3.1 Travail d'adhésion - travail de cohésion

*Les forces d'adhésion sont les interactions qui existent entre les molécules du liquide et les molécules du solide.

Le **travail d'adhésion** est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer deux phases en contact. Il est donné par la relation de ***Dupré*** :

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

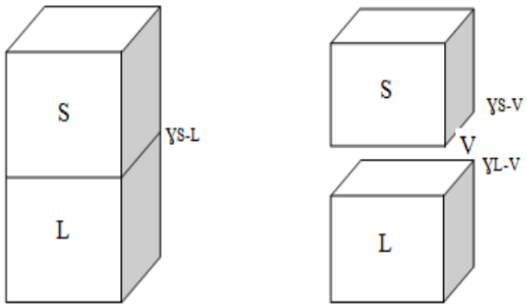


Figure 1 : Séparation de deux phases solide – liquide S – L ($W_{ad} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$)

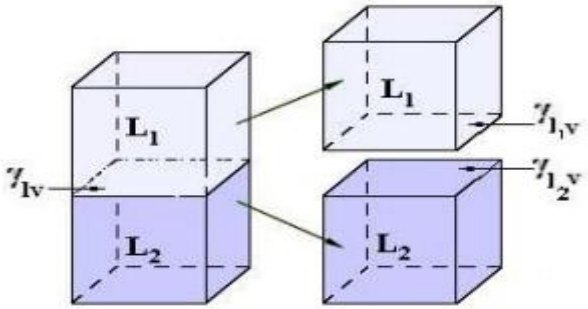


Figure 2 : Séparation de deux phases liquide1 – liquide2 L_1– L_2 ($w_{ad}=\gamma_{L1V}+\gamma L_{2V} -\gamma_{L1L2}$)

Remarque :

-Plus W_{ad} est important plus la phase liquide développe une forte affinité pour la phase solide.

-En revanche, plus γ_{SL} est grande plus W_{ad} est faible.

*Les forces de cohésion sont les interactions qui existent entre les molécules du liquide.

Le **travail de cohésion** est l'énergie qu'il faut dépenser pour séparer une phase liquide en deux. Il est donné par la relation : $W_{coh} = 2\ \gamma_{LV}$

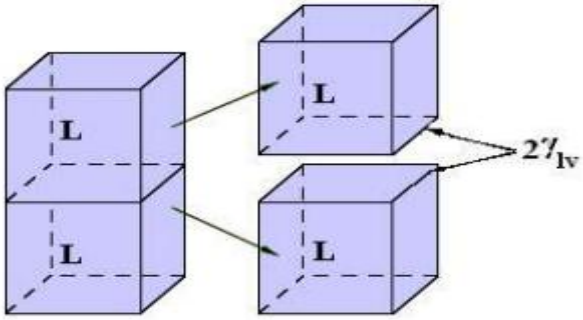


Figure 3 : Séparation de la meme phase liquide en deux ($W_{coh} = 2\ \gamma_{LV}$)

*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

On caractérise le pouvoir mouillant d'un liquide par le biais de **l'angle de contact θ**, 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.

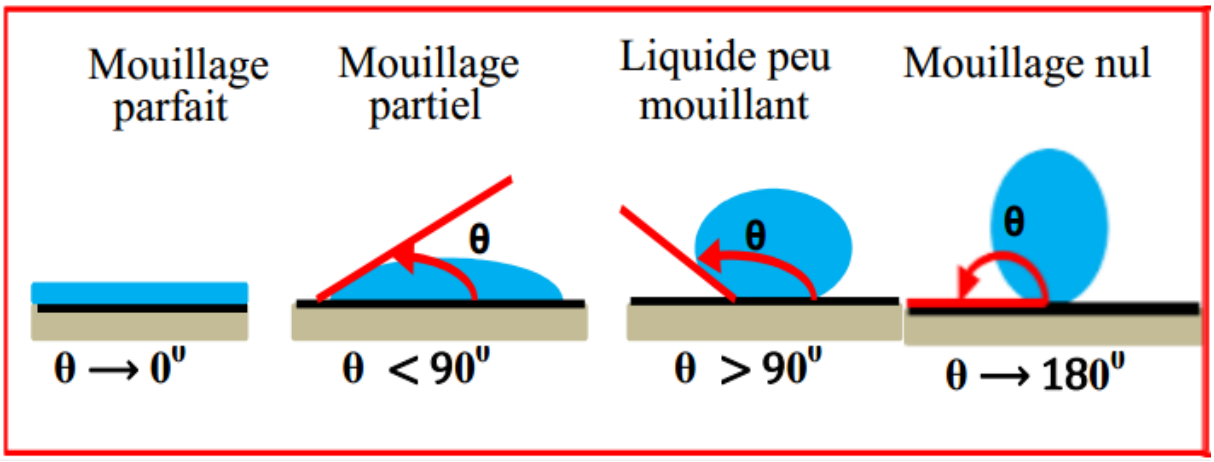


Figure 4: différentes classes du mouillage.

Le schéma ci-dessous illustre les trois forces en présence, représentées par leurs tensions superficielles correspondantes.

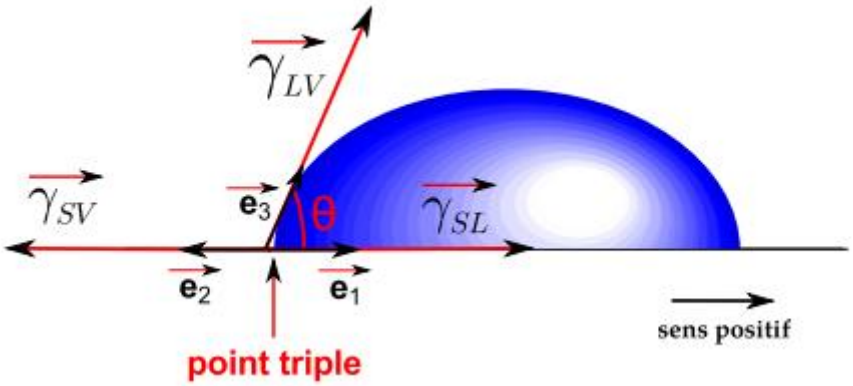


Figure 5 : Point triple

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 :

$$\gamma_{SL}\,\vec{e_1} - \gamma_{SV}\,\vec{e_2} + \gamma_{LV}\,\cos\theta\,\vec{e_3} = \vec{0}$$

On obtient ainsi la **formule de Young** :

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

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

- Si $\boldsymbol{\gamma_{SV} - \gamma_{SL} < 90°}$ le liquide mouille partiellement la surface du solide.
- Si $\boldsymbol{\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > 90°}$ le liquide ne mouille pas la surface du solide.
- Si $\boldsymbol{\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = 0}$ le liquide mouille parfaitement la surface du solide.

3.3. 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 définit comme étant la différence entre le travail d'adhésion et celui de cohésion, selon :

$\boldsymbol{S = W_{ad} - W_{coh} \longrightarrow S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})}$

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

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

L'angle de contact est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant ($S << 0$).

pour $0° < \theta < 90° \Rightarrow \cos\theta > 0 \Rightarrow S < 0$: le liquide mouille partiellement la surface du solide.

Pour $90° < \theta < 180° \Rightarrow \cos\theta < 0 \Rightarrow S << 0$: le liquide ne mouille pas la surface du solide.

3.3.1. Effet de la gravité

La forme finale d'une goutte est le résultat d'un compromis entre les forces de surface 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*** :

$$B_0 = \frac{\rho\, g\, r^2}{\gamma} = \frac{r^2}{l_c^2} \Leftrightarrow l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho\, g}}$$

La hauteur de l'ascension est donnée également par :

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

Avec *lc*, est la longueur capillaire.

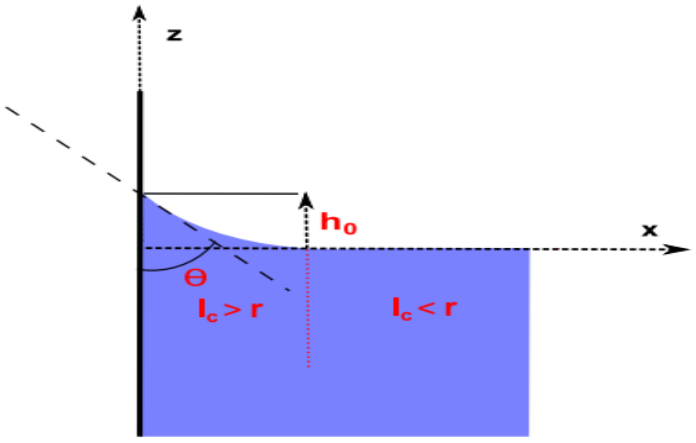


Figure 6 : Longueur capillaire

Pour ***r* < *lc*** ce sont les forces de surface qui prédominent.
Pour ***r* > *lc*** c'est la force de gravité qui prédomine.

3.4. Détersion 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). Les tensioactifs portent aussi le nom : **agents de surface**, **surfactants** ou encore **détergents**.

3.4.1. Mécanisme de la détersion

La détersion ou détergence est définie comme : le nettoyage de la surface d'un objet solide, par le biais d'un bain contenant un détergent. Le pouvoir de détergence prend origine notamment de la formation des micelles.

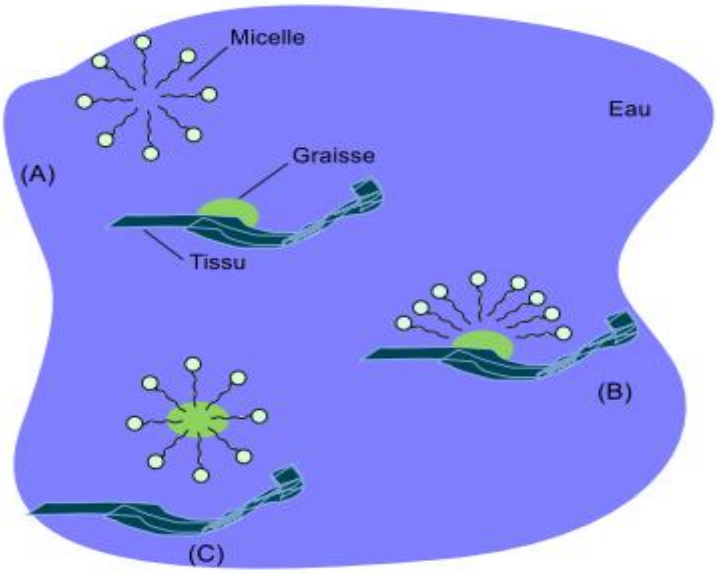


Figure 7 : Illustration du mécanisme de la détersion.

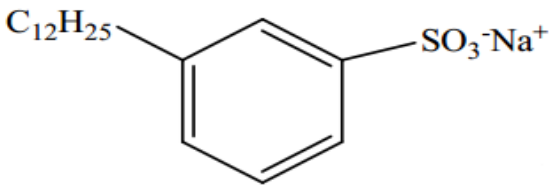
Ce mécanisme est décrit par les étapes suivantes :
(A) formation de la structure micellaire.
(B) attaque de la graisse (salissure graisseuse) par la partie hydrophobe des tensioactifs.
(C) la graisse est évacuée avec l'eau de lavage.

3.4.2. Classification des agents détersifs

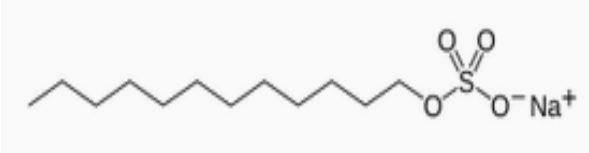
Les tensioactifs sont présents dans de nombreux domaines, comme les produits pharmaceutiques, les savons et les détergents. On les classe généralement en quatre catégories.

Les tensioactifs anioniques : la fonction chimique est liée de façon covalente à la chaine hydrocarbonée apolaire. Le groupe fonctionnel porte une charge négative (carboxylates ($-COO^-$), des sulfonates ($-SO_3^-$) ou des sulfates ($-SO_4^{-2}$)).

Exemple : dodécylbenzènesulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$)

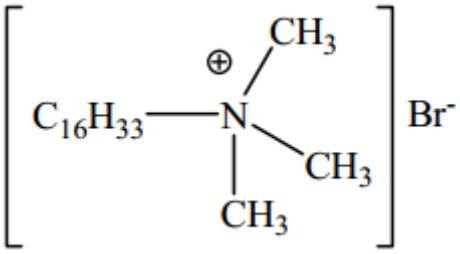


Dodécylsulfate de sodium ($C_{12}H_{25}NaO_4S$)



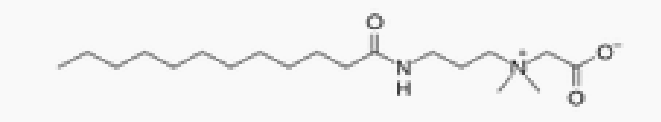
Les tensioactifs cationiques : la fonction chimique est porteuse d'une charge positive ($-N^+(CH_3)_3$). Très souvent, ce sont des dérivés d'ammonium quaternaires.

Exemple : Bromure de cétyltriméthyl ammonium



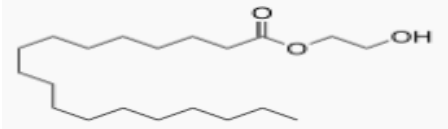
Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères : ce sont des substances dont la charge est tributaire de la valeur du *pH* du milieu. En milieu acide, ces tensioactifs sont chargés positivement, alors qu'en milieu basique, ils sont chargés négativement. Pour une valeur particulière du *pH*, appelé ***pH isoélectrique***, ils portent une charge bipolaire (deux groupements de charges opposées) et par conséquent ils adoptent un comportement non ionique.

Exemple : La bétaïne de cocamidopropyle ({[3 (dodécanoylamino) propyl](diméthyl)ammonio}acétate) ($C_{19}H_{38}N_2O_3$)



Les tensioactifs neutres : Cette catégorie possède des groupes polaires non ionisables en solution aqueuse (alcool, amine, éther, ester...) (la charge de la tête est nulle). La solubilité dans l'eau est assurée au moyen de la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et la fonction chimique.

Exemple : Stéarate de glycol (2-hydroxyethyl octadecanoate) ($C_{20}H_{40}O_3$)



3.4.3 Concentration micellaire critique CMC

La concentration micellaire critique est la concentration en tensioactifs au-delà de laquelle la surface du liquide devient saturée. Les molécules du tensioactif se regroupent en agrégats appelés « micelles ».

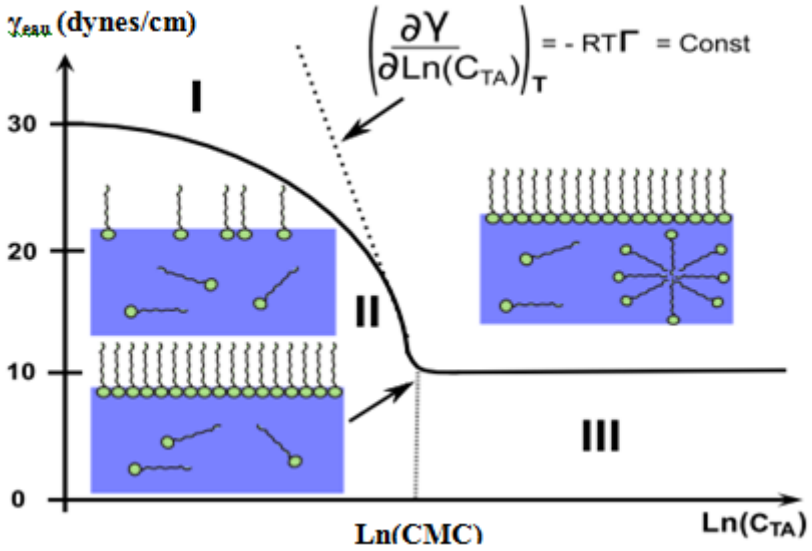


Figure 8: Configurations des molécules de tensioactifs

À partir de cette courbe :

Pour **la région I**, on observe une chute rapide de la tension interfaciale en fonction de l'augmentation de logarithme de la concentration du tensioactif. Le nombre de molécules tensioactives augmente à l'interface. A l'interface eau-air, la chaine hydrocarbonée (partie hydrophobe) se trouve dans un environnement plus favorable comparativement à l'intérieure de la phase aqueuse où elle est entourée de molécules d'eau hydrophiles.

Dans **la région II**, la tension interfaciale diminue de façon linéaire avec le logarithme de la concentration. À partir de la ***concentration micellaire critique***, l'interface est complètement saturée par les tensioactifs. Ainsi, les tensioactifs supplémentaires sont contraints de se solubiliser en phase aqueuse.

Dans **la région III**, on remarque que la tension interfaciale ne varie plus avec le logarithme de la concentration des tensioactifs. La phase aqueuse se sature également et les molécules de tensioactifs forment des agrégats comme les **micelles** afin de minimiser les interactions hydrophobe-hydrophile.

3.4.4 Température de Krafft

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.

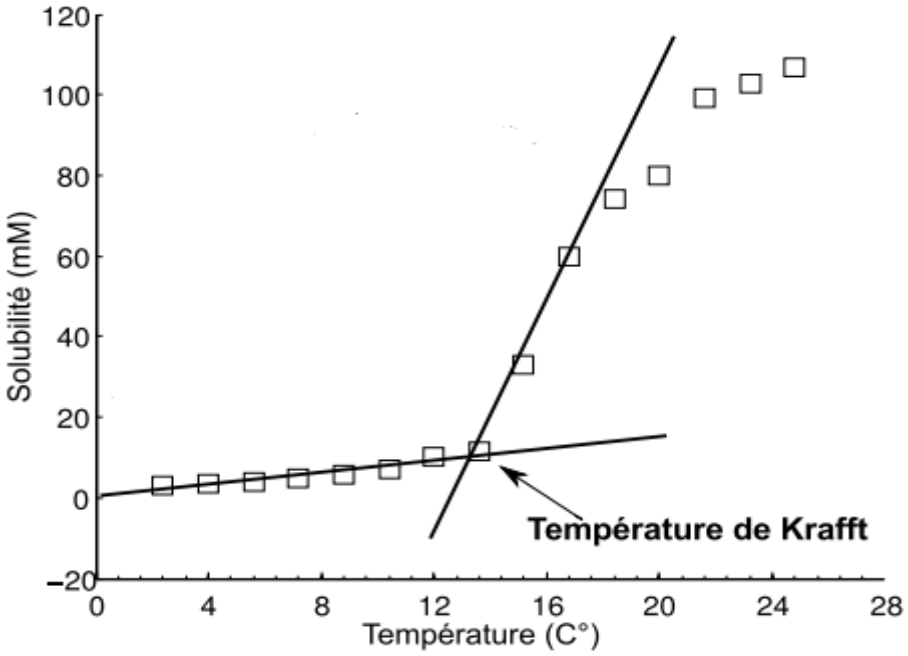


Figure 9: Température de Krafft du Dodécylsulfate de Sodium

A partir de cette courbe, on observe une augmentation lente puis brusque de la solubilité du tensioactif. C'est à la température de Krafft qui 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). Cette température correspond au point où la solubilité du tensioactif atteint sa CMC.