

---

## Étude physico-chimique de la tensio-activité

---

### Sommaire

---

3.1	Travail d'adhésion - travail de cohésion . . . . .	42
3.2	Angle de contact - équation de Young . . . . .	42
3.3	Le mouillage . . . . .	47
3.3.1	Effet de la gravité . . . . .	47
3.4	La détergence par des agents tensioactifs . . . . .	48
3.4.1	Mécanisme de la détergence . . . . .	49
3.4.2	Classification des agents détergents . . . . .	49
3.4.3	Concentration micellaire critique CMC . . . . .	50
3.4.4	Température de Krafft . . . . .	52

---



"Quand un aigle tombe, qui peut savoir au fond de quel précipice il s'arrêtera? La chute d'un grand homme est toujours en raison de la hauteur à laquelle il est parvenu."

Illusions perdues (1837-1843) de Honoré de Balzac.

### 3.1 Travail d'adhésion - travail de cohésion

Afin d'expliquer le principe physique des travaux d'adhésion et de cohésion, considérons d'abord une interface solide-liquide. Ces deux phases sont nécessairement en interaction, pour pouvoir les séparer il faudra donc fournir un travail. L'étendue de l'interface est conditionnée par l'étalement ou non du liquide sur la surface du solide. La séparation des deux phases donne naissance à deux autres interfaces  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SV}$ . On comprend ainsi que le travail, par **unité de surface** créée, à fournir pour vaincre ces forces d'adhésion doit être forcément fonction de :  $\gamma_{LV} + \gamma_{SV}$ . Ce travail fourni de façon réversible et isotherme, est donné par la relation de Dupré :

$$W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

À partir de cette relation, on voit bien que plus le travail d'adhésion est important plus la phase liquide développe une forte affinité pour la phase solide. En revanche, plus la tension superficielle  $\gamma_{SL}$  est grande plus le travail à fournir pour vaincre les forces d'adhésion est faible. Au sein d'une même phase on parle plutôt de force de cohésion entre les molécules. Le travail de cohésion est défini comme étant l'énergie qu'il faut dépenser pour séparer en deux un liquide de  $1 \text{ cm}^2$  de section. Il est donné par la relation :

$$W_{coh} = W_{LL} = 2 \gamma_{LV} \quad (3.2)$$

Dans le cas des solides, on parle plutôt du **travail du clivage** :  $W_{cliv} = 2 \gamma_S$ .

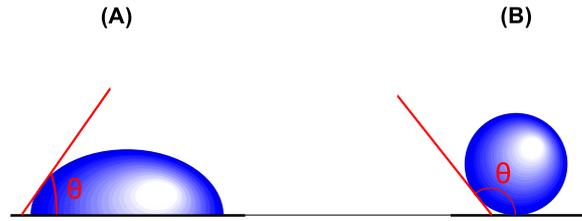
Solide	Plan du clivage	$W_{cliv} (mJ/m^2)$
<i>MgO</i>	(100)	2400
<i>LiF</i>	(100)	680
<i>NaCl</i>	(100)	220

Concernant l'immersion d'un solide dans un liquide pur, on définira également le **travail d'immersion** dont la relation est donnée par :  $W_{imm} = \gamma_{SL} - \gamma_S$ .

### 3.2 Angle de contact - équation de Young

Lorsqu'une goutte de liquide, ayant un diamètre assez petit pour négliger la force de gravité, est déposée sur une surface solide, plane et horizontale. La forme géométrique du liquide peut prendre au moins deux configurations, voir la figure ci-dessous :

On caractérise le pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de l'angle de contact  $\theta$ , encore appelé **angle de raccordement** ou **angle de mouillage**. Cet angle est construit à partir du plan tangent au ménisque du liquide et le plan du solide. Le

FIGURE 3.1: Angle de contact. (A)  $\theta < \frac{\pi}{2}$  et (B)  $\theta > \frac{\pi}{2}$ 

mouillage ou non de la surface du solide par le liquide dépendra des forces de cohésion et d'adhésion. Quand  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ , le liquide mouille la surface du solide mais on parle de mouillabilité imparfaite. Le mouillage est parfait pour  $\theta \rightarrow 0^\circ$ . Dans ce cas, le liquide s'étale sur toute la surface du solide. Lorsque  $\theta > \frac{\pi}{2}$ , le liquide ne mouille pas la surface du solide.

Dans le tableau ci-dessous, sont énumérées quelques valeurs de l'angle de contact

Interface	Angle de contact $\theta$
eau-verre	$0^\circ$
mercure-verre	$140^\circ$
eau-paraffine	$107^\circ$
eau-acier	$90^\circ$
eau-bois	$0^\circ$

Le schéma ci-dessous illustre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles (force par unité de longueur) correspondantes.

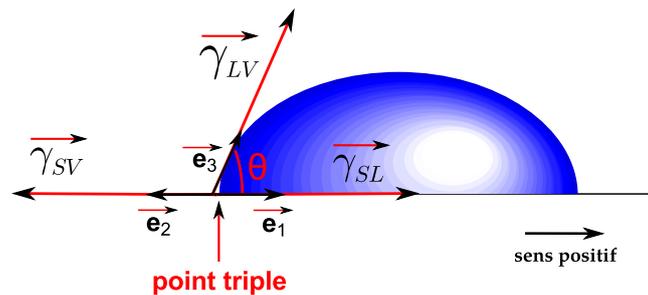


FIGURE 3.2: Point triple

L'angle de contact s'obtient en équilibrant les forces capillaires agissant sur le point de contact où règnent les trois phases : S (solide), L (liquide) et V (vapeur). À l'équilibre, la somme des forces s'exerçant au niveau du point triple s'annule. En projetant sur le plan de la surface du solide, on écrit :

$$\gamma_{SL} \vec{e}_1 - \gamma_{SV} \vec{e}_2 + \gamma_{LV} \cos \theta \vec{e}_3 = \vec{0} \quad (3.3)$$

On obtient ainsi la formule de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.4)$$

Tenant compte de cette relation, on en déduit un certains nombres de conclusions, à savoir :

- si  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < \gamma_{LV} \implies \theta < 90^\circ \implies$  le liquide mouille partiellement la surface du solide.

- si  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV} \implies \theta > 90^\circ \implies$  le liquide ne mouille pas la surface du solide.

- si  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \implies \theta = 0^\circ \implies$  le liquide mouille parfaitement la surface du solide.

Dans cette relation de Young,  $\gamma_{LV}$  et l'angle de contact  $\theta$  sont accessibles par l'expérience, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires dans le but d'estimer les inconnues  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$ . Un certains nombres de modèles théoriques ont été développés pour déterminer ces grandeurs. Le fondement théorique de ces modèles repose sur la décomposition de la tension superficielle  $\gamma$  en deux composantes distinctes. L'une est polaire, notée  $\gamma^p$ , elle doit son existence à la présence des interactions dipolaires (formules de Lifshitz-Van der Waals). L'autre composante est dite dispersive et est notée  $\gamma^d$ . Cette composante inclut toutes les autres forces non-dipolaires, les interactions acido-basiques. En effet, pour une phase condensée  $j$  non métallique, on écrit :

$$\gamma_j = \gamma_j^p + \gamma_j^d \quad (3.5)$$

En admettant que les seules forces qui agissent mutuellement, à l'interface solide-liquide sont des forces de dispersion et dipolaire. On estime que la tension dans le liquide sera égale à l'énergie de surface du liquide, diminuée d'une certaine valeur due à l'interaction entre les molécules du liquide et celles du solide. Ce même raisonnement est appliqué pour le solide, il vient :

- Tension subit par le liquide, à l'interface, en interaction avec le solide :

$$\gamma_L - \left( \underbrace{\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}}_{\text{effet du solide sur le liquide}} \right) \quad (3.6)$$

- Tension subit par le solide, à l'interface, en interaction avec le liquide :

$$\gamma_S - \left( \underbrace{\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}}_{\text{effet du liquide sur le solide}} \right) \quad (3.7)$$

Sur le schéma ci-dessous, sont représentées ces différentes interactions

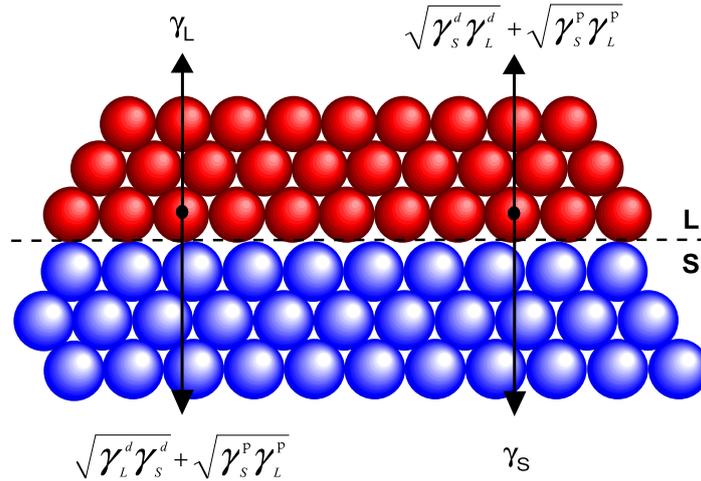


FIGURE 3.3: Forces mises en jeu à l'interface solide-liquide

La tension superficielle que subit l'interface sera donc la somme de ces deux contraintes, l'interface subit l'effet du solide et celui du liquide :

$$\gamma_{SL} = \gamma_L - \underbrace{\left( \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \right)}_{\text{effet du solide sur le liquide}} + \gamma_S - \underbrace{\left( \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \right)}_{\text{effet du liquide sur le solide}} \quad (3.8)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} - 2 \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad (3.9)$$

En tenant compte de la relation de **Young**, écrite dans le premier chapitre :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (3.10)$$

En substituant l'équation (3.10) dans l'équation (3.9), on obtient le modèle de **Owens-Wendt** à deux composantes décrivant les deux contributions, dispersive et polaire.

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2 \sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad (3.11)$$

**Application** : le but de cette application est le calcul des composantes dispersives et polaires de deux solides (Aluminium et l'Acier) pour différents liquides.

Liquides	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)
Hexadécane	27.1	27.1	0.00
Bromonaphtalène	44.4	44.4	0.00
Ethylèneglycol	48.3	29.3	19.0
Iodure de méthylène	50.8	48.5	2.30
Formamide	58.2	39.5	18.7
Glycérine	63.4	37.0	26.4
Eau	72.8	21.8	51.0

Les angles de contact mesurés pour les deux surfaces solides sont portés dans le tableau ci-dessous :

Liquides	Acier	Aluminium
Hexadécane	1°	1°
Bromonaphtalène	6°	6°
Ethylèneglycol	10°	1°
Iodure de méthylène	18°	32°
Formamide	6°	1°
Glycérine	15°	4°
Eau	15°	2°

Afin de calculer les composantes dispersives et polaires des deux solides, on transforme l'équation du modèle de Owens-Wendt en une droite affine (en divisant les deux termes de l'équation (3.11) par  $\sqrt{\gamma_L^d}$ ), selon :

$$\underbrace{\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_L^d}}}_Y = \underbrace{\sqrt{\gamma_S^p}}_A \times \underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_L^d}}_X + \underbrace{\sqrt{\gamma_S^d}}_B \quad (3.12)$$

Les résultats des calculs sont portés dans la figure ci-dessous :

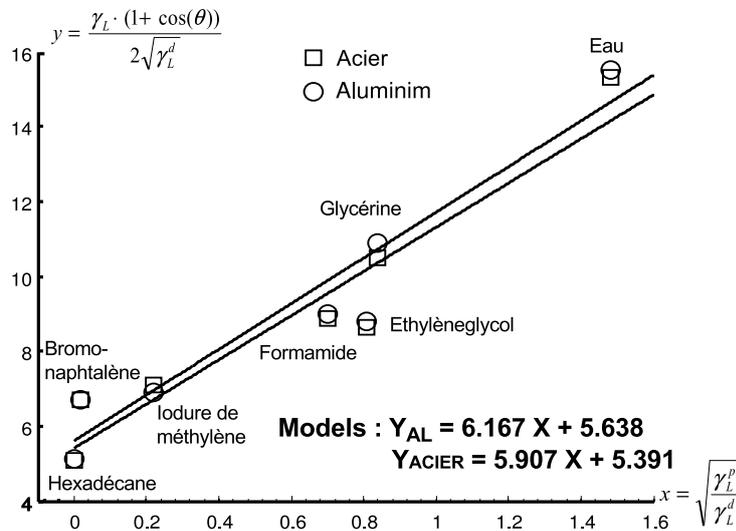


FIGURE 3.4: Modèle de Owens-Wendt à deux composantes

À partir des équations de régression de Owens-Wendt, on aura :

- Pour l'Aluminium :  $\gamma_S^d = B^2 = 31.696$  et  $\gamma_S^p = A^2 = 38.031$
- Pour l'Acier :  $\gamma_S^d = B^2 = 29.062$  et  $\gamma_S^p = A^2 = 34.892$

### 3.3 Le mouillage

La grandeur qui distingue la capacité d'étalement d'un liquide sur une surface solide, est appelée le **coefficient d'étalement**, noté  $S$ . Il est défini comme étant la différence entre le travail d'adhésion et celui de cohésion, selon :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (3.13)$$

En combinant cette équation avec celle de Young, on obtient la dépendance du coefficient d'étalement en fonction de l'angle de contact :

$$S = \gamma_{LV} \times (\cos \theta - 1) \quad (3.14)$$

On voit donc que l'on peut définir un angle de contact que si le coefficient d'étalement est négatif, car le  $\cos \theta < 1$ . On remarque également que l'angle de contact est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant ( $S \ll 0$ ). Autrement dit, pour  $0^\circ < \theta < 90^\circ \Rightarrow \cos \theta > 0 \Rightarrow S < 0$  : le liquide mouille partiellement la surface du solide. Pour  $90^\circ < \theta < 180^\circ \Rightarrow \cos \theta < 0 \Rightarrow S \ll 0$  : le liquide ne mouille pas la surface du solide.

A cause de la rugosité des surfaces solides, les phénomènes de mouillage sont rarement réversibles, d'où l'existence d'un cycle d'hystérésis : mouillage-démouillage

#### 3.3.1 Effet de la gravité

En déposant une grosse goutte sur une surface plane et horizontale, la goutte n'adoptera pas une forme purement sphérique, mais elle sera plus au moins aplatie à cause des effets de la gravité. Cette force de gravité tend à abaisser (vers le solide) le centre de gravité de la goutte. On comprend donc que la forme finale de la goutte est le résultat d'un compromis entre les forces de surface qui se manifestent au point triple, qui tendent à donner une forme sphérique à la goutte, et la force de gravité qui a tendance à l'aplatir. Cette compétition entre les deux forces est exprimée en terme d'un coefficient sans dimension, appelé le **nombre de Bond** :

$$B_0 = \frac{\rho g r^2}{\gamma} = \frac{r^2}{l_c^2} \Leftrightarrow l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (3.15)$$

La hauteur de l'ascension est donnée également par :

$$h_0 = 2 l_c \times \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.16)$$

Avec  $l_c$ , est la longueur capillaire. Il traduit l'échelle de transition entre les régimes dominés par la capillarité et par la gravité.

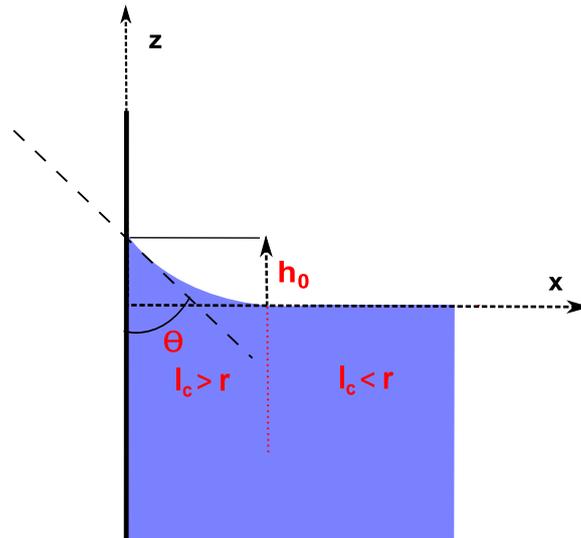


FIGURE 3.5: Longueur capillaire

Il en découle que pour  $r < l_c$  ce sont les forces de surface qui prédominent. Pour  $r > l_c$  c'est la force de gravité qui prend le dessus. Pour l'eau à température ambiante, la longueur capillaire vaut  $3.05\text{mm}$ . Les effets de la gravité sont d'autant plus forts que le rayon de la goutte ou du récipient tend vers l'infini. On donne sans démonstration, le ménisque décroît selon une exponentielle décroissante :  $z(x) \simeq \exp(-x/l_c)$ . Comme attendu, la hauteur de l'interface décroît à mesure que l'on s'éloigne de la paroi. De plus, plus la longueur capillaire  $l_c$  est faible plus la chute du ménisque est conséquente.

### 3.4 La déterision par des agents tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules constituées d'une partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée non-polaire) et d'une partie hydrophile (fonction chimique ayant un moment dipolaire), comme montré ci-dessous. Conséquence de cette dualité chimique, ces substances développent une forte activité aux interfaces air-eau ou huile-eau où ils ont tendance à s'adsorber. Les tensioactifs portent aussi le nom : **agents de surface**, **surfactants** ou encore **détergents**.

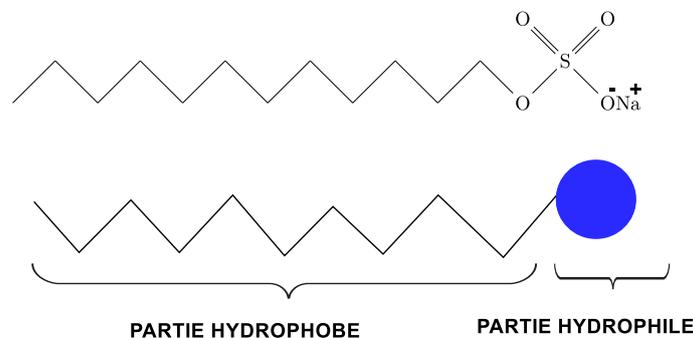


FIGURE 3.6: Formule topologique du Sodium DodecylSulfate ou *SDS* de formule brute  $C_{12}H_{25}NaSO_4$

Dans de l'eau pure, ces tensioactifs adoptent une configuration de manière à ce que leurs queues hydrophobes fuient la surface de l'eau et abaissent ainsi la tension superficielle. Si l'eau contient des impuretés grasses, les tensioactifs vont venir se placer aux interfaces et les stabiliser.

### 3.4.1 Mécanisme de la déterision

La déterision ou détergence est définie comme : le nettoyage de la surface d'un objet solide, par le biais d'un bain contenant un détergent. Ce processus implique une action physico-chimique autre que la simple dissolution. Le pouvoir de détergence prend origine notamment de la formation des micelles.

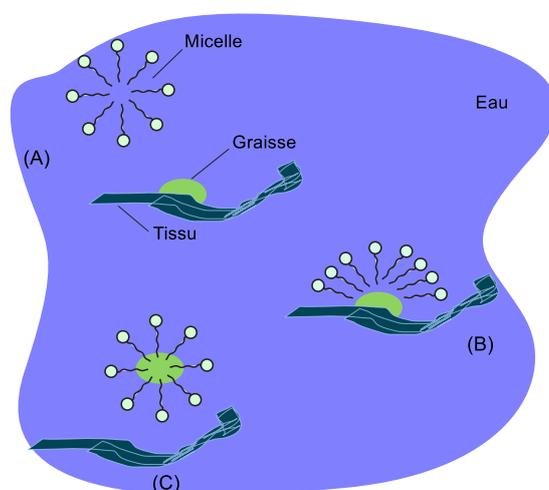


FIGURE 3.7: Illustration du mécanisme de la déterision.

La figure (3.7), illustre parfaitement ce pouvoir qu'ont les molécules tensioactives. Ce mécanisme est décrit par les étapes suivantes : (A) formation de la structure micellaire. (B) attaque de la graisse (salissure grasseuse) par la partie hydrophobe des tensioactifs. (C) la graisse est évacuée avec l'eau de lavage.

### 3.4.2 Classification des agents détersifs

Les tensioactifs sont présents dans de nombreux domaines, comme les huiles moteur, les produits pharmaceutiques, les savons ou les détergents. On les classe généralement en quatre catégories. Ces molécules tensioactives peuvent être chargées positivement, négativement, zwitterioniques ou non chargées.

**Les tensioactifs anioniques** : la fonction chimique est liée de façon covalente à la chaîne hydrocarbonée apolaire. Le groupe fonctionnel porte une charge négative, à l'instar des carboxylates ( $-COO^-$ ), des sulfonates ( $-SO_3^-$ ) ou des sulfates ( $-SO_4^{2-}$ ). Ces tensioactifs proviennent de la saponification des triglycérides (triesters de glycérol

et d'acides gras) des huiles végétales.

**Les tensioactifs cationiques** : la fonction chimique est porteuse d'une charge positive ( $-N^+(CH_3)_3$ ). Très souvent, ce sont des dérivés d'ammonium quaternaires. Ils sont allergisants et assez irritants pour les yeux et la peau, ils sont peu employés en cosmétologie.

**Les tensioactifs neutres** : Cette catégorie possède des groupes polaires non ionisables en solution aqueuse (alcool, amine, éther, ester...) ayant des hétéroatomes ( $N$  ou  $O$ ). La solubilité dans l'eau est assurée au moyen de la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la fonction chimique. C'est le phénomène de solvatation ou d'hydratation.

**Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères** : ce sont des substances dont la charge est tributaire de la valeur du  $pH$  du milieu. En milieu acide, ces tensioactifs sont chargés positivement, alors qu'en milieu basique, ils sont chargés négativement. Pour une valeur particulière du  $pH$ , appelé  $pH$  isoélectrique, ils portent une charge bipolaire (deux groupements de charges opposées) et par conséquent ils adoptent un comportement non ionique. Ce sont d'excellents détergents, non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampoings doux, produits pour peau sensible et gels dermatologiques.

À la lumière de ce qui a été discuté dans cette section, on comprend que les molécules tensioactives se distinguent fondamentalement, du point de vue de leur structure chimique, par deux caractéristiques fondamentales qui sont l'adsorption aux interfaces et l'agrégation en solution.

### 3.4.3 Concentration micellaire critique CMC

Comme indiqué précédemment, l'ajout d'une substance tensioactive diminue substantiellement la tension superficielle de l'eau par la disposition que ces molécules adoptent dans le liquide. La partie polaire immergée dans l'eau et la partie hydrophobe fuit l'eau. C'est cet agencement qui est à l'origine des pouvoirs **moillant**, **moussant** et **émulsionnant**. Par ailleurs, au-delà d'une certaine concentration en tensioactifs, appelée **concentration micellaire critique**, la surface du liquide devient saturée. L'incidence de cette saturation est l'agrégation des tensioactifs en structures sphériques, soit en micelles, voire encore en vésicules à l'instar des liposomes.

À partir de cette courbe et pour la région I, on observe une chute rapide de la tension superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration du tensioactif. Le nombre de molécules tensioactives augmente à l'interface. Cette situation est due au fait qu'à l'interface eau-air, la chaîne hydrocarbonée (partie hydrophobe) se trouve dans un environnement plus favorable comparativement à l'intérieure de la

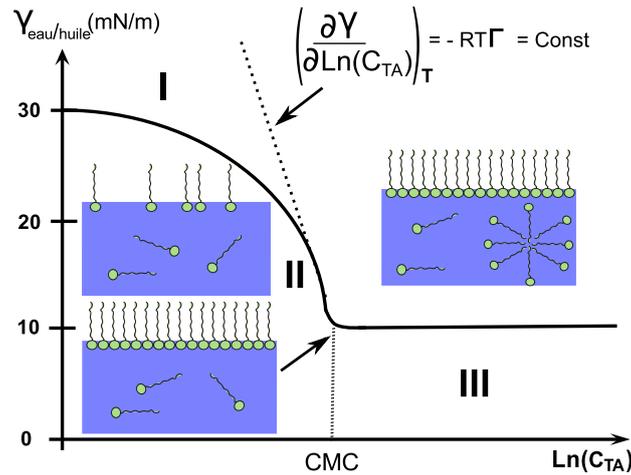


FIGURE 3.8: Configurations des molécules de tensioactifs

phase aqueuse où elle est entourée de molécules d'eau, hydrophiles. Dans la région II et à partir d'une concentration seuil, **concentration micellaire critique**, l'interface est complètement saturée par les tensioactifs et la tension interfaciale diminue de façon linéaire avec le logarithme de la concentration. Ainsi, les tensioactifs supplémentaires sont contraints de se solubiliser en phase aqueuse. Dans la région III, la phase aqueuse se sature également et les molécules de tensioactifs, afin de minimiser les interactions hydrophobe-hydrophile, forment des agrégats comme les micelles. Par ailleurs, dans cette région on remarque que la tension superficielle ne varie plus avec la concentrations des tensioactifs. Il y'a lieu d'indiquer également que la valeur de la CMC d'un tensioactif donné, est intimement liée au groupe fonctionnel (taille, contre-ion ...) et aux caractéristiques de la chaîne hydrocarbonée (longueur, ramification ...).

#### A - Chaîne hydrocarbonée

Une relation empirique a été développée pour exprimer l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur la valeur de la CMC, soit :

$$\ln(CMC) = A - B \times N_c \quad (3.17)$$

Avec,  $N_c$  est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale, donc c'est la variable.  $A$  et  $B$  sont des constantes d'ajustement dépendantes du tensioactif considéré.

#### B - Groupe fonctionnel

Pour l'influence du groupe fonctionnel sur la valeur de la CMC, on note aussi le même type de relation empirique :

$$\ln(CMC) = A + B \times N_{OE} \quad (3.18)$$

Avec,  $N_{OE}$  représente le nombre de groupes oxyde d'éthylène dans le groupe fonctionnel.  $A$  et  $B$  étant des constantes d'ajustement dépendantes de la nature du groupe fonctionnel. Ces relations empiriques indiquent clairement que la CMC est explicitement dépendante du caractère hydrophile-lipophile des tensioactifs.

Notons aussi que la forme géométrique d'une micelle peut être prédite empiriquement par le **paramètre d'empilement**, qu'on donne sans démonstration, soit :  $\phi = v/al$ . Avec  $a$  est l'aire occupée par la partie polaire,  $l$  étant la longueur maximale de la chaîne hydrocarbonée et  $v$  représente le volume occupé par toute la molécule tensioactive.

- Si  $\phi < 1/3 \implies$  les tensioactifs forment des micelles sphériques.
- Si  $\phi < 1/2 \implies$  les tensioactifs forment des micelles cylindriques.
- Si  $\phi < 1 \implies$  les tensioactifs forment des micelles lamellaires.

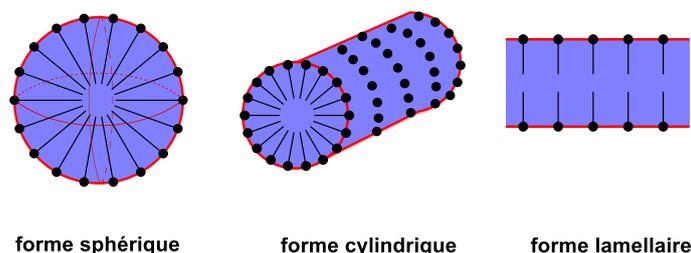


FIGURE 3.9: Diagramme de forme des micelles en fonction du paramètre d'empilement

Notons toutefois que cette représentation est schématique. En réalité, les molécules tensioactives s'échangent constamment entre la micelle et la solution environnante. Ces différentes conformations ne sont pas figées.

Il en ressort de ce qui a été mis en avant jusqu'ici que les tensioactifs sont des molécules qui développent une double affinité, pour deux milieux non miscibles. Elles tendent donc à peupler les interfaces entre les deux phases et à en abaisser la tension superficielle.

### 3.4.4 Température de Krafft

Généralement, la température influence positivement la solubilité des molécules tensioactives. Néanmoins, il a été observé expérimentalement qu'au-delà d'une certaine température appelée, **température de Krafft**, la solubilité de ces molécules augmente brusquement.

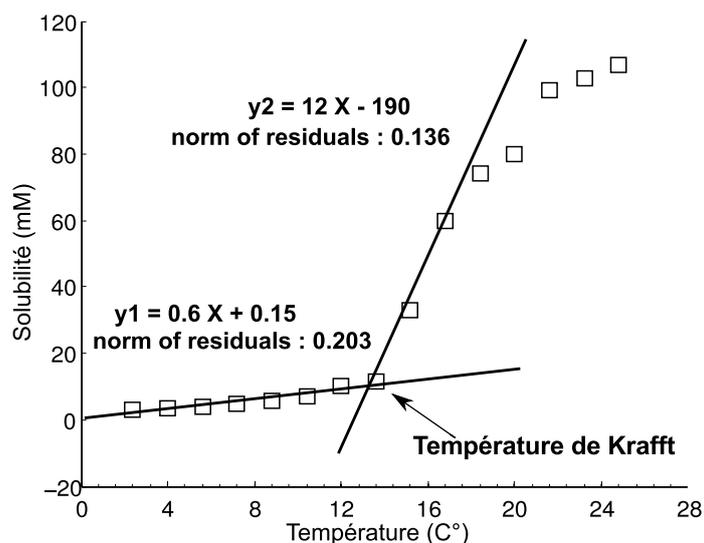


FIGURE 3.10: Température de Krafft du Dodécylsulfate de Sodium

De plus, cette température augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée de la molécule. La nature du contre-ion intervient également. La température de Krafft est déterminée à partir de l'étude de la variation de la solubilité du tensioactif, en solution aqueuse, en fonction de l'augmentation de la température. Un exemple de cette variation est donné pour le Dodécylsulfate de Sodium ou simplement, le SDS. Compte tenu de cette évolution, on observe que la solubilité augmente lentement au début, voir la première pente sur la courbe. Puis on remarque un changement brusque de la pente qui augmente, cela signifie un accroissement de la solubilité du tensioactif, voir la deuxième pente. C'est à la température de Krafft que se produit cette transition entre une faible et forte solubilité du tensioactif. Ceci s'explique par le changement de mode de solubilisation qui passe d'une solubilisation monomoléculaire (avant la température de Krafft) à une solubilisation micellaire (après la température de Krafft). On comprend que cette température correspond au point où la solubilité du tensioactif atteint sa CMC.