

CHAPITRE II

Etude physico-chimique de la tensioactivité

Le Chargé des cours

Professeur Nacer BEZZI

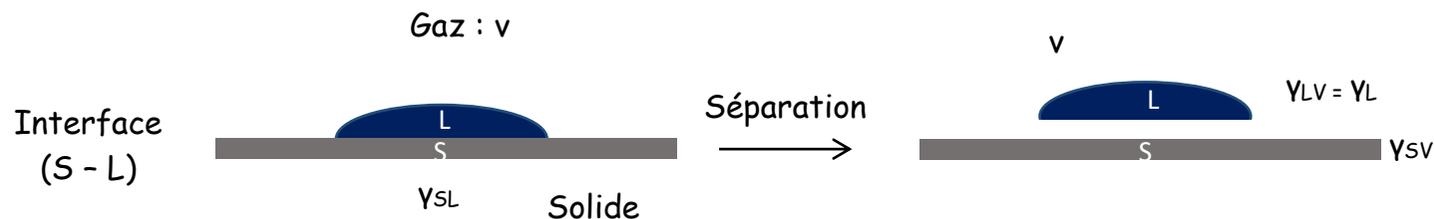
Chapitre II : Etude physico-chimique de la tensioactivité

Du point de vue de la tensioactivité, il existe des interfaces liquide - liquide, responsables des **émulsions** (eau - huile), des interfaces solide - liquide, responsables du **mouillage** ainsi que par d'autres phénomènes physique et chimique de surface tels que : la **flottation**, la **déterSION**, la **lubrification**, l'**adhésion**, la **cohésion**, etc.

Les substances tensioactives ont une grande importance industrielle. Certains additifs augmentent la mouillabilité de la surface d'un solide par l'eau.

I. L'adhésion

Soient deux surfaces en contact avec une interface solide - liquide (S-L) de 1 Cm^2 .



On définit un travail d'adhésion (W_{ads}) comme étant le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide.

D'après Dupré le travail d'adhésion (W^{ads}) pour une interface S-L est donné par la relation :

$$W^{ads} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

γ_{LV} : tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur

γ_{SL} : tension superficielle de l'interface S - L

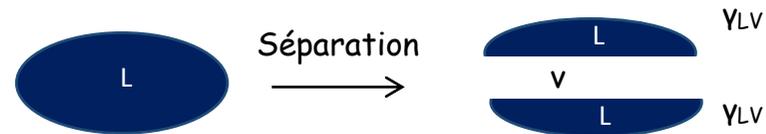
γ_{SV} : tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide

Cette relation est valable quelle que soit la nature des deux phases en présence (L - L ; S - L et S - S) . Plus W^{ads} est grand plus l'adhésion entre L et S est forte. D'autre part, plus γ_{SL} est élevée plus W^{ads} (S-L) est faible (tableau ci - dessous).

Liquide organique	γ_{Leau} (dyne.cm ⁻¹)	W^{ads} (L-eau) (dyne.cm ⁻¹)
Chloroforme	30,7	69,4
Benzène	33,7	68
n. Octane	50,3	44,2

II. La cohésion

Dans le cas d'une seule phase (homogène) on parle de cohésion et non d'adhésion. On définit un travail de cohésion (W^{coh}) comme étant le travail nécessaire pour séparer en deux un liquide de 1 cm^2 de section.

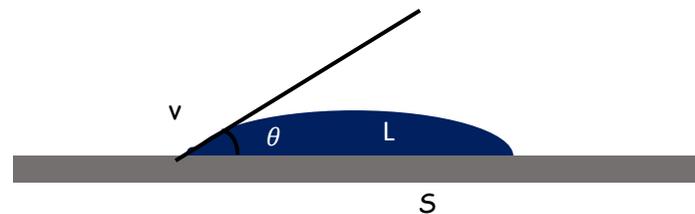


On déduit que le travail de cohésion de ce liquide est :

$$W^{\text{coh}} = 2\gamma_{LV}$$

III. Le mouillage

On peut caractériser le degré de mouillage au moyen de l'angle de contact ou angle de raccordement θ :

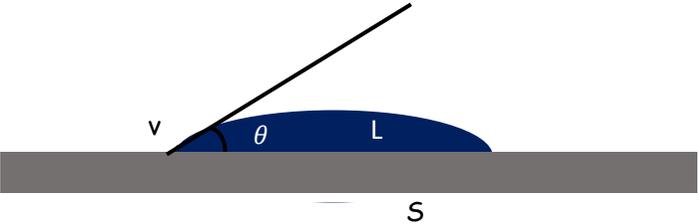
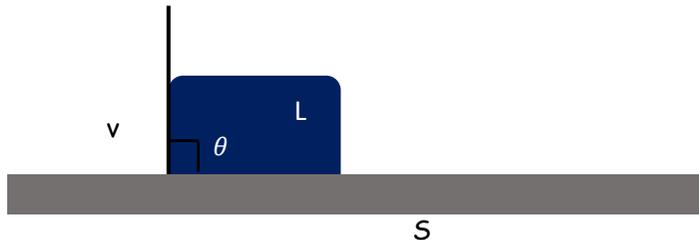


θ : Angle que fait le plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide.

Si $\theta < 90^\circ \Rightarrow$ le liquide mouille le solide

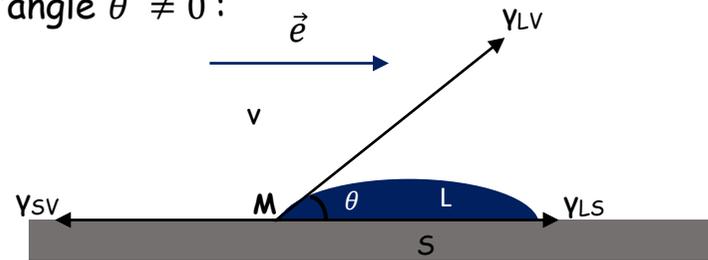
Si $\theta > 90^\circ \Rightarrow$ le liquide ne mouille pas le solide

Exemples

Système	Schéma	θ	Mouillage
Eau - Verre	 <p>The diagram shows a dark blue liquid (water) on a grey solid surface (glass). The liquid surface is concave, spreading across the surface. A vertical line is drawn from the contact point to the center of the meniscus. The angle between this vertical line and the tangent to the surface at the contact point is labeled θ. The contact point is labeled 'v', the center of the meniscus is labeled 'L', and the surface is labeled 'S'.</p>	$< 90^\circ$	Mouillage
Eau - Argent	 <p>The diagram shows a dark blue liquid (water) on a grey solid surface (silver). The liquid surface is flat and perpendicular to the surface. A vertical line is drawn from the contact point to the center of the liquid. The angle between this vertical line and the surface is labeled θ. The contact point is labeled 'v', the center of the liquid is labeled 'L', and the surface is labeled 'S'.</p>	$= 90^\circ$	Pas de mouillage
Mercure - Verre	 <p>The diagram shows a dark blue liquid (mercury) on a grey solid surface (glass). The liquid surface is convex, forming a bead that does not spread. A vertical line is drawn from the contact point to the center of the bead. The angle between this vertical line and the tangent to the surface at the contact point is labeled θ. The contact point is labeled 'v', the center of the bead is labeled 'L', and the surface is labeled 'S'.</p>	$> 90^\circ$	Pas de mouillage

Relation de Young

Soit l'interface solide - liquide avec l'angle $\theta \neq 0$:



A l'équilibre le point m subit trois tensions superficielles : γ_{SV} ; γ_{SL} et γ_{LV} :

$\gamma_{LV} = \gamma_L$: tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur

γ_{SL} : tension superficielle de l'interface S - L

$\gamma_{SV} = \gamma_S$: tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide

Ceci correspond à trois forces de tensions superficielles : $F(\gamma_{LV})$, $F(\gamma_{SV})$ et $F(\gamma_{SL})$

Par définition $F = \gamma L$

On déduit que :

$$F(\gamma_{LV}) + \gamma_{LV} dL \cdot \vec{e}_{LV}$$

$$F(\gamma_{SL}) + \gamma_{SL} dL \cdot \vec{e}_{SL}$$

$$F(\gamma_{SV}) + \gamma_{SV} dL \cdot \vec{e}_{SV}$$

Avec, L: longueur des interfaces respectives ; \vec{e} : vecteur unitaire dans une interface (sens +).

A l'équilibre la somme des forces est égale à 0. La projection des trois forces selon le plan contenant le vecteur unitaire \vec{e} donne la condition de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \text{ (Relation de Young)}$$

Si $\theta \rightarrow 0$, la surface du solide est mouillée entièrement (mouillage parfait) $\Rightarrow \gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$

Le tableau suivant donne l'angle de contact de quelques interfaces S-L à 20°C.

Interface	Eau - Verre	Ethanol - Verre	Mercure - Verre	Eau - Argent	Eau - Paraffine
θ (°)	0	23	140	90	107

En combinant l'équation de Young avec celle de Dupré on obtient :

$$\begin{aligned} W^{\text{ads}}_{\text{SL}} &= \gamma_S + \gamma_L - (\gamma_S - \gamma_L \cos \theta) \\ &= \gamma_L (1 + \cos \theta) + \gamma_S - \gamma_{SV} \end{aligned}$$

$\gamma_S - \gamma_{SV} = \pi_e$ (pression superficielle liée à l'étalement du liquide sur le solide).

Expérimentalement, il n'y a pas de différence entre γ_S et γ_{SV} , on prendra $\pi_e = 0$

D'où : $W^{\text{ads}}_{\text{SL}} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$

Comme $2 \gamma_L = W^{\text{coh}}_{\text{LL}} \Rightarrow W^{\text{ads}}_{\text{SL}} = W^{\text{coh}}_{\text{LL}} (1 + \cos \theta)/2$

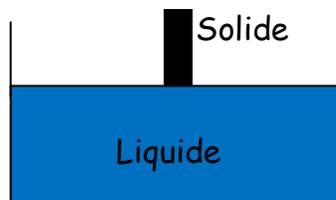
1^{er} cas : $\theta > 90^\circ$

$W_{LL}^{coh} > W_{SL}^{ads} \Rightarrow$ la cohésion est supérieure à l'adhésion \Rightarrow le liquide ne mouille pas le solide. Ce résultat est vérifié également par la loi de Young : $\cos \theta < 0$ si $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$.

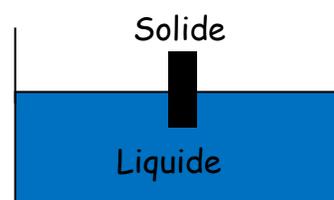
2^{ème} cas : $\theta < 90^\circ$

$W_{LL}^{coh} < W_{SL}^{ads} \Rightarrow$ l'adhésion est supérieure à la cohésion \Rightarrow le liquide mouille le solide. Ce résultat est vérifié également par la loi de Young : $\cos \theta > 0$ si $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$.

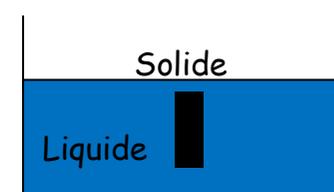
On distingue trois types de mouillage : par **adhésion**, par **étalement** et par **immersion**. Toutefois, le mouillage par étalement est le plus considéré car il est influencé par l'addition de tensioactifs.



Mouillage par adhésion



Mouillage par étalement



Mouillage par immersion

Action d'un mouillant

Un agent mouillant augmente l'efficacité d'un mouillage en diminuant ou en annulant l'angle de contact θ et ce, en diminuant la tension superficielle γ .

En effet, l'addition d'un agent mouillant à l'eau produit une adsorption de cette substance à la surface de l'eau ($\gamma_{LV} \searrow$) et à l'interface solide - liquide ($\gamma_{SL} \swarrow$). Donc γ_{SL} et γ_{LV} diminuent.

Or, d'après la relation de Young, $\gamma_{SV} = \text{constante}$

Si γ_{SL} et γ_{LV} diminuent, $\cos \theta$ doit augmenter. Soit : $\theta \rightarrow 0$, il se produit alors un mouillage par étalement.

IV. Le coefficient d'étalement

Selon Harkins, le coefficient d'étalement S est défini par la relation :

$$S = W^{\text{ads}} - W^{\text{Coh}}$$
$$\Rightarrow S = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - 2 \gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

En utilisant la loi de Young on obtient : $S = \gamma_S - \gamma_{SV} + \gamma_L (\cos \theta - 1)$

Comme : $\gamma_S - \gamma_{SV} = \pi_e = 0 \Rightarrow S = \gamma_L (\cos \theta - 1) = W^{\text{ads}} - W^{\text{Coh}}$

- Pour $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0 \Rightarrow S < 0$: le liquide mouille la surface du solide \Rightarrow le liquide s'étale sur le solide .
- Pour $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0 \Rightarrow S \ll 0$: le liquide ne mouille pas la surface du solide \Rightarrow le liquide ne s'étale pas sur le solide.

Si $S < 0 \Rightarrow$ le liquide s'étale sur le solide

Si $S \ll 0 \Rightarrow$ le liquide ne s'étale pas sur le solide

L'étalement d'un liquide sur un solide est facilité par l'adhésion entre ces deux corps.

V. La déterision

La déterision est le déplacement, à l'aide d'une solution aqueuse, de toute sorte de contamination grasseuse rencontrée à la surface des tissus, de la peau, des métaux, des céramiques, des verres, etc.

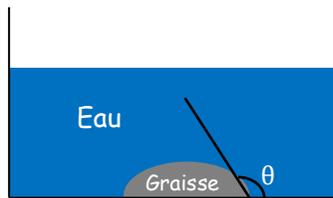
V.1. Mécanisme de déterision

Le détergent doit permettre à la solution de :

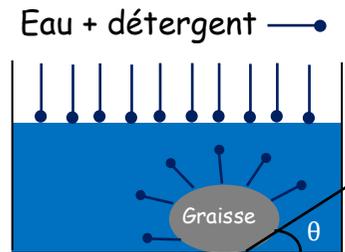
- Mouiller la surface du solide (c'est à dire diminuer l'angle de contact) ;
- Déplacer toutes contaminations grasses ;
- Permettre d'enlever facilement le contaminant sous forme de suspension sans redéposition sur le solide pour permettre le nettoyage.

L'adhésion au solide de la solution détersive (eau + détergent) produit le déplacement de la contamination et sa conversion sous forme de globule (micelle). Le déplacement de ces globules est favorisé par des agissements mécaniques.

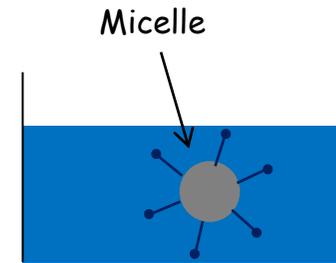
Il y a adsorption du détergent à la surface de la graisse en orientant le groupement polaire vers l'extérieur on obtient une micelle (globule). Ceci est lié au fait que la partie polaire du détergent est attirée par l'eau et l'autre par la graisse.



Substance grasseuse colée au fond de l'eau : $\theta > 90^\circ$
(Pas de mouillage S-L)



La présence du détergent provoque le début du mouillage : $\theta < 90^\circ$



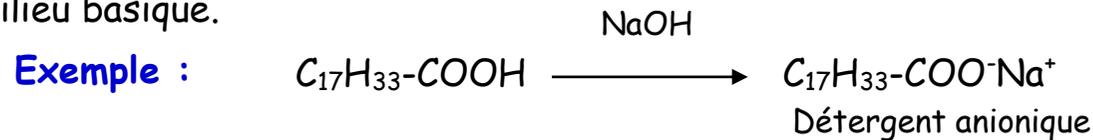
La graisse s'est détachée complètement de l'eau : $\theta = 90^\circ$
(mouillage parfait)

V.2. Classification des détergents

Les détergents sont classés en trois catégories : anioniques, neutres et cationiques.

a. Agents anioniques : R-COO⁻M⁺

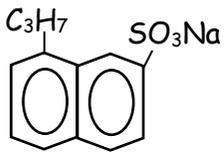
Ce sont des savons, sels de sodium ou de potassium obtenus à partir d'acides gras R-COOH par hydrolyse en milieu basique.



Actuellement, la plupart des détergents anioniques sont obtenus à partir des matières premières du pétrole.

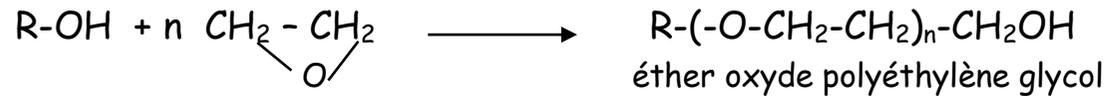


Selon la longueur de la chaîne carbonée R, on peut obtenir :

- chaîne carbonée courte : mouillants. **Exemple :** 
- chaîne carbonée longue : détergent. **Exemple :** 

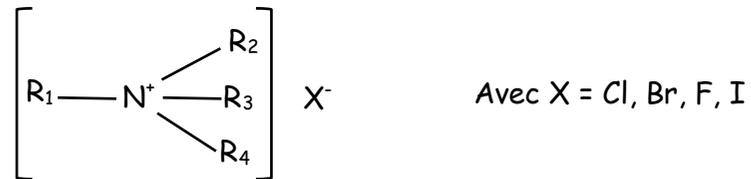
b. Agents neutres

Ce sont des produits de condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène :



c. Agents cationiques

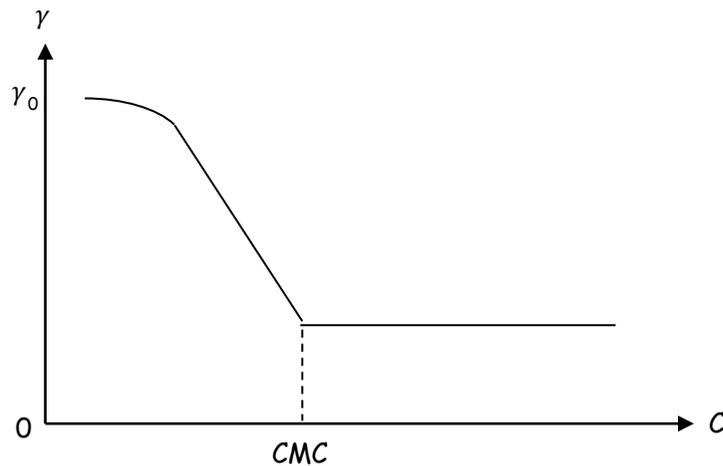
Ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire :



En pratique on utilise les agents anioniques ou neutres pour laver la surface des verres.

Remarque

Il existe une concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC) au-delà de laquelle il n'est plus rentable d'utiliser un excès de détergent pour nettoyer la surface d'un solide. En effet, la CMC correspond à l'abaissement maximal de la tension superficielle γ .



γ : Tension superficielle de la solution

γ_0 : tension superficielle de l'eau

C : Concentration de la solution

L'utilisation d'une mousse (air + liquide) empêche la redéposition du contaminant sur le solide.

Une poudre à laver industrielle contient : détergent + additifs (silicates de Na, carbonates de Na, colorants, etc.). Ces additifs apportent : le blanchissement, le parfum,..

Hydrofugation (effet contraire du mouillage) : elle consiste à recouvrir la surface solide par une substance paraffinique (graisse, cire, ..).