm) ce qui est révélateur d'une grande variété de tailles et de formes des nanoparticules. Le processus de formation des nanoparticules est en cours⁽⁹⁾. Le passage de l'état intermédiaire II à III se caractérise par une diminution de la largeur de la bande de résonance et un déplacement hypsochrome ($\lambda_{\text{max}} = 550$ nm). La taille des nanoparticules diminue pour atteindre une taille de l'ordre de 70 nm (cf. Figure 7) et une distribution en taille plus faible. Cette tendance se poursuit alors entre l'état intermédiaire III et l'état final. Pour ce dernier, la bande de résonance est assez étroite et le maximum est situé à 530 nm. La taille des nanoparticules est alors de l'ordre de 10 nm.

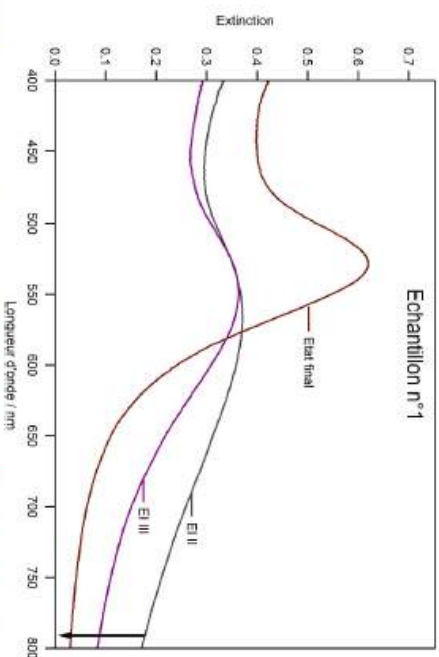


Figure 8 : Spectres d'extinction des états intermédiaire II (EI II), intermédiaire III (EI III) et de l'état final pour l'échantillon n° 1.

3.2.2. Échantillon n° 2

Les spectres d'extinction des états intermédiaires II et III ainsi que de l'état final sont donnés en figure 9 (cf. page ci-après).

Dans le cas de l'intermédiaire II (EI II), la bande de résonance est assez large et possède un maximum à 550 nm. Il existe donc une assez grande variété de tailles de nanoparticules autour de 70 nm. Tout comme pour l'échantillon n° 1, on observe une diminution de la largeur de la bande de résonance lors du passage de l'état intermédiaire II au III. La distribution en taille des nanoparticules diminue. Le maximum reste quant à lui situé à 550 nm⁽¹⁰⁾.

(9) À ce stade, la détermination d'une taille à l'aide de la figure 7 n'est pas envisageable car les nanoparticules ne sont pas sphériques. En effet, l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que les nanoparticules sont agrégées sous forme de serpentin.

(10) De même que pour l'échantillon n° 1, à ce stade aucune taille précise ne peut être déterminée en raison de la disparité en taille et forme des nanoparticules.

Enseignement expérimental

L'état final se caractérise lui par une bande de résonance assez fine dont le maximum est situé à 548 nm. La taille finale des nanoparticules est donc de l'ordre de 60 nm.

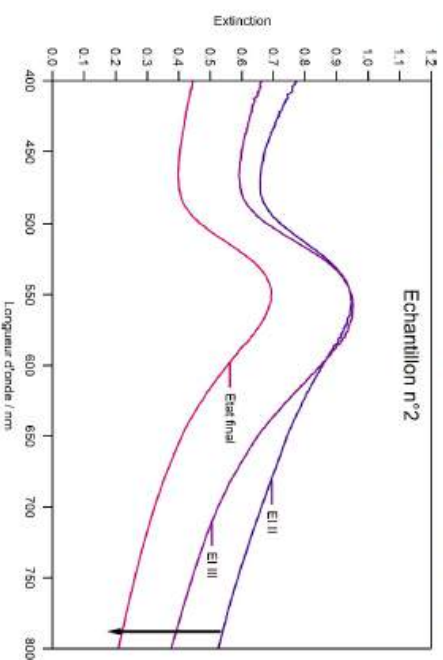


Figure 9 : Spectres d'extinction des états intermédiaire II (EI II), intermédiaire III (EI III) et de l'état final pour l'échantillon n° 2.

La comparaison des tailles obtenues pour les échantillons n° 1 (10 nm) et n° 2 (60 nm) montre donc que la concentration en citrate influe de manière notable sur la taille des nanoparticules obtenues. Ainsi, une diminution de la concentration en citrate conduit à une augmentation de la taille des nanoparticules. Plus la taille des nanoparticules diminue, plus leur surface spécifique augmente. Par conséquent, puisque le citrate joue le rôle de stabilisant, une diminution de sa quantité entraîne donc la formation de particules de taille plus élevée. Il est à noter toutefois que l'obtention de nanoparticules de taille supérieure à 60 nm reste difficile par cette méthode malgré une diminution de la quantité de citrate.

Remarque : La valeur non nulle de l'extinction à 800 nm est révélatrice du caractère diffusif des suspensions ainsi qu'à la grande variété en tailles des nanoparticules (population non homogène). Pour les échantillons n° 1 et n° 2, le passage entre les différents états intermédiaires jusqu'à l'état final se caractérise par une diminution progressive de l'extinction à 800 nm. La taille des nanoparticules diminue et la distribution en tailles devient de plus en plus homogène.

3.2.3. Échantillon n° 3

Le spectre d'extinction de l'échantillon n° 3 est donné en figure 10 (cf. page ci-contre). On observe alors que l'ajout de NaCl à l'échantillon n° 1 entraîne une augmen-

tation drastique de l'extinction à 800 nm et donc de la diffusion de la suspension. De plus, la bande de résonance devient très large et l'on peut noter l'apparition d'un maximum à 670 nm. L'ajout de NaCl conduit donc à l'agrégation des nanoparticules d'or de l'échantillon n° 1, car celui-ci écrante les charges à la surface des nanoparticules. Les agrégats possèdent des tailles et des formes assez variées.

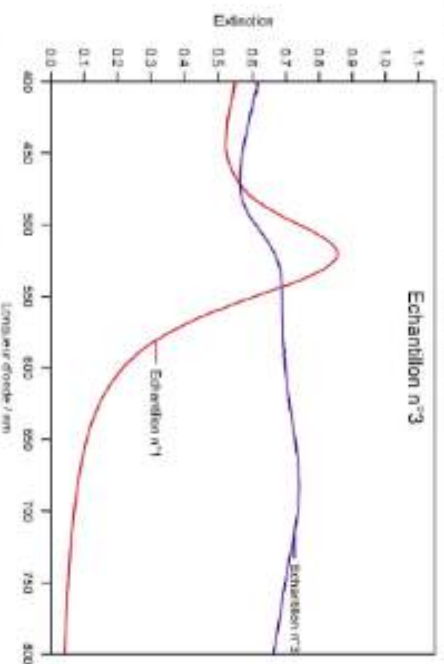


Figure 10 : Spectre d'extinction des échantillons n° 1 et n° 3. L'échantillon n° 3 est obtenu à partir de l'échantillon pur ajout de NaCl saturé.

Remarque : En complément des spectres d'absorption, des mesures par DLS (Diffusion Dynamique de la lumière) et MEB (Microscopie électronique à balayage) peuvent être effectuées dans l'optique d'une caractérisation plus approfondie de la taille des nanoparticules.

CONCLUSION

Dans cet article, il est démontré que la méthode de Turkevich peut consister en une voie assez simple de synthèse de nanoparticules d'or. La caractérisation de la taille des nanoparticules est effectuée en déterminant la position du maximum de la résonance plasmon (λ_{max}) à partir des spectres d'absorption et en la comparant à une courbe théorique ($\lambda_{max} = f(\text{taille})$) obtenue *via* le logiciel libre *MiePlot*. Il est alors démontré que la quantité de stabilisant (citrate) permet de contrôler la taille des nanoparticules obtenues.

Ces nanoparticules possèdent des applications telles que la réduction catalytique du monoxyde de carbone CO en vue d'applications pour la dépollution ou encore être utilisées comme agents de contraste pour localiser des cellules cancéreuses, et thérapeutiques par hyperthermie pour des applications en biologie [4-6].

Enseignement expérimental

REMERCIEMENTS

Nous remercions à remercié Cécile DUMAS-VERDES, Rachel MAULLET-RENAULT et Joanne XIE pour leur aide et leurs précieux conseils pour la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PUCHERY O. et CARATRE M. « Nanoparticules d'or ». *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [2] FAREWERO K., LALANDE J. et ZHU, S. « Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) ». *L'Actualité Chimique*, novembre 2009, n° 335, p. 39-44.
- [3] COURJON D. et BAINIER C. *Le champ proche optique : théorie et applications*. Springer, 2001.
- [4] LAHMANI M., DUPAS C. et HOUDY P. *Les nanosciences - Tome 1 : Nanotechnologies et nanophysique*, 3^e édition, Belin, 2009.
- [5] LAHMANI M., BRECHIGNAC C. et HOUDY P. *Les nanosciences - Tome 2 : Nanomatériau et nanochimie*, 2^e édition, Belin, 2012.
- [6] LAHMANI M., BOISSEAU P. et HOUDY P. *Les nanosciences - Tome 3 : Nanobiotechnologies et nanobiologie*. Belin, 2007.
- [7] TARJEN C. « Une "enquête" sur les couleurs de la coupe de Lycurgus ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, décembre 2008, vol. 102, n° 909 (1), p. 1383-1402.
- [8] FARADAY M. « Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light ». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857, n° 147, p. 145.
- [9] TURKEVICH I., STEVENSON P. C. and HULLER J. "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold". *Discussions of the Faraday Society*, 1951, n° 11, p. 55-57.
- [10] TURKEVICH I. "Colloidal gold part I: historical and preparative aspects, morphology and structure". *Gold Bulletin*, 1985, n° 18, p. 86-91.
- [11] BRUST M., WALKER M., BETHELL D., SCHERERIN D. J. and WHYMAN R. "Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system". *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1994, n° 7, p. 801-802.
- [12] BOHREN C. F. and HUPPMAN D. R. *Absorption and Scattering of light by Small Particles*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1983.
- [13] PINEZ J.-P. *Thermodynamique : fondements et applications*. Dunod, 2001.
- [14] KELLY K. L., CORONADO E., ZHAO L. L. and SCHAUZ G. C. "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment". *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 3, p. 668-677.

Détermination de la concentration micellaire critique par spectrofluorimétrie

par Aurélie ESCALLE-LEWIS

Département mesures physiques
Institut universitaire de technologie - 91400 Orsay
aurelie.escalle-lewis@univ-orsay.fr

et Jonathan PARD
Département de chimie
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex
jonathan.pard@ens-cachan.fr

Enseignement expérimental

RÉSUMÉ

Dans cet article, il est proposé de déterminer la concentration micellaire critique (CMC) de plusieurs tensioactifs par spectrofluorimétrie. Pour réaliser cette expérience, un composé organique, le pyrène a été utilisé, car celui-ci possède des propriétés de fluorescence particulières. Son spectre de fluorescence laisse apparaître une structure vibrationnelle qui s'avère très sensible à l'environnement de la molécule. À la CMC, les molécules de tensioactif s'organisent en micelles. Les molécules de pyrène vont alors venir se placer à l'intérieur des micelles et ainsi se trouver dans un environnement différent de celui en absence de micelles ($C < CMC$). L'évaluation du rapport des intensités de fluorescence de deux bandes de vibration particulières (I_1 / I_{11}) du pyrène avec la concentration en tensioactif fait alors apparaître un point d'inflexion ce qui permet d'en déduire la concentration micellaire critique de ce dernier. Le rapport (I_1 / I_{11}) est choisi, car il montre la plus grande variation et permet donc d'accroître la précision sur la mesure de la CMC.

1. INTRODUCTION

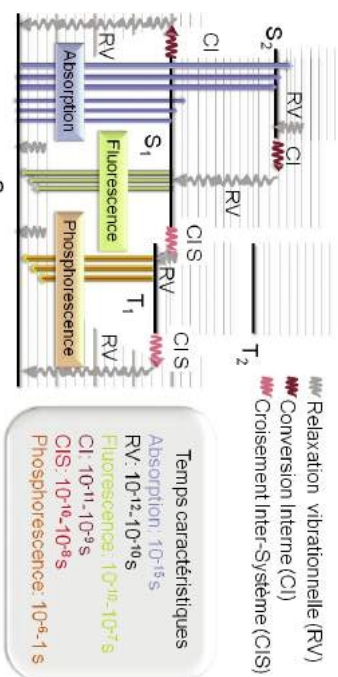
1.1. La fluorescence

L'interaction de la lumière avec une molécule peut conduire à l'absorption de photons : la molécule est alors excitée. L'ensemble des processus intervenant suite à l'excitation d'une molécule à partir de son état fondamental est décrit dans le diagramme de Perrin-Jablonski (cf. figure 1, page ci-après) [1-3].

La fluorescence est un processus d'émission de lumière spontanée intervenant lors du retour à l'état fondamental S_0 d'une molécule à partir d'un état excité singulet S_1 ($S_1 \rightarrow S_0$). Elle est caractérisée par l'émission très rapide d'un photon ($10^{-10} - 10^{-7}$ s),

car le processus s'effectue entre deux états de même multiplicité de spin ($\Delta S = 0$) [1-3]. L'émission de fluorescence est en compétition avec des processus non radiatifs également très rapides (cf. figure 1) de conversion inter-systèmes (CIS) et conversion interne (CI). La fluorescence est à distinguer de la phosphorescence pour laquelle l'émission de lumière spontanée résulte du retour à l'état fondamental à partir d'un état excité triplet ($T_1 \rightarrow S_0$). Dans ce cas, l'émission est plus lente ($10^{-6} - 1$ s) en comparaison de la fluorescence, car la multiplicité de spin n'est pas conservée lors de la transition [1-3].

Il est à noter que la longueur d'onde d'émission après excitation est plus grande que la longueur d'onde d'absorption. Cette différence entre les maxima des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence est qualifiée de déplacement de Stokes et s'explique par le fait que le retour à l'état fondamental (S_0) d'une molécule se fait depuis l'état excité de plus basse énergie (règle de Kasha [1-3]). L'absorption d'un photon est donc généralement suivie par un processus de relaxation vibrationnelle très rapide (cf. figure 1).



1.2. La molécule de pyrène

Le pyrène (aussi appelé benzolde β phénanthrène, beta-pyrène, ou benzophénanthrène) est une molécule organique de formule $C_{16}H_{10}$ appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il est constitué de quatre cycles benzéniques accolés (cf. figure 2, page ci-contre). Il se présente sous la forme d'un solide blanc ou jaune pâle dans les conditions normales de pression et de température et se trouve présent naturellement dans la houille (roche carbonée sédimentaire). Isolé originellement à partir du goudron (présent à 2 %), il se trouve être l'un des résidus de combustion incomplète de composés organiques. À titre d'exemple, les voitures en production l'ég. km^{-1} . Le pyrène ne présente pas de toxicité particulière pour l'homme mais une toxicité pour l'environnement.

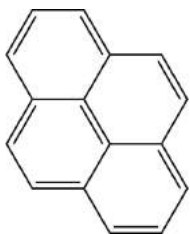


Figure 2 : Structure du pyrène.

Son spectre d'absorption fait apparaître deux bandes dans l'UV à 317 nm et 332 nm dans le méthanol (cf. figure 3, page ci-après). Le pyrène est, de plus, une molécule fluorescente dont le rendement quantique de fluorescence Φ_f (nombre de photons émis / nombre de photons absorbés) est assez élevé ($\Phi_f = 0,65$ dans l'éthanol à 20 °C). Il est également un des rares hydrocarbures aromatiques dont le spectre de fluorescence met en évidence une structure fine (bandes de vibration) significative à température ambiante de par sa structure rigide. En l'absence de tensioactif, son spectre de fluorescence (cf. figure 3) présente dans les conditions de l'expérience (3 mL d'eau + 50 μ L de solution de pyrène à $1,24 \times 10^{-4}$ mol \cdot L $^{-1}$ dans le méthanol, cf. § 2.2.1.) cinq bandes vibroniques entre 370 et 430 nm : 373 nm (I), 378 nm (II), 384 nm (III), 393 nm (IV) et 413 nm (V) [4]⁽¹⁾. En l'absence de solvant, l'intensité relative de ces bandes est gouvernée par la position relative des surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental et de l'état excité et par le principe de Franck-Condon (transition verticale). En présence de solvant, les intensités relatives entre ces bandes sont fortement modifiées par des interactions dipôle-dipôle entre le solvant et le pyrène. D'autres effets entre les orbitales π du soluté et le solvant ou encore la constante diélectrique du solvant peuvent également jouer un rôle [4].

1.3. Notion de tensioactif [5]

Un tensioactif (surfactant en anglais) est un composé qui diminue la tension de surface ou superficielle du milieu dans lequel il est dissous et/ou la tension interfaciale entre deux surfaces⁽²⁾. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de deux parties de polarité différente :

- l'une lipophile (ou hydrophobe) apolaire qui retient les matières grasses. Il s'agit généralement d'une longue chaîne de carbones saturés même si des tensioactifs possédant des chaînes siloxane ($\text{SiR}_2\text{-O-}$) peuvent exister. Cette partie est appelée « queue » du tensioactif.

(1) Les spectres d'absorption dans les conditions de l'expérience en l'absence de tensioactif n'ont pas été mesurés car la concentration est trop faible pour être détectée de manière sensible par absorption UV-visible. De plus, le pyrène n'est que très peu soluble dans l'eau 0,135 mg \cdot L $^{-1}$ à 25 °C.

(2) Lorsque l'on parle de l'interface entre deux milieux denses, on utilise le terme de tension interfaciale, d'énergie interfaciale ou d'énergie d'interface alors qu'entre un milieu dense et un gaz, on parle souvent plutôt de tension superficielle, de tension de surface ou d'énergie de surface.

Enseignement expérimental

- l'autre hydrophile et polaire est soluble dans l'eau. Cette partie est appelée « tête » du tensioactif.

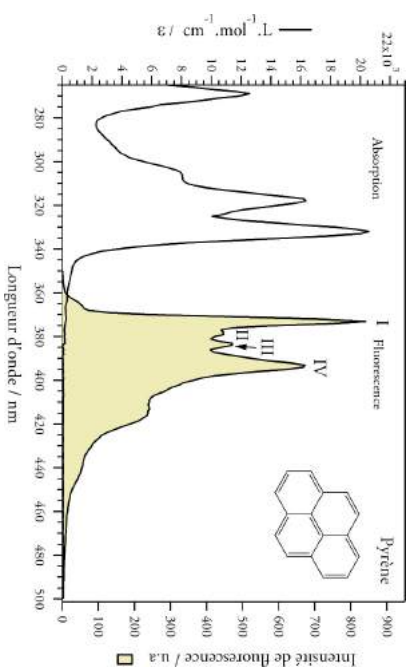


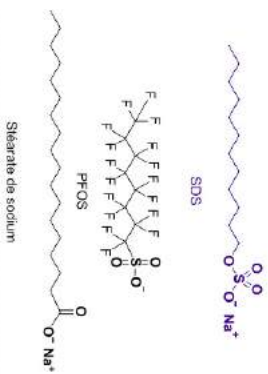
Figure 3 : Spectres d'absorption dans le méthanol et d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc} = 334$ nm) du pyrène dans le mélange réactionnel sans tensioactif (3 mL d'eau + 50 μ L de solution de pyrène à $1,24 \times 10^{-4}$ mol \cdot L $^{-1}$ dans le méthanol notée solution P, cf. § 2.2.1.).

On relève plusieurs types de tensioactifs (cf. figure 4, page ci-contre) suivant la charge nette portée par la tête hydrophile. Ainsi :

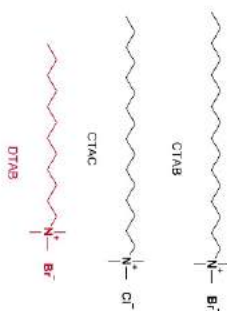
- Si la charge est négative, on parle de tensioactifs anioniques. Des exemples de ce type de tensioactifs sont les sulfates (R-O-SO_3^-) tel que le **SDS** (dodécylsulfate de sodium), les sulfonates (R-SO_3^-) tel que le **PFOs** (sulfonate de perfluorooctane) ou encore les carboxylates (R-COO^-) tels que les savons (exemple : séarate de sodium) (cf. figure 4, page ci-contre).
- Si la charge est positive, on parle de tensioactifs cationiques. Il s'agit principalement de tensioactifs possédant une tête de type ammonium quaternaire (R-NH_4^+). Des exemples sont le **CTAB** (bromure de cétyle triméthylammonium), le **CTAC** (chlorure de cétyle triméthylammonium) ou encore le **DTAB** (bromure de dodécyle triméthylammonium) (cf. figure 4, page ci-contre).
- Si la charge est nulle et que la tête comporte une charge positive et une charge négative, on parle de tensioactifs zwitterioniques ou amphotères. Pour la partie cationique, il s'agit généralement d'un ammonium quaternaire. Pour ce qui est de la partie anionique, il peut s'agir d'un sulfonate comme pour le **CHAPS** (cf. figure 4, page ci-contre) ou d'un phosphate comme pour les phosphatidylcholines (cf. figure 4).
- Si la charge est nulle et que la tête est dépourvue de charge, on parle de tensioactifs non ioniques. On trouve ainsi les alcools avec une longue chaîne carbonée, des oligo-

mères possédant des motifs de type glycol ou glucoside (longues chaînes carbonées liées à une molécule de glucose) ou encore le **Triton X-100** (cf. figure 4).

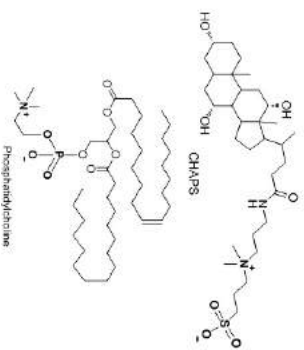
Tensioactifs anioniques



Tensioactifs cationiques



Tensioactifs zwitterioniques



Tensioactifs non ioniques

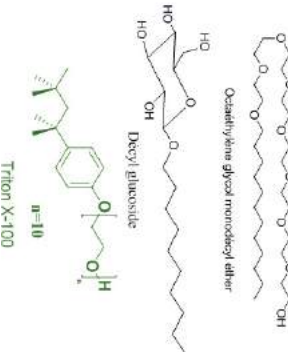


Figure 4 : Exemples de tensioactifs.

Au-dessus d'une concentration donnée, appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules de tensioactifs possèdent la faculté de se regrouper afin de réduire leurs interactions avec le solvant et ainsi de minimiser leur énergie. Des interactions de VAN DER WAALS de type London vont alors se développer entre les chaînes carbonées et conduire à une organisation des tensioactifs généralement sous forme de micelles. On parle également d'interaction hydrophobe. Dans l'eau, les chaînes carbonées constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires la surface. L'intérieur de la micelle n'est plus en contact avec l'eau et constitue un milieu peu polaire. Dans des solvants organiques, des micelles dites inverses peuvent être observées. Les chaînes carbonées se trouvent alors à la surface et le cœur est constitué de têtes polaires. Suivant les conditions expérimentales (température, pression, concentration, nature du solvant...) d'autres types d'organisations tels que des vésicules, des tubes ou structures de bicouches lamellaires peuvent être observées (cf. figure 5, page ci-après).

Enseignement expérimental

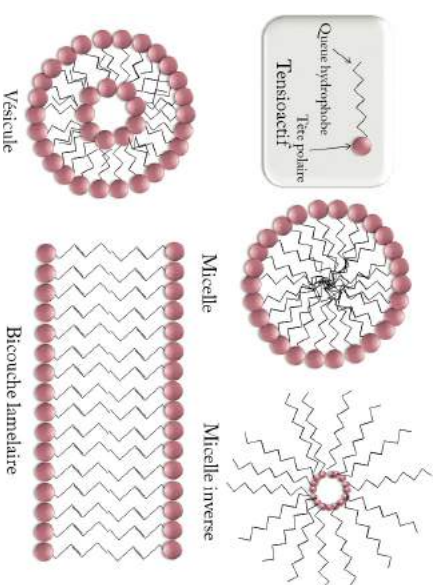


Figure 5 : Arrangement possible des molécules de tensioactifs pour des concentrations supérieures à la CMC.

Durant notre étude, des tensioactifs appartenant à différentes catégories ont été étudiés : le **SDS**, le **DTAB** et le **Triton X-100** (cf. figure 4, page précédente). Le **SDS** est aussi appelé laurylsulfate de sodium ($C_{12}H_{25}NaO_2S$) et possède une CMC de $8,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [6]. Il est notamment utilisé dans les produits cosmétiques ou des produits industriels du grand public. Le **DTAB** est de formule $C_{12}H_{25}BrN$ et le **Triton-X-100** de $C_{33}H_{60}O_{6,5}$. Ils possèdent respectivement une CMC de $14,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [6] et $0,22-0,24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [6]. Ces deux tensioactifs sont utilisés principalement en laboratoire de chimie ou biologique. Le **DTAB** peut être ainsi utilisé pour stabiliser des suspensions colloïdales ou réaliser des mini-émulsions. Le **Triton X-100** est quant à lui utilisé en en biologie cellulaire pour extraire le noyau de la cellule en digérant la membrane cytoplasmique et le cytoplasme.

1.4. Principe de l'expérience

Le but de cette expérience est de déterminer la CMC [7-8]. Pour cela, on enregistre les spectres de fluorescence pour plusieurs concentrations en tensioactifs en présence de pyrène. La concentration de ce dernier est quant à elle fixée à une valeur très faible ($C = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) afin d'éviter une réabsorption de la fluorescence⁽³⁾.

(3) Une solution trop absorbante peut conduire à une ré-absorption de la fluorescence émise et par conséquent à une diminution de l'intensité de fluorescence (effet de filtre interne en émission). Toutefois un tel effet n'est rencontré que pour des espèces ayant un faible déplacement de Stokes. Les spectres d'absorption et d'émission possèdent alors un domaine de longueur d'onde commun. Dans le cas du pyrène, la seule utilisation du maximum d'émission et son fort déplacement de Stokes (environ 400 nm) permettent de s'affranchir de la présence d'un tel effet.

La molécule de pyrène se trouve être une sonde fluorescente de choix dans le cadre de cette expérience pour plusieurs raisons :

- elle possède un rendement quantique de fluorescence relativement élevée ;
- ses propriétés de fluorescence s'avèrent très dépendantes de la polarité du milieu environnant ;
- elle présente une relative hydrophobicité avec une solubilité de $0,135 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau.

Pour des concentrations en tensioactifs inférieures à la CMC, les molécules de pyrène se trouvent dans un milieu fortement polaire, puisque constitué principalement d'eau. En revanche, lorsque les concentrations sont supérieures à la CMC, ces molécules vont venir préférentiellement se loger au centre des micelles dans un milieu relativement peu polaire.

Cette variation de la polarité du milieu environnant pour des concentrations situées avant et après la concentration micellaire critique entraîne une modification des propriétés de fluorescence du pyrène. En particulier, il a été montré que le rapport des intensités de la bande I à 373 nm et de la bande III à 384 nm ($I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$) se trouve être le paramètre le plus pertinent, car il montre la plus grande variation relative et permet donc d'accroître la précision sur la mesure de la CMC. Des valeurs aux alentours de 1,1 et 1,8 sont trouvées respectivement dans l'éthanol et l'eau et de 0,6 dans des solvants de type hydrocarbures [4].

Par conséquent, la CMC sera déterminée en traçant l'évolution du rapport ($I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$) avec la concentration en tensioactif. Le passage d'un milieu polaire à un milieu peu polaire entraîne une diminution de ce rapport avec généralement la présence d'un point d'inflexion. Ce dernier sera considéré comme la détermination expérimentale de la concentration micellaire critique et sera déterminé au moyen des tracés de la dérivée première ($d(I_{\text{I}}/I_{\text{III}})/dC$) et de la dérivée seconde ($d^2(I_{\text{I}}/I_{\text{III}})/dC^2$). De même que pour les courbes de titrages pH-métrique où l'on distingue le point de fin de titrage issu de l'expérience et le point équivalent qui est une donnée théorique, il est important de signaler ici la différence entre CMC expérimentale et théorique. En effet, quoiqu'on s'efforce de minimiser les différences entre l'expérience et la théorie, ces différences existent, suite aux inadéquations entre les modifications chimiques et notre aptitude à les observer.

Le choix de la spectroscopie de fluorescence est justifié par l'utilisation d'un phénomène physique possédant une très bonne sensibilité de détection en comparaison de la spectroscopie d'absorption ou de la RMN par exemple. En conséquence, de très faibles variations de la fluorescence peuvent être détectées par spectrofluorimétrie et ainsi être interprétées en termes de variation d'environnement de la molécule de pyrène. Dans le cas du spectrofluorimètre Cary Eclipse (Varian) utilisé pour cette étude, la limite de détection est estimée à $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par le constructeur (contre 10^{-6} - $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par spectroscopie UV-Visible par exemple).

Enseignement expérimental

Finalement, on notera qu'il a été montré que l'influence de la présence du pyrène sur la CMC peut être considérée comme négligeable. Des mesures de tension de surface en présence et absence de pyrène ont été réalisées à cet effet [7].

Remarque : Un autre composé, le 3-carboxyaldéhyde pyrène peut également être utilisé pour ce type d'étude. Dans ce cas, le spectre de fluorescence possède une seule bande dont le maximum (situé à 469 nm) dépend de la polarité du solvant [9].

2. MATÉRIEL ET MODE OPÉRATOIRE

2.1. Produits et matériel

Produits

- Pyrène (CAS n° 129-00-0) ;
- SDS (CAS n° 151-21-3) ;
- DTAB (CAS n° 157929-06-1) ;
- Triton X-100 (9002-93-1) ;
- Méthanol⁽⁴⁾ ;
- Eau distillée.

Matériel

- Un spectrofluorimètre ;
- Balance de précision ;
- 3 fioles jaugées de 100 mL + bouchons ;
- 4 béchers de 50 mL ;
- 1 bécher de 25 mL ;
- 40 fioles jaugées de 10 mL ;
- Micropipettes (10-100 µL, 100-1000 µL et 1-5 mL)⁽⁵⁾ + cônes ;
- Cuves à quatre faces en quartz + support.

2.2. Mode opératoire

2.2.1. Préparation des solutions

Peser une masse m de tensioactif et l'introduire dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution S_0 de concentration C_0 en tensioactif. Les valeurs de m et C_0 pour chaque tensioactif sont reportées dans le tableau 1 (cf. page ci-contre).

⁽⁴⁾ La solution de pyrène peut également être réalisée dans l'éthanol

⁽⁵⁾ Des pipettes graduées ou jaugées de 1 mL, 2 mL et 5 mL peuvent être utilisées en remplacement des micropipettes de 100-1000 µL et 1-5 µL.

Tensioactif	SDS	DTAB	Triton X-100
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	288,4	307,2	624,8
Masse m (g)	0,86	0,92	1,87*
C_0 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-3}$
CMC ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$0,82 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$2,2\text{-}2,4 \times 10^{-4}$

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de la masse molaire, la masse m à peser, C_0 et de la CMC pour chacun des tensioactifs. * Le Triton X-100 est un liquide de densité 1,065 dans les conditions normales de pression et de température. Une masse de 1,87 g correspond à un volume de 1,76 mL.

Peser 5 mg de pyrène et les introduire dans un bêcher de 25 mL contenant 10 mL de méthanol (si les cristaux ne se solubilisent pas bien, il est conseillé d'utiliser un bain à ultrasons). Prélever 0,5 mL de la solution précédente à l'aide d'une micropipette (ou une pipette graduée de 1 mL) et la placer dans une fiole jaugée de 10 mL⁽⁶⁾. Compléter jusqu'au trait de jauge avec du méthanol. On obtient ainsi une solution notée **P** de concentration $1,24 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en pyrène.

Préparer une dizaine de solutions filles de concentrations en tensioactif comprises entre 0 et C_0 par dilutions successives de la solution mère S_0 ⁽⁷⁾. On utilisera de préférence des micropipettes, plus précises que des pipettes graduées. À titre indicatif, les concentrations en **SDS** des solutions que l'on peut préparer pour cette étude sont reportées dans le tableau 2.

Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	V de S_0 (mL)	Eau (mL)	Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	V de S_0 (mL)	Eau (mL)
S_1	$2,7 \times 10^{-2}$	9,0	S_7	$0,9 \times 10^{-2}$	3,0
S_2	$2,4 \times 10^{-2}$	8,0	S_8	$0,6 \times 10^{-2}$	2,0
S_3	$2,1 \times 10^{-2}$	7,0	S_9	$0,5 \times 10^{-2}$	1,5
S_4	$1,8 \times 10^{-2}$	6,0	S_{10}	$0,3 \times 10^{-2}$	1,0
S_5	$1,5 \times 10^{-2}$	5,0	S_{11}	$0,1 \times 10^{-2}$	0,4
S_6	$1,2 \times 10^{-2}$	4,0	S_{12}	$0,06 \times 10^{-2}$	0,2

Tableau 2 : Récapitulatif des concentrations des solutions S_1 à S_{12} et de leur mode de préparation à partir de S_0 dans le cas du **SDS**.

- (6) En l'absence de micropipette, il est toutefois conseillé d'utiliser une pipette jaugée de 5 mL et une fiole jaugée de 100 mL pour une meilleure précision.
- (7) Les solutions S_2 à S_{12} peuvent également être préparées à partir de solutions intermédiaires telles que S_1 ou S_3 . Toutefois, s'il en est ainsi, cela a pour conséquence d'augmenter l'incertitude sur la valeur de la concentration.

Enseignement expérimental

Dans une dernière étape, ajouter 50 μL de la solution de pyrène **P** à l'aide d'une micropipette⁽⁸⁾ dans chacune des solutions précédentes. On obtient alors les solutions S'_0 à S'_{12} . On fera l'approximation que cet ajout ne modifie pas la concentration en tensioactif.

Répéter l'ensemble de la procédure précédente pour chacun des tensioactifs. On notera que pour une meilleure précision dans la détermination de la CMC, il est conseillé de réaliser plusieurs solutions de concentrations proches de la CMC.

Remarque : Les solutions précédentes S'_1 à S'_{12} peuvent également être préparées directement au sein de la cuve en utilisant des micropipettes et en faisant en sorte d'obtenir un volume total de 3 mL par exemple (les cuves en quartz peuvent contenir environ 3,2-3,3 mL). L'homogénéisation de la solution est réalisée à l'aide de la micropipette. Cette façon de procéder permet de limiter au maximum l'utilisation de la verrerie et s'avère également plus économique en temps. À ce titre, cette procédure a été utilisée dans le cadre de cette étude. À titre indicatif, les concentrations en **SDS** des solutions préparées sont reportées dans le tableau 3.

Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	V de S_0 (mL)	Eau (mL)	Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	V de S_0 (mL)	Eau (mL)
S_1	$2,8 \times 10^{-2}$	2,8	S_7	$0,8 \times 10^{-2}$	1,0
S_2	$2,5 \times 10^{-2}$	2,5	S_8	$0,6 \times 10^{-2}$	0,8
S_3	$2,0 \times 10^{-2}$	2,0	S_9	$0,5 \times 10^{-2}$	0,5
S_4	$1,8 \times 10^{-2}$	1,8	S_{10}	$0,3 \times 10^{-2}$	0,3
S_5	$1,5 \times 10^{-2}$	1,5	S_{11}	$0,1 \times 10^{-2}$	0,1
S_6	$1,0 \times 10^{-2}$	1,3	S_{12}	$0,05 \times 10^{-2}$	0,05

Tableau 3 : Récapitulatif des concentrations des solutions S_1 à S_{12} et de leur mode de préparation à partir de S_0 dans le cas du **SDS**.

2.2.2. Enregistrement des spectres d'émission

Afin que le dosage soit le plus précis possible, choisir des paramètres d'acquisition (taille des fentes, temps d'intégration) pour que l'intensité de fluorescence (I_f) du maximum d'émission de S'_0 soit la plus élevée possible tout en restant inférieure au seuil

- (8) L'utilisation de la micropipette peut être remplacée par une pipette graduée de 1 mL ou une pipette jaugée de 1 mL toutefois cette dernière option nécessite la multiplication par 20 des volumes. On peut alors utiliser des fioles jaugées de 200 mL à la place des fioles jaugées de 10 mL. Une autre solution pourrait consister à diluer par 20 la solution de pyrène. L'ajout de pyrène entraîne alors une modification de la concentration en tensioactif qu'il convient de prendre en compte.

de saturation (propre à chaque spectrofluorimètre). Dans le cas du Cary Eclipse, celui-ci est de mille coups par seconde (cps) qui représente le nombre de photons détectés par seconde.

Les paramètres d'acquisition utilisés dans cette étude sont les suivants :

- Longueur d'onde d'excitation (λ_{ex}) : 334 nm ;
- Longueur d'onde d'émission (λ_{em}) : 350-500 nm ;
- Fente d'excitation : 5 nm ;
- Fente d'émission : 2,5 nm ;
- Temps d'intégration : 0,1 s ;
- Incrément longueur d'onde d'émission : 1 nm ;
- Vitesse d'acquisition : 600 nm / min.

Enregistrer les spectres d'émission des solutions S'_0 à S'_{12} en utilisant les paramètres d'acquisition précédents.

3. RÉSULTATS

3.1. Spectres d'émission

Les spectres d'émission de quelques solutions obtenues avec les paramètres d'acquisition donnés au § 2.2.2. sont détaillés pour les trois tensioactifs en figures 6a à 8a (cf. pages ci-après). Afin de mieux apprécier la variation du rapport des intensités des bandes I et III, les spectres d'émission ont été normalisés au maximum d'absorption de la bande I et sont représentés en figures 6b à 8b. Un zoom entre 360 et 430 nm a de plus été effectué pour ces dernières.

On observe d'une part un léger déplacement des spectres lorsque la concentration évolue. En effet, une augmentation de la concentration en tensioactif entraîne un déplacement des spectres vers les hautes longueurs d'onde (le rouge). On parle de déplacement bathochrome. Ainsi dans le cas du SDS, pour des concentrations inférieures à la CMC, le maximum est situé à 373 nm contre 374 nm lorsque la concentration est supérieure à la CMC. Cette différence peut s'expliquer par la variation de la polarité du milieu environnant le pyréne. D'autre part, on observe une augmentation plus importante de l'intensité de la bande III que de la bande I lorsque la concentration en tensioactif augmente (cf. figures 6b à 8b, pages ci-après) : le rapport (I_{III}/I_{I}) diminue.

Remarque : La bande d'émission à 470 nm que l'on observe pour des concentrations intermédiaires est attribuable à la formation d'un excimère : dimère à l'état excité formé par la collision d'une molécule de pyréne excité P^* et d'une molécule de pyréne de même type non excitée P. La représentation symbolique d'un excimère de pyréne est PP^* .

Enseignement expérimental

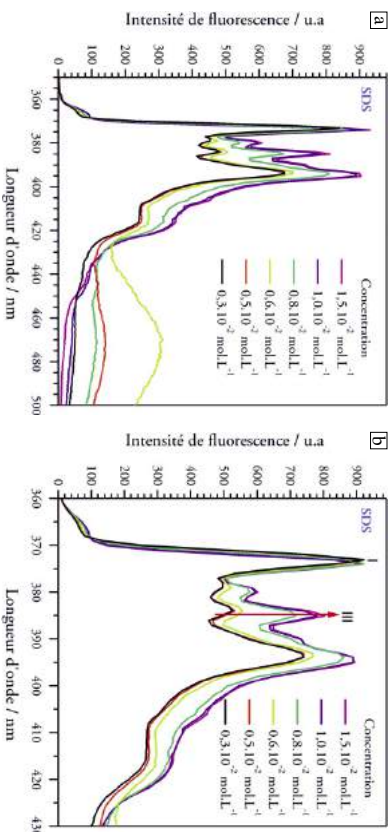


Figure 6 : (a) Spectres d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc} = 334$ nm) de certaines solutions comprises entre 0 et C_0 pour le SDS. (b) Spectres d'émission de fluorescence (zoom entre 360 et 430 nm) normalisée au maximum d'absorption de la bande I.

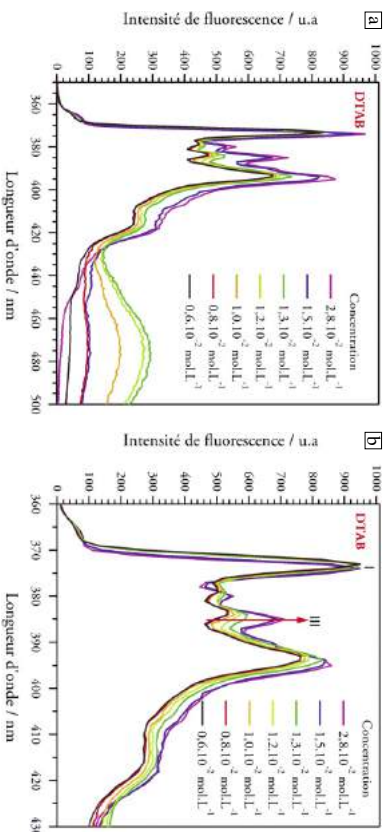


Figure 7 : (a) Spectres d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc} = 334$ nm) de certaines solutions comprises entre 0 et C_0 pour le DTAB. (b) Spectres d'émission de fluorescence (zoom entre 360 et 430 nm) normalisée au maximum d'absorption de la bande I.

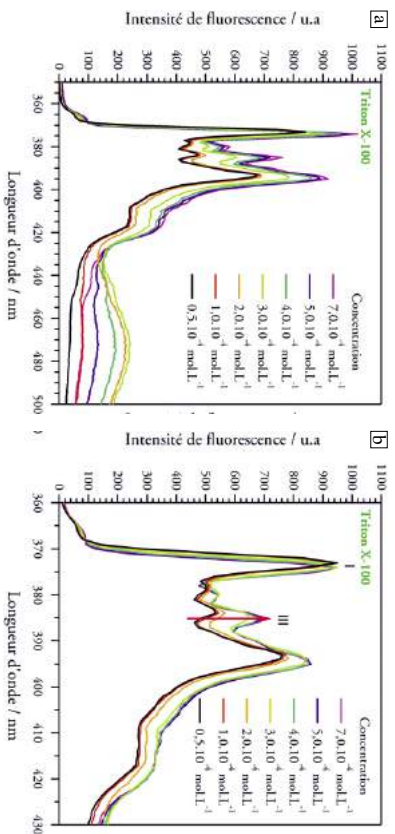


Figure 8 : (a) Spectres d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc} = 334$ nm) de certaines solutions comprises entre 0 et C_0 pour le Triton X-100. (b) Spectres d'émission de fluorescence (zoom entre 360 et 430 nm) normalisée au maximum d'absorption de la bande I.

3.2. Détermination de la CMC

À partir des spectres d'émission présentée au § 3.1., l'évolution du rapport (I_I/I_{III}) en fonction de la concentration est tracée et donnée en figures 9a à 11a (cf. pages ci-après) pour chacun des tensioactifs. Dans tous les cas, on observe une évolution de type sigmoïdale et la présence d'un point d'inflexion. De manière similaire à l'étude d'une courbe de titrage pH-métrique, la valeur expérimentale de la CMC est déterminée par plusieurs méthodes.

D'une part, il a été montré qu'une méthode graphique (que l'on peut rapprocher de la méthode de tangentes utilisée pour les courbes de titrages pH-métrique) peut être mise en œuvre [10]. En effet, sachant que la courbe est une sigmoïde, il s'agit de tracer dans un premier temps, les droites, prolongements de la courbe dans ces parties hautes et basses. Puisqu'il s'agit d'une sigmoïde, ces droites sont parallèles et horizontales (droites colorées en trait plein dans les figures 9a à 11a, cf. pages ci-après). On trace alors une nouvelle droite équidistante des deux précédentes (droites colorées en pointillés dans les figures 9a à 11a, cf. pages ci-après). La CMC est le point d'intersection de cette dernière droite et de la courbe. On la notera CMC1.

D'autre part, on trace les dérivées première et seconde. La CMC correspond au maximum et au point d'intersection avec l'axe des abscisses et seront respectivement notées CMC2 et CMC3. Les tracés de ces courbes sont donnés en figures 10b à 11b (cf. pages ci-après).

Finalement, on calcule la CMC moyenne et l'on détermine l'erreur relative avec la valeur théorique pour chacune des CMC déterminées expérimentalement. L'ensemble des résultats est rapporté dans le tableau 4 (cf. page ci-après).

Enseignement expérimental

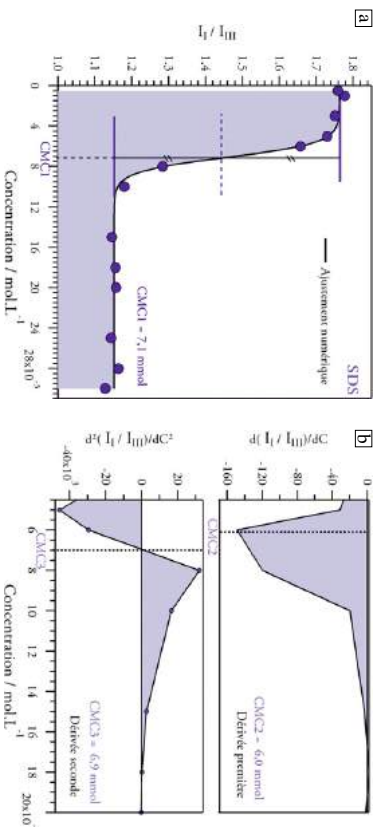


Figure 9 : (a) Évolution du rapport (I_I/I_{III}) avec la concentration en SDS. (b) Dérivée première et seconde de la courbe présentée en (a).

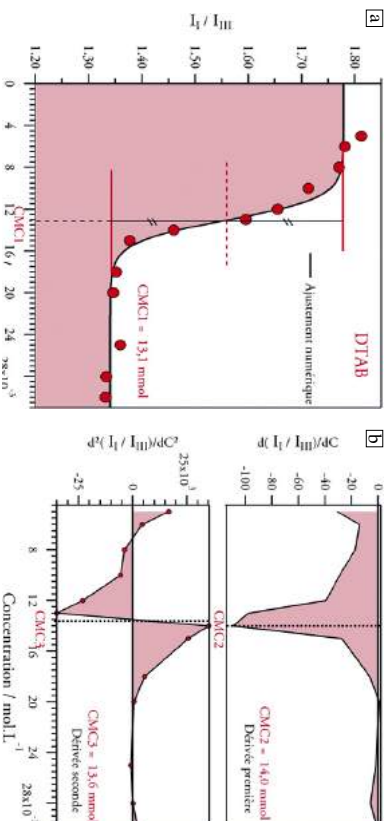


Figure 10 : (a) Évolution du rapport (I_I/I_{III}) avec la concentration en DTAB. (b) Dérivée première et seconde de la courbe présentée en (a).

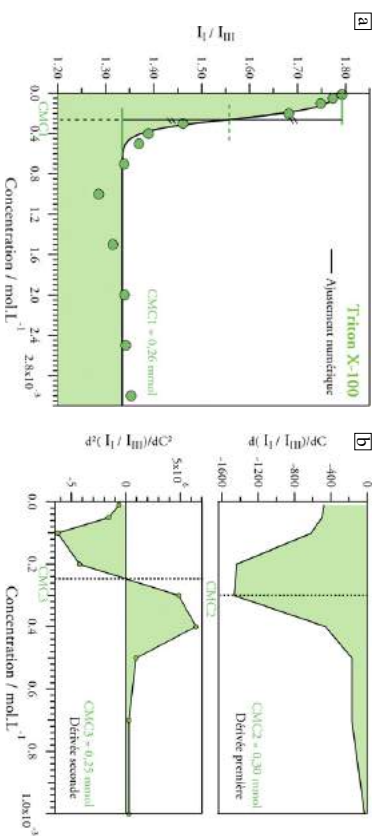


Figure 11: (a) Évolution du rapport (I_1/I_{III}) avec la concentration en Triton X-100. (b) Dérivée première et seconde de la courbe présentée en (a).

Tensioactif	SDS	DTAB	Triton X-100
CMC1 (mmol · L ⁻¹)	7,10	13,1	0,26
Erreur _{CMC1} (%)	13	7	8-18
CMC2 (mmol · L ⁻¹)	6,00	14,0	0,30
Erreur _{CMC2} (%)	27	1	25-36
CMC3 (mmol · L ⁻¹)	6,90	13,6	0,25
Erreur _{CMC3} (%)	16	4	4-13
Moyenne CMC	6,66	13,6	0,27
Erreur moyenne (%)	19	4	12-22
CMC théorique (mmol · L ⁻¹)	8,2	14,1	0,22-0,24

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des CMC1, CMC2, CMC3 et CMC moyenne ainsi que de leur écart relatif avec la CMC théorique pour les trois tensioactifs étudiés.

On note alors que dans le cas du SDS et du Triton X-100 les erreurs relatives se trouvent assez élevées (> 10 %) dans la plupart des cas) alors qu'elles sont relativement faibles pour le DTAB (< 10 %). Par ailleurs, il apparaît que dans tous les cas, l'erreur relative de CMC3 est la ou l'une des plus faibles. Le tracé de la dérivée seconde semble constituer la méthode de choix pour déterminer la CMC.

Remarque : On notera que dans le cas du Triton X-100, la faible valeur de la CMC entraîne une très grande imprecision lors de la détermination graphique de CMC1.

Enseignement expérimental

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons montré que la spectrofluorimétrie peut permettre de déterminer la CMC de plusieurs types de tensioactifs (anionique, cationique et non-ionique). Pour cela, nous avons utilisé une sonde de fluorescence, le pyréne, dont les propriétés de fluorescence sont très dépendantes de la polarité du milieu dans lequel il est dissous. En particulier, nous avons montré que le rapport (I_1/I_{III}) des bandes de fluorescence du pyréne évolue de manière sigmoïdale avec la concentration en tensioactif. La détermination de la CMC comme intersection de la dérivée seconde avec l'axe des abscisses constitue la méthode de choix.

En conclusion, cet article permet de montrer que la spectrofluorimétrie peut constituer une technique complémentaire des traditionnelles techniques de tensiométrie et conductimétrie pour la détermination de la CMC.

REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été effectuées dans le cadre d'un TPPE (Travaux d'initiative personnelle encadrés). À ce titre, nous voudrions remercier Anny DAVAGHIAN pour son aide et sa participation active à cette étude. Nous tenons également à remercier Cécile DUMAS-VERDES, Rachel MÉALLER-RENAULT et Joanne XIE pour leur aide à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] VALEUR B. *Invitation à la fluorescence moléculaire*. Bruxelles : De Boeck, 2004.
- [2] VALEUR B. *Lumière et luminescence. Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*. Paris : Belin - Pour la science, 2005.
- [3] LAKOWICZ J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy third*. New York : Springer-Verlag, 2006.
- [4] KALYANASUNDARAM K., THOMAS J. K. "Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems". *Journal of American Chemical Society*, 1977, n° 99, p. 2039-2044.
- [5] ISRAELACHVILI J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd Edition. Academic Press, 2011.
- [6] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [7] ANANTHARAMANBHAN K. P., GODDARD E. D., TURRO N. J. and KUOS P. L. "Fluorescence Probes for Critical Micelle Concentration". *Langmuir*, 1985, n° 1, p. 352-355.