

Chapitre 3 : Étude physico-chimique de la tensio-activité

3.1. Travail de cohésion

Le **travail de cohésion** est défini comme l'énergie nécessaire pour séparer deux parties d'un même liquide afin de créer **deux surfaces libres liquide-vapeur (LV)** (Figure.3.1.a). Ce travail est proportionnel à la tension superficielle du liquide, notée γ_{LV} (ou γ_{av} dans certains contextes), et s'exprime par :

$$W_{\text{cohésion}} = 2 \gamma_{LV}$$

En d'autres termes, il faut fournir une énergie pour vaincre les forces intermoléculaires qui maintiennent les molécules du liquide ensemble. Plus la tension superficielle est élevée, plus le liquide a une forte cohésion interne, ce qui se manifeste par sa capacité à minimiser sa surface (ex. : formation de gouttes sphériques).

Dans le cas des **solides**, on parle plutôt de **travail de clivage**, qui correspond au travail nécessaire pour scinder un solide en deux surfaces libres solides-vapeur (SV). Il est donné par :

$$W_{\text{clivage}} = 2 \gamma_s$$

Solide	Plan du clivage	W_{clivage} (mJ/m ²)
NaCl	(100)	220
LiF	(100)	680
MgO	(100)	2400

3.2. Travail d'adhésion

Lorsque deux phases différentes (par exemple, un liquide et un solide, ou deux liquides non miscibles) sont en contact, il existe des **forces d'adhésion** entre ces deux milieux. Le **travail d'adhésion** correspond à l'énergie nécessaire pour **séparer une unité de surface de l'interface existante en deux surfaces libres** (Figure 3.1.b).

Pour deux liquides non miscibles, l'équation de Dupré s'écrit :

$$W_{\text{adhésion}} = \gamma_{av} + \gamma_{bv} - \gamma_{ab}$$

où :

- γ_{av} et γ_{bv} sont les tensions superficielles des deux liquides à l'interface liquide-vapeur,
- γ_{ab} est la tension superficielle entre les deux liquides.

Dans le cas d'une interface solide-liquide, Dupré donne :

$$W_{\text{adhésion}} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Ce travail est une **mesure de l'affinité** entre le liquide et le solide : un travail d'adhésion élevé indique une forte interaction entre les deux phases.

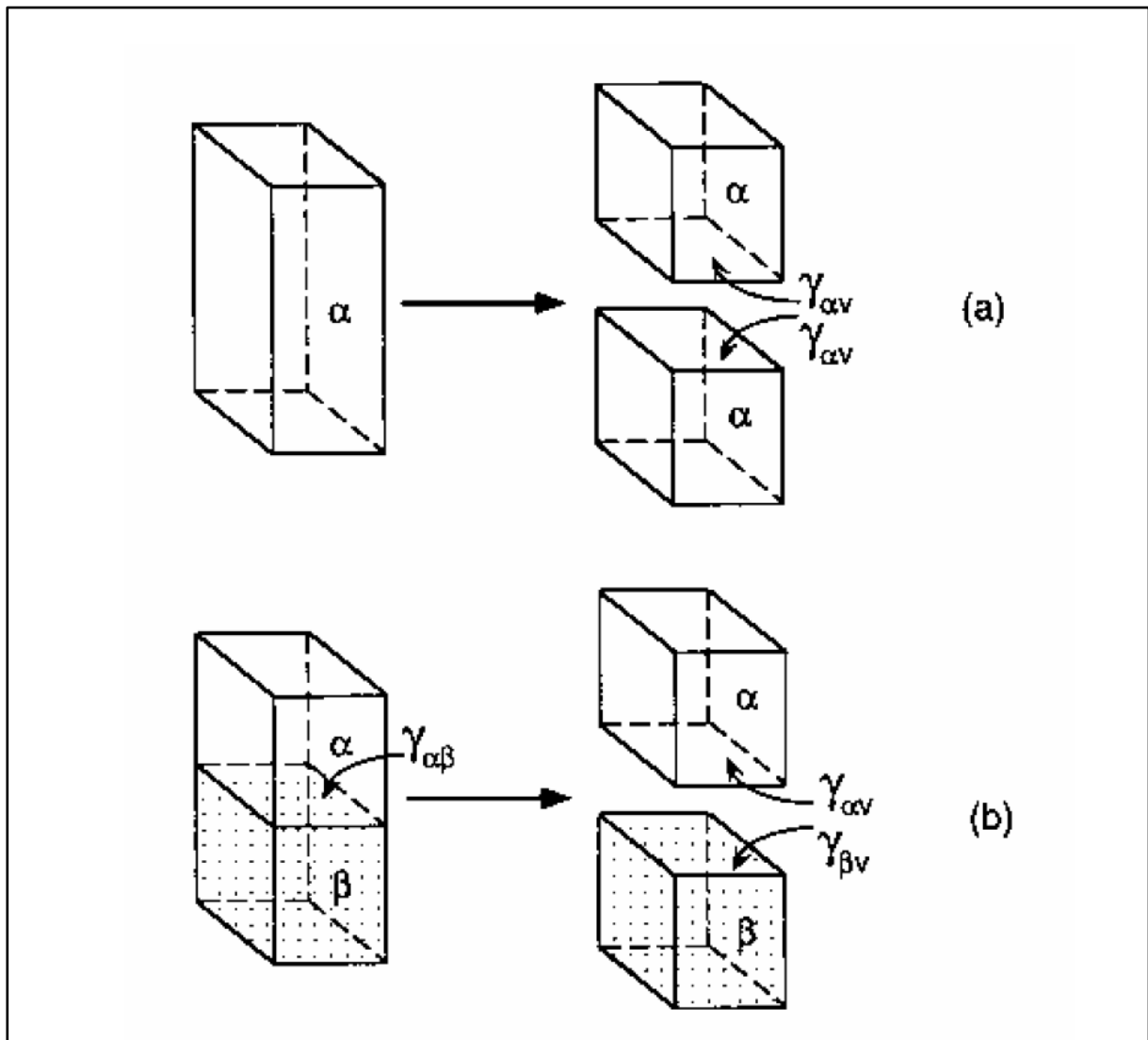


Figure 3.1 : Concept illustrant (a) le travail de cohésion, (b) le travail d'adhésion.

3.3. Angle de contact et loi de Young-Dupré

3.3.1 Définition de l'angle de contact (θ)

L'**angle de contact** est l'angle formé à la ligne de contact entre les trois phases (solide, liquide, vapeur), c'est-à-dire à l'endroit appelé **point triple**.

Il est mesuré à l'intérieur de la phase liquide, entre la surface du solide et la tangente à la surface du liquide.

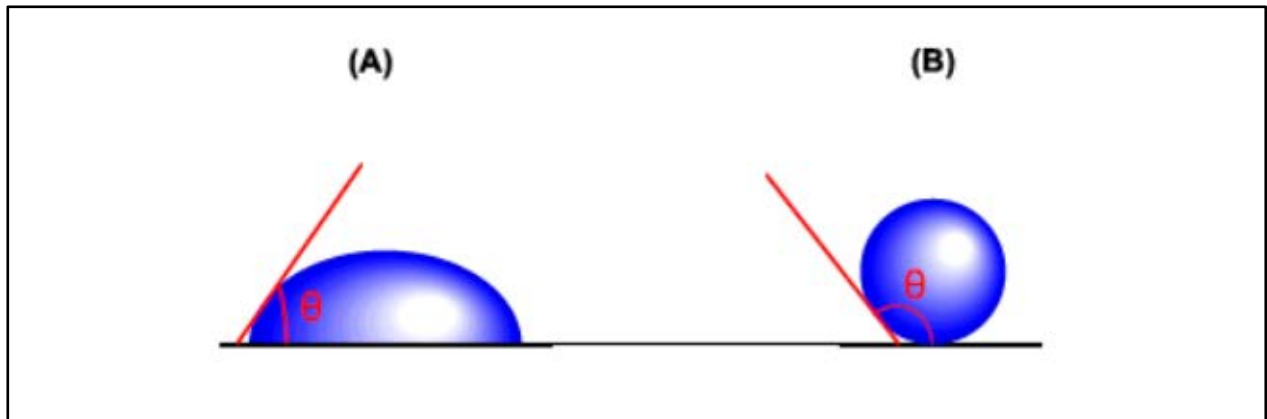


Figure 3.2: Angle de contact

Cet angle traduit la capacité du liquide à s'étaler sur un solide :

- Petit angle → bon étalement (mouillage)
- Grand angle → faible étalement (mauvais mouillage)

Exemple :

Interface	Angle de contact θ
Eau-verre	0°
Mercure-verre	140°
Eau-paraffine	107°
Eau-acier	90°
Eau-bois	0°

Lorsque le mouillage est **partiel**, le liquide adopte une géométrie de goutte limitée par un **angle de contact** θ (Figure 3.3).

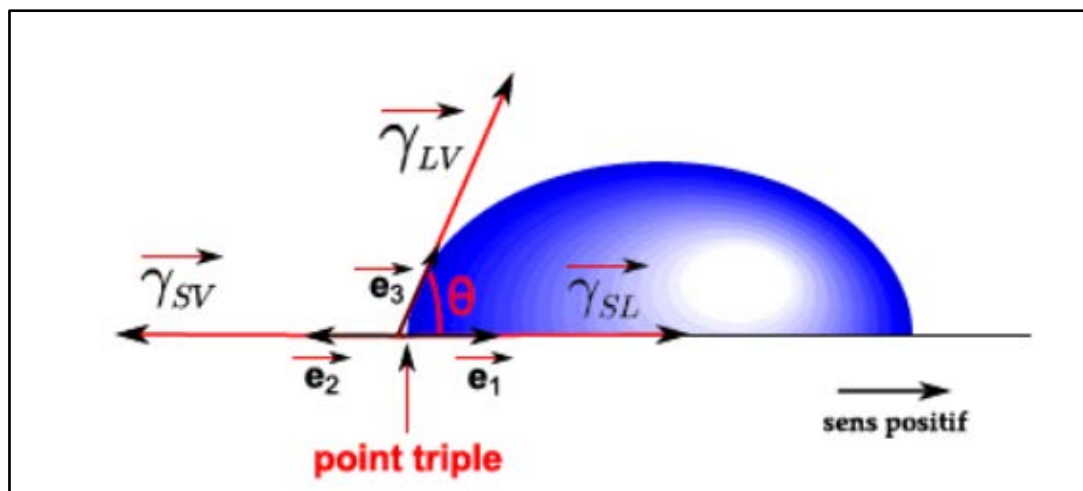


Figure 3.3: point triple

Cet angle est déterminé par l'équilibre des forces à la ligne triple (solide-liquide-vapeur), selon la **loi de Young-Dupré** :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Cet angle est un indicateur quantitatif du mouillage :

- $\theta < 90^\circ$: bon mouillage (hydrophile)
- $\theta > 90^\circ$: mauvais mouillage (hydrophobe)

3.4 Le mouillage

Le **mouillage** est un phénomène qui décrit la manière dont un **liquide s'étale sur une surface solide**. Il dépend de l'équilibre des tensions superficielles entre les interfaces présentes. Il définit comme étant la différence entre le travail d'adhésion et celui de cohésion.

3.4.1 Coefficient d'étalement

Le coefficient d'étalement S est défini comme :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$$

où :

- γ_{SV} : tension superficielle solide-vapeur.
- γ_{SL} : tension superficielle solide-liquide.
- γ_{LV} : tension superficielle liquide-vapeur.

Si $S > 0$: le liquide s'étale complètement → **mouillage total** (angle de contact $\theta = 0^\circ$).

Si $S < 0$: le liquide forme une goutte → **mouillage partiel** ($\theta > 0^\circ$).

En utilisant la **relation de Young** :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

On remplace dans la formule de S :

$$S = (\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta) - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$$

3.4.2 Rôle de l'angle de contact (θ)

L'angle de contact est l'angle formé entre la surface solide et la tangente à la surface du liquide.

Selon la valeur de θ (Figure 3.4):

- **Si $\theta=0^\circ$**

$$\cos\theta=1 \Rightarrow S=\gamma_{LV}(1-1)=0.$$

→ le liquide s'étale totalement → mouillage total.

- **Si $0^\circ < \theta < 90^\circ$**

$$\cos\theta > 0 \Rightarrow S < 0.$$

→ Bon mouillage, mais pas total.

→ Le liquide s'étale partiellement (goutte aplatie).

- **Si $90^\circ < \theta < 180^\circ$**

$$\cos\theta < 0 \Rightarrow S \text{ encore plus négatif.}$$

→ Mauvais mouillage (surface hydrophobe).

→ Le liquide forme une goutte sphérique.

- **Si $\theta=180^\circ$**

$$\cos\theta=-1 \Rightarrow S=-2\gamma_{LV}$$

→ aucune adhésion au solide (mouillage nul)

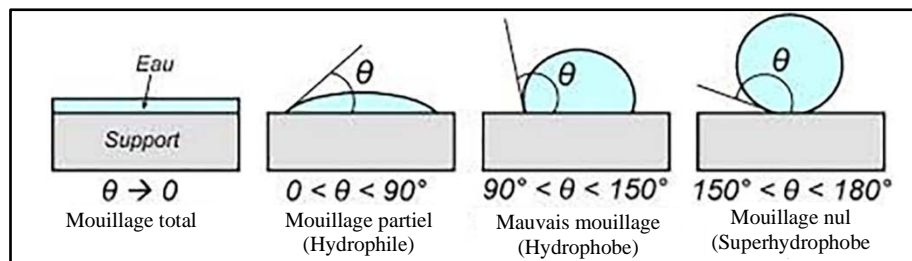


Figure 3.4 : L'angle de contact (θ) et le mouillage

Résumé :

Angle θ	$\cos \theta$	$S = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$	Mouillage	Forme de la goutte
0°	+1	0	Total	Film complet
$< 90^\circ$	> 0	< 0 (faible)	Bon	Goutte aplatie
$> 90^\circ$	< 0	< 0 (fort)	Mauvais	Goutte sphérique (hydrophobe)
180°	-1	$-2\gamma_{LV}$	Aucun	Goutte parfaitement sphérique