

Tension de surface et mouillabilité

**A.BECHIKH
Polytech Tours**

2024-2025

Introduction

La surface d'un corps est la partie extérieure qui le limite dans l'espace. Chaque corps, liquide ou solide, interagit donc avec son environnement à travers sa surface. Par conséquent, l'étude de surface est nécessaire afin de comprendre le comportement d'un corps sous des conditions d'utilisation donnés.

Surface → Propriétés physique: mécanique, thermodynamique
→ Propriétés chimiques

Dans ce cours, nous s'intéressons uniquement aux propriétés thermodynamiques de la surface.

I. Tension de surface (γ)

I.1. Définition

Les molécules d'un corps à l'état gazeux sont indépendantes les unes des autres. Elles occupent tout l'espace disponible.

Les molécules d'un corps à l'état liquide sont faiblement liées. Elles se déplacent mais restent sous forme d'un ensemble compact. Ces molécules, qui sont bien souvent non neutres sur le plan électrique, interagissent les unes avec les autres.

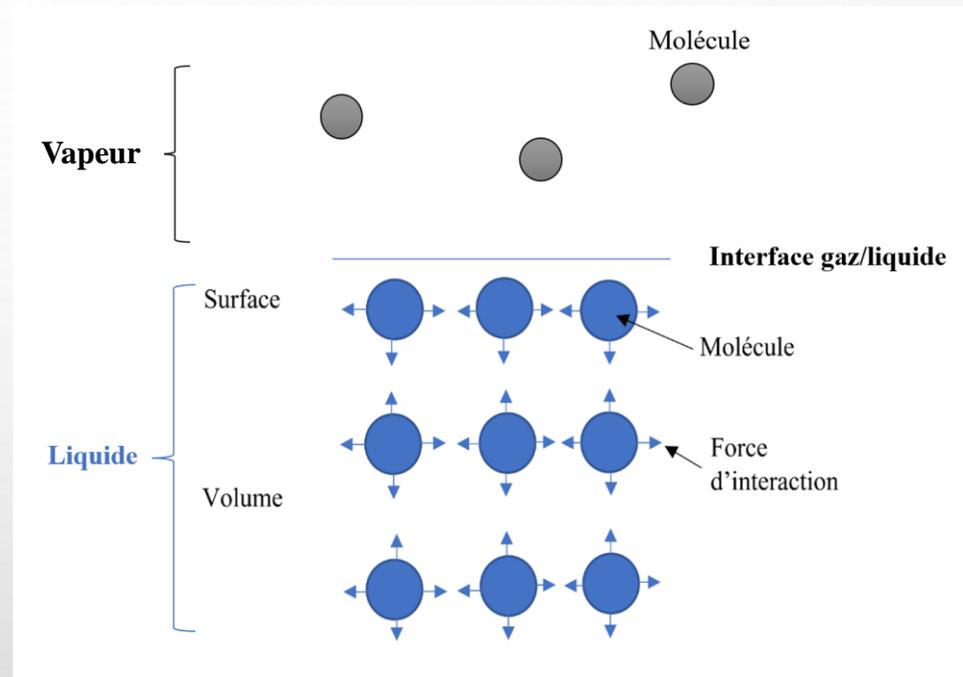


Figure 1: Origine de la tension superficielle.

I. Tension de surface (γ)

I.1. Définition

Au sein d'un corps **liquide**, la molécule interagit dans toutes les directions avec les molécules qui l'entourent. La résultante des forces d'interaction est donc nulle par symétrie. Cependant, près de la surface, la molécule interagit uniquement avec les molécules présentes en dessous de la surface. La résultante des forces d'interaction est donc non nulle. Cette force est dite tension superficielle (noté γ_{lv} ou γ_l).

La tension superficielle est donc une force qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents. Cette tension (γ , N/m (une force par unité de longueur)) dépend du liquide, du milieu qui surmonte sa surface libre et de la température.

Tension de surface et Mouillabilité

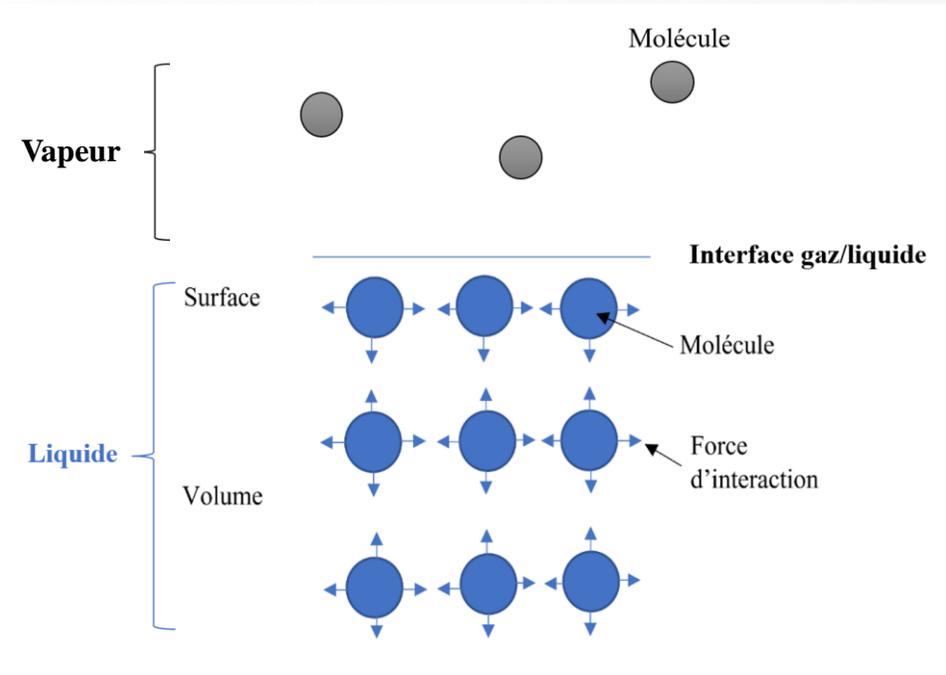


Figure 1: Origine de la tension superficielle.

I. Tension de surface (γ)

I.2. Aspect énergétique – Energie de la tension de surface

Au niveau de la surface, une molécule n'est soumise qu'aux attractions des molécules situées sous elle. la résultante des forces est donc dirigée vers le bas. Par conséquent, La couche superficielle va avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Le liquide atteint alors la surface minimale compatible avec les liaisons inter-moléculaires.

Une augmentation de la surface δS (amener les molécules du cœur vers la surface) nécessite une énergie extérieure (travail) :

$$\delta E = \delta W = \gamma \times \delta S \quad (\text{unité J} = \text{N.m})$$

I. Tension de surface (γ)

I.3. Variation de la tension se surface avec la température

température augmente \rightarrow corps se dilate \rightarrow molécule s'éloignent \rightarrow forces d'attraction entre les molécules superficielles et les molécules internes diminuent \rightarrow Tension de surface diminue.

Tableau 1: Tension superficielle (γ) de l'eau distillée à différentes températures.

Liquide	γ (mN/m), T= 0° C	γ (mN/m), T= 20° C	γ (mN/m), T= 25° C
Eau distillée	75,6	73	72,8

I. Tension de surface (γ)

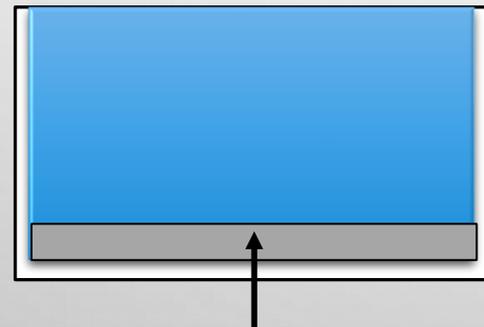
I.4. Variation de la tension de surface avec la concentration

En ajoutant une substance soluble (soluté) à un liquide pur, la tension de surface de la solution change.

Si $\gamma_{solution} > \gamma_{liquide\ pur}$ le soluté s'accumule au fond de la solution
(Adsorption positive)

Exemple: Eau + NaCl

C% NaCl	0	26,2
γ (mN/m), T=25°C	72,8	84,3



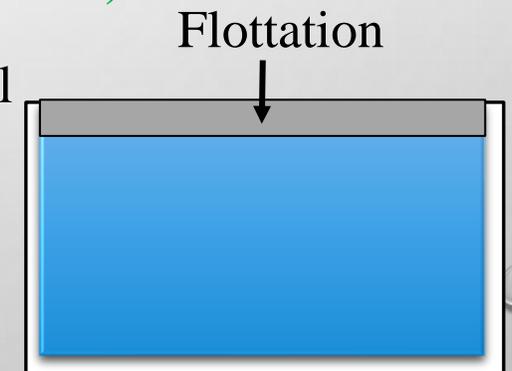
Sédimentation

Tension de surface et Mouillabilité

Si $\gamma_{solution} < \gamma_{liquide\ pur}$ le soluté s'accumule sur la surface de la solution
(Adsorption négative)

Exemple: Eau + isopropanol

C% isopropanol	0	10
γ (mN/m), T=25°C	72,8	43



I. Tension de surface (γ)

I.5. Théorème de Laplace

Exemple: Bulle de savon

Une bulle de savon est un film sphérique mince possédant deux surfaces de séparation. La résultante des forces de tension superficielle a pour effet d'exerce une compression afin de réduire la surface de la sphère. Il existe donc une surpression ΔP à l'intérieur de la sphère. L'existence de la bulle suggère que la pression interne P_{int} est supérieure à la pression externe P_{ext} . La loi de la place permet de calculer la différence de pression $P_{int} - P_{ext}$ en fonction de R et γ .

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R}$$

(Loi de LaPlace)

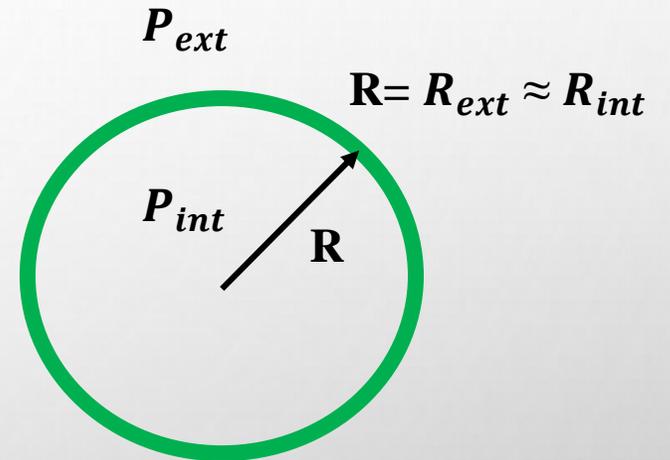


Figure 2: Bulle de savon.

I. Tension de surface (γ)

I.5. Théorème de Laplace

Démonstration

Travail des forces de pression exercées sur la bulle si on augmente son rayon R de dR :

$$\begin{aligned}dW_{ext} &= -F_{ext} \times du = -P_{ext} \times S_{ext} \times dR \\ &= -P_{ext} \times 4\pi R^2 \times dR\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}dW_{int} &= F_{int} \times du = P_{int} \times S_{int} \times dR \\ &= P_{int} \times 4\pi R^2 \times dR\end{aligned}$$

Travail total:

$$dW_{tot} = dW_{int} + dW_{ext} = (P_{int} - P_{ext}) \times 4 \times \pi R^2 \times dR$$

Le travail total est égale aussi à:

$$dW_{tot} = \gamma \times dS \quad ; \quad S = 4 \times \pi R^2 \quad \text{donc} \quad dS = 8 \times \pi R dR$$

$$\rightarrow (P_{int} - P_{ext}) \times R = 2 \times \gamma \quad \rightarrow P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R}$$

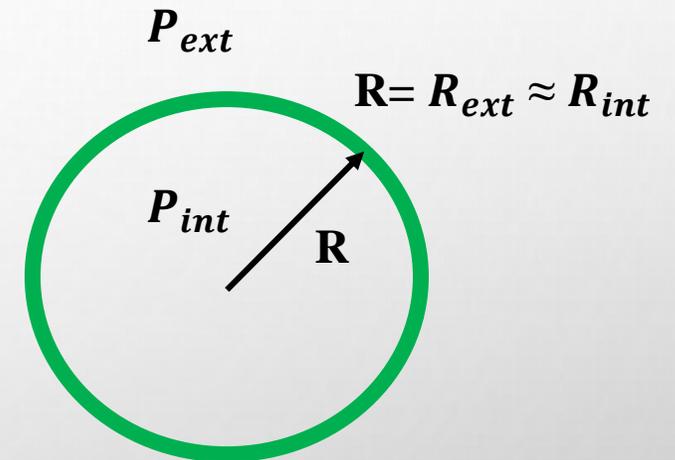


Figure 2: Bulle de savon

I. Tension de surface (γ)

I.6. Energie d'adhésion et de Cohésion de deux liquides

Energie d'adhésion est l'énergie nécessaire pour séparer deux liquides sur une surface de 1 m^2 .

Une interface de surface S entre deux liquides A et B possède une énergie d'adhésion:

$$\boxed{E = \gamma_{AB} \times S}$$

γ_{AB} : tension de surface entre les deux liquides A et B

Plus γ_{AB} est grande, plus les liquides A et B sont moins miscibles.

Dans le cas d'une miscibilité parfaite entre les deux liquides, $\gamma_{AB} = 0$.

Le travail d'adhésion entres deux liquides A et B:

$$\boxed{W_{\text{Adhésion-AB}} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}}$$

Cette relation reste valable dans le cas de cohésion d'un liquide pur (travail de ce liquide avec lui-même)

$$\boxed{W_{\text{Cohésion-AA}} = \gamma_A + \gamma_A - 0 = 2 \gamma_A}$$

I. Tension de surface (γ)

I.7. Mesure de la tension superficielle

Méthode de l'anneau

La méthode consiste à plonger un anneau en platine (de rayon $R \approx R_{int} \approx R_{ext}$) dans le liquide à étudier ensuite le remonter délicatement de façon à étirer un film au-dessous de l'anneau. Au cours de l'étirement du film de liquide la force maximale F_{max} exercée sur l'anneau est mesurée à l'aide d'un dynamomètre. La mesure de cette force permet de déterminer la tension de surface du liquide (γ):

$$F_{max} = 2 \times \Pi (R_{ext} + R_{int}) \times \gamma = 4 \times \Pi \times R_{anneau} \times \gamma$$

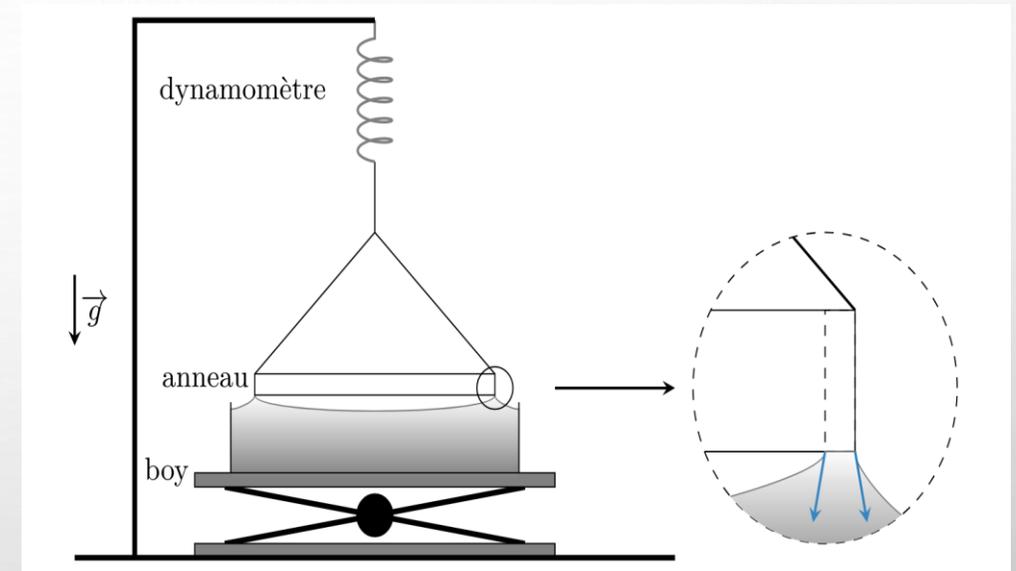


Figure 3: Méthode de l'anneau.

II. Energie de surface (G^S)

L'origine physique de l'énergie superficielle (G^S , J. m⁻²) est la rupture des forces de liaisons assurant la cohésion **d'un solide**. Nous pouvons donc considérer que l'énergie de surface est le surplus d'énergie des éléments chimiques constitutifs de la surface unité par rapport à celle qu'ils auraient s'ils se trouvaient à l'intérieur.

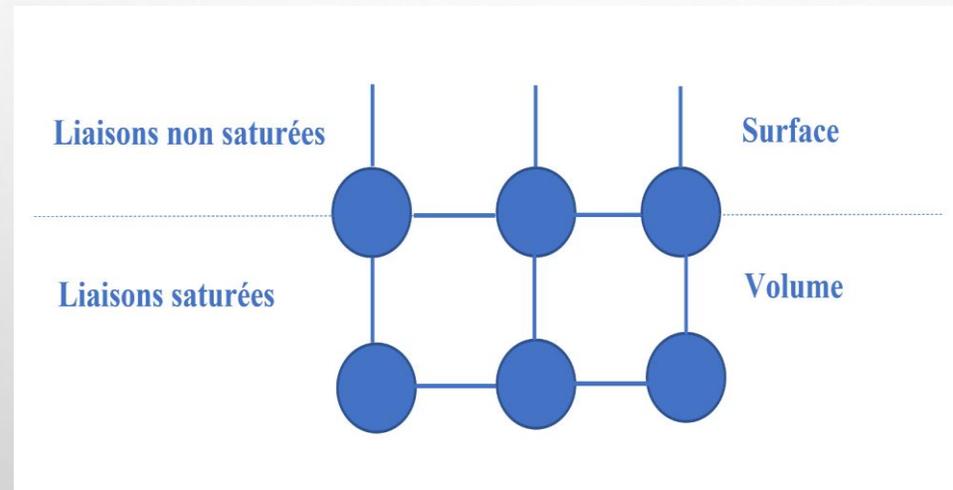


Figure 3: Origine de l'énergie superficielle.

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

Dans la science et la technologie de l'adhésion, l'intérêt porte généralement sur les surfaces solides complexes pour lesquelles des mesures très précises de l'énergie superficielle ne sont généralement pas possibles. Il est donc courant, voire universel, dans ce contexte de passer sous silence les distinctions formelles entre la tension de surface γ (liquides) et l'énergie de surface G^S (solides) comme étant les mêmes se référant aux deux comme l'énergie libre de surface (γ). Il existe plusieurs méthodes qui permettent d'évaluer l'énergie libre de surface (γ). La plupart de ces méthodes sont basés sur un test de mouillage.

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.1. Théorie de mouillage

Le mouillage correspond à l'étude de l'étalement d'un liquide sur un solide. Il désigne d'une part la forme que prend le liquide à la surface du solide et la façon dont il se comporte lorsqu'on essaie de le faire couler.

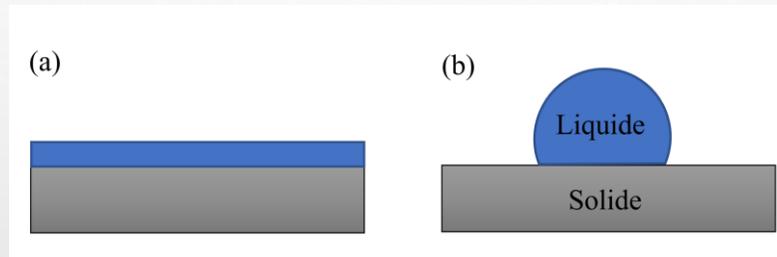


Figure 4: Mouillage (a) parfait (b) partiel.

On parle de mouillage parfait lorsque le liquide s'étale totalement, et de mouillage partiel lorsque le liquide forme une goutte sur le solide. Le type de mouillage (parfait ou partiel) est déterminé par l'angle de contact (θ) ou le signe du coefficient d'étalement (S).

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.1. Théorie de mouillage

III.1.1. Angle de contact (θ)

Lorsqu'une goutte d'un liquide est déposée sur une surface, elle prend la forme d'une calotte sphérique. L'angle dièdre formé le long de la ligne de contact solide-liquide-vapeur (θ) est appelé angle de contact ou angle de raccordement. Selon les différentes valeurs de l'angle de contact d'équilibre, on a :

- $\theta = 0^\circ$ correspond à un étalement total du liquide sur la surface (mouillage parfait).
- $\theta < 90^\circ$ correspond à un mouillage partiel pour une surface hydrophile.
- $\theta > 90^\circ$ correspond à un mouillage partiel pour une surface hydrophobe.

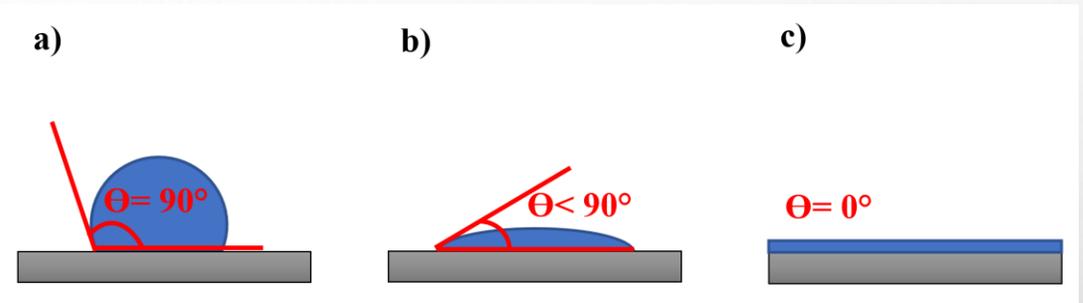


Figure 5: Mouillage partiel ((a) sur une surface hydrophile, (b) sur une surface hydrophobe) et (b) mouillage parfait.

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.1. Théorie de mouillage

III.1.1. Angle de contact (θ)

Plus l'angle de contact (θ) augmente, moins le liquide mouille la surface du solide. La mesure de l'angle de contact (θ) est donc une manière expérimentale pour caractériser la mouillabilité d'un liquide sur une surface donnée. L'angle de contact (θ) peut être mesuré visuellement avec un goniomètre à angle de contact. Une goutte est déposée par une seringue qui est positionnée au-dessus de la surface de l'échantillon, et une caméra haute résolution capture l'image à partir du profil ou de la vue de côté. L'image est ensuite analysée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image.

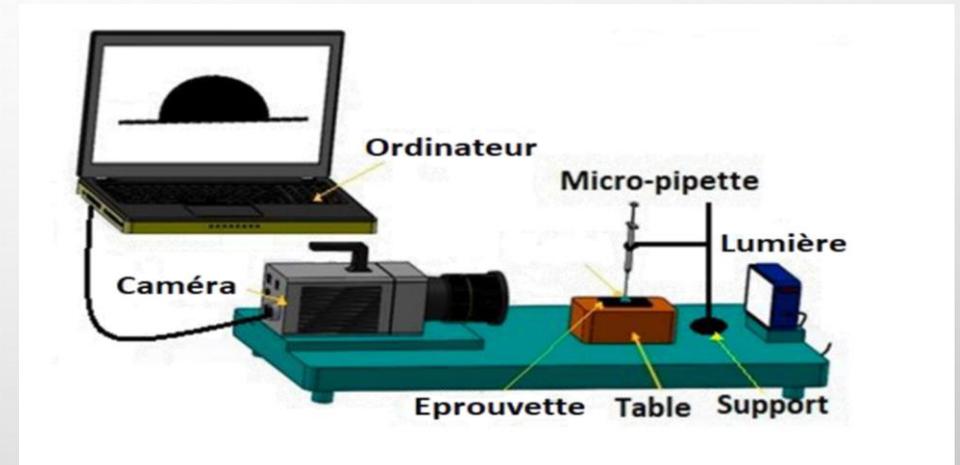


Figure 6: Goniomètre à angle de contact.

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.1. Théorie de mouillage

III.1.1. Angle de contact (θ)

L'équilibre de point M s'écrit:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta) \quad (\text{Equation de Young})$$

Le travail d'adhésion peut s'écrire:

$$W_{sl} = \gamma_l(1 + \cos(\theta))$$

Plus l'angle de contact est petit, plus le travail d'adhésion est grand.

- $\theta=0^\circ \rightarrow W_{sl} = 2\gamma_l \rightarrow$ Le travail d'adhésion est égale au travail de cohésion du liquide \rightarrow étalement complet du liquide.
- $\theta=180^\circ \rightarrow W_{sl} = 0 \rightarrow$ mouillage est nul.

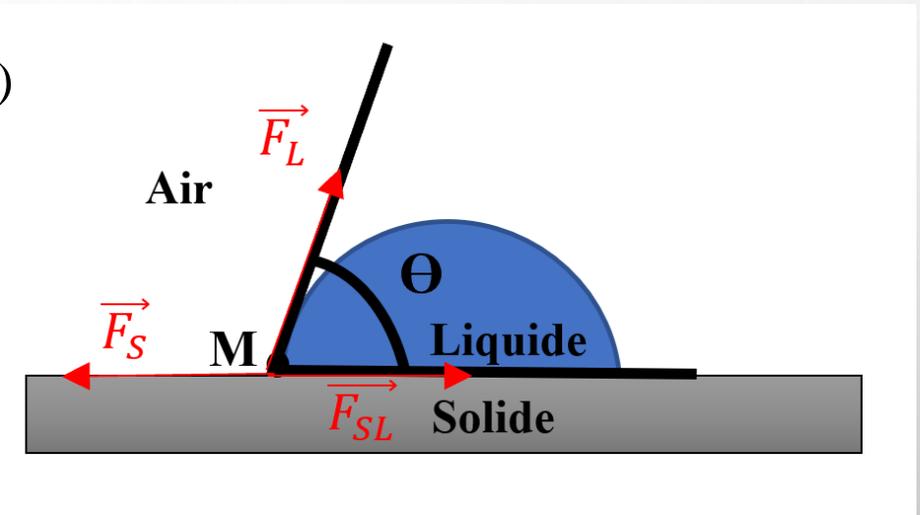


Figure 7: Gouttelette d'un liquide déposée sur la surface d'un solide.

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.1. Théorie de mouillage

III.1.2. Coefficient d'étalement (S)

L'étendue du mouillage dépend des différences d'énergies libres de surface du solide, du liquide et de l'interface solide-liquide. Pour que le mouillage se produise spontanément, la condition suivante (Eq 1) doit être remplie:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{lv} + \gamma_{sl}$$

γ_{sv} : l'énergie libre de surface solide-vapeur
 γ_{lv} : l'énergie libre de surface liquide-vapeur
 γ_{sl} : l'énergie libre de surface solide-liquide

La variation d'énergie (par unité de surface) lorsque le liquide s'étale sur la surface du solide est appelé coefficient d'étalement ou énergie d'étalement (S)

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}) \quad \text{N/m, J/m}^2$$

- Si $S < 0$: le liquide forme une goutte, on parle de mouillage partiel.
- Si $S > 0$: le liquide s'étale sur toute la surface, on parle de mouillage total.

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

La plupart des méthodes d'évaluation de l'énergie libre de surface d'un solide sont basées sur la mesure de l'angle de contact de plusieurs liquides, appelés liquides de référence, dont l'énergie libre de surface (γ_l) est connue. L'angle de contact (θ) et l'énergie libre de surface (γ_l) connus du liquide sont les paramètres qui peuvent être utilisés pour calculer l'énergie libre de surface de l'échantillon solide. Il existe plusieurs modèles de calcul de l'énergie libre de surface. Dans ce cours, nous aborderons uniquement le modèle de calcul d'Owens-Wendt.

Modèle d'Owens-Wendt

Le modèle d'Owens-Wendt permet de caractériser l'énergie libre de surface, mais aussi la polarité d'une surface. Dans ce modèle, l'énergie libre de surface est considérée comme la somme de deux composantes: une composante dispersive (γ_d) et une composante polaire (γ_p):

$$\gamma_s = \gamma_d + \gamma_p$$

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

La théorie de l'énergie libre de surface est basée sur deux équations fondamentales:

$$\text{l'équation de Good: } \gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \times \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \times \gamma_s^p}$$

$$\text{l'équation de Young: } \gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta)$$

Owens et Wendt ont combiné ces deux équations afin de produire l'équation suivante:

$$\frac{\gamma_l \times (1 + \cos \theta_l)}{2 \times \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}$$

Cette équation possède une forme linéaire: $Y = \sqrt{\gamma_s^p} \times X + \sqrt{\gamma_s^d}$

$$\text{Avec } Y = \frac{\gamma_l \times (1 + \cos \theta_l)}{2 \times \sqrt{\gamma_l^d}} \text{ et } X = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$$

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

La pente au carré de cette droite représente la composante polaire de l'énergie libre de surface (γ_s^p) et l'ordonnée à l'origine au carré représente la composante dispersive de l'énergie libre de surface (γ_s^d). Pour pouvoir tracer cette droite et déterminer ces deux composantes et donc l'énergie libre de surface du solide (γ_s), il nous faut au moins deux points A(X1, Y1) et B(X2, Y2). X et Y sont exprimés en fonction de l'énergie libre de surface (γ_l), la composante polaire (γ_l^p), la composante dispersive (γ_l^d) et l'angle de contact (θ_l) d'un liquide. Nous pouvons alors conclure qu'afin d'estimer l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s), il faut mesurer l'angle de contact (θ_l) d'au moins deux liquides de nature différente, dont l'énergie libre de surface et ses composantes polaires et dispersives sont connues. Chaque liquide va nous fournir un point et à partir de ces points nous allons pouvoir caractériser la droite d'Owens et Wendt et estimer l'énergie libre de surface du solide.

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

Exemple

Afin d'estimer l'énergie libre de surface du composite lin-époxy, des mesures d'angles de contacts de l'eau distillée et l'iodure de méthylène étaient prises dans une chambre conditionnée à une température ambiante de 25 °C et une humidité de 50 %. Les résultats de ces mesures ainsi que les énergies libres de surface de ces deux liquides sont représentés dans les Tableau 2 et 3 respectivement.

1- Déterminer l'énergie libre de surface de ce matériau en utilisant le modèle d'Owens-Wendt.

Tableau 2: Angles de contact de l'eau distillée θ_e et l'iodure de méthylène θ_i - Composite lin/époxy.

θ (°)	Composite lin/époxy
θ_i	49
θ_e	93

Tableau 3: Énergies libres de surface γ_l^t et les composantes polaires γ_l^p et dispersives γ_l^d de l'eau distillée et l'iodure de méthylène à 25 °C - NF ISO 19403-2.

Liquide	γ_l^t (mN/m)	γ_l^p (mN/m)	γ_l^d (mN/m)
Eau distillée	72.8	51.0	21.8
Iodure de méthylène	50.8	0	50.8

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

Exemple - Corrigé

Tableau 2: Angles de contact de l'eau distillée θ_e et l'iodure de méthylène θ_i - Composite lin/époxy.

θ (°)	Composite lin/époxy
θ_i	49
θ_e	93

Tableau 3: Énergies libres de surface γ_l^t et les composantes polaires γ_l^p et dispersives γ_l^d de l'eau distillée et l'iodure de méthylène à 25 °C - NF ISO 19403-2.

Liquide	γ_l^t (mN/m)	γ_l^p (mN/m)	γ_l^d (mN/m)
Eau distillée	72.8	51.0	21.8
Iodure de méthylène	50.8	0	50.8

1- Déterminer l'énergie libre de surface de ce matériau en utilisant le modèle d'Owens-Wendt.

$$\text{Eau distillée: } Y = \frac{\gamma_l \times (1 + \cos \theta_l)}{2 \times \sqrt{\gamma_l^d}} = \frac{72,8 \times (1 + \cos(93))}{2 \times \sqrt{21,8}} = 10,27 ; \quad X = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} = \sqrt{\frac{51}{21,8}} = 1,53 \rightarrow A (1,53; 10,27)$$

$$\text{Iodure de méthylène : } Y = \frac{\gamma_l \times (1 + \cos \theta_l)}{2 \times \sqrt{\gamma_l^d}} = \frac{50,8 \times (1 + \cos(49))}{2 \times \sqrt{50,8}} = 4,63 ; \quad X = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} = \sqrt{\frac{0}{50,8}} = 0 \rightarrow B (0; 4,63)$$

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

Exemple - Corrigé

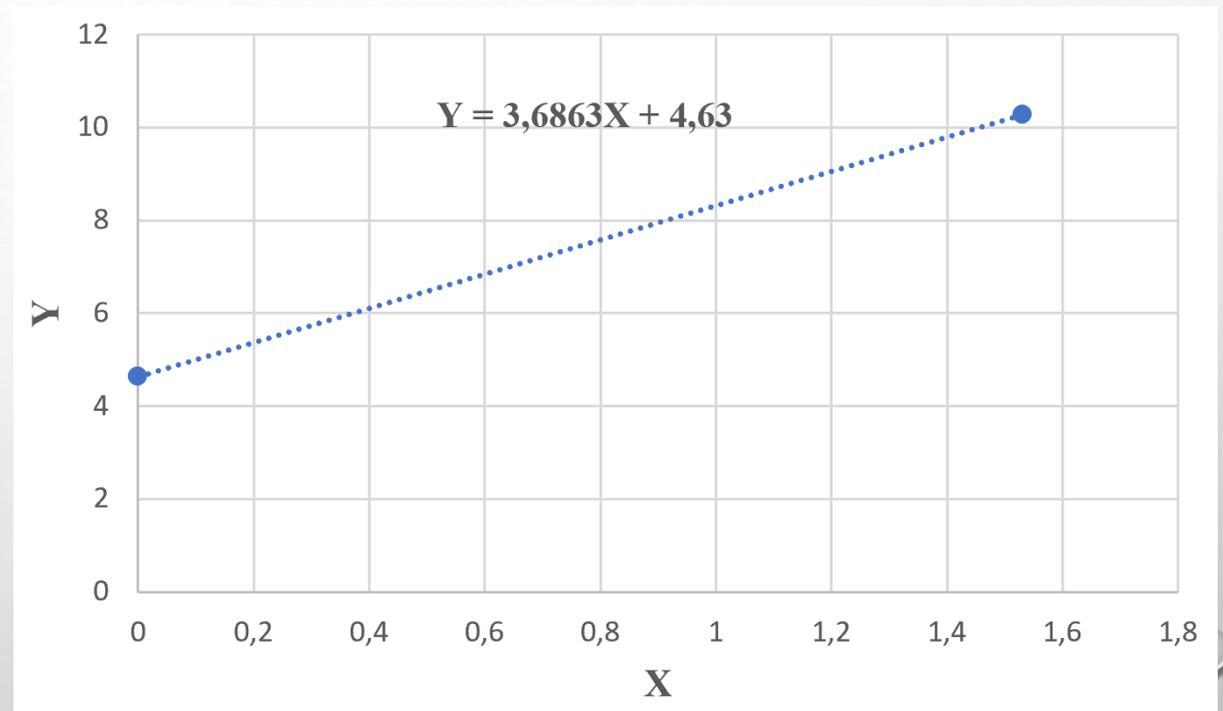
A(1,53; 10,27), B (0; 4,63)

$Y = aX + b$ avec $a^2 = \gamma_s^p$ et $b^2 = \gamma_s^d$

$b = 4,6$ et $a = \frac{10,27 - 4,63}{1,53 - 0} = 3,7$

$\rightarrow \gamma_s^p = 21,16 \text{ mN/m}$ $\gamma_s^d = 13,69 \text{ mN/m}$

$\rightarrow \gamma_s^t = \gamma_s^p + \gamma_s^d = 21,16 + 13,69 = 34,85 \text{ mN/m}$



III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

Exemple

2- Nous souhaitons réaliser un assemblage par collage de deux substrats en composite lin-époxy en utilisant un ruban adhésif double face. Les angles de contact de l'eau distillée et l'iodure de méthylène sur le ruban ont été également évalués (tableau 4).

La colle mouillera-t-elle la surface du composite?

Tableau 4 : Angles de contact de l'eau distillée θ_e et l'iodure de méthylène θ_i – Ruban adhésif.

θ (°)	Ruban adhésif double face
θ_i	53
θ_e	71

III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

Exemple - Corrigé

2-La colle mouillera-t-elle la surface du composite?

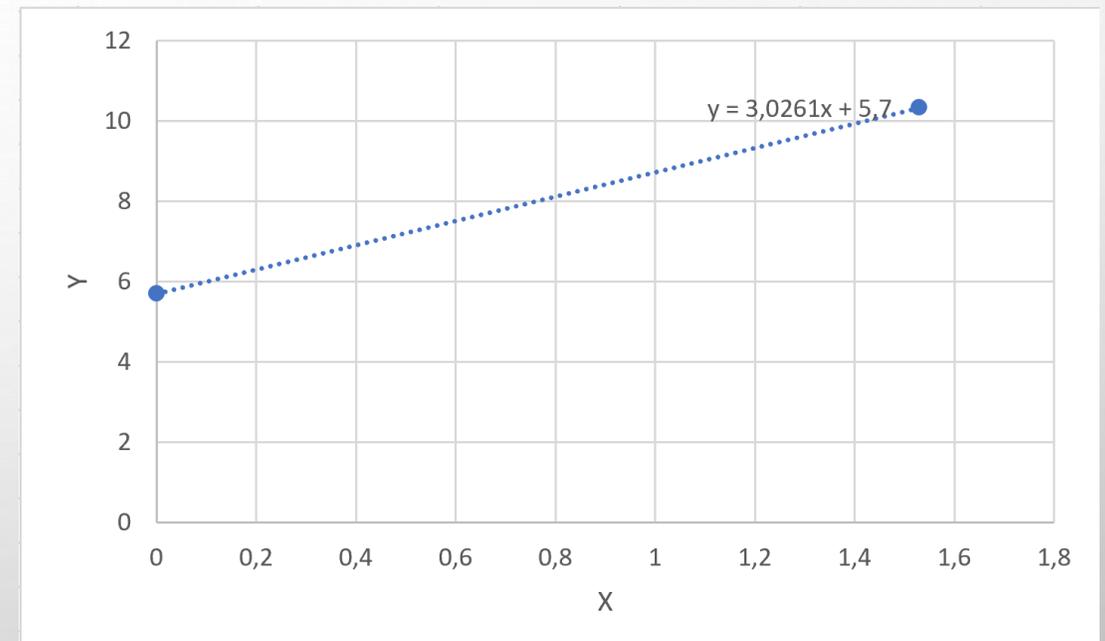
On calcule l'énergie libre de surface de la colle:

$$\text{Eau distillée: } Y = \frac{\gamma_l \times (1 + \cos \theta_l)}{2 \times \sqrt{\gamma_l^d}} = \frac{72,8 \times (1 + \cos(71))}{2 \times \sqrt{21,8}} = 10,33$$

$$; \quad X = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} = \sqrt{\frac{51}{21,8}} = 1,53 \rightarrow A (1,53; 10,33)$$

$$\text{Iodure de méthylène : } Y = \frac{\gamma_l \times (1 + \cos \theta_l)}{2 \times \sqrt{\gamma_l^d}} = \frac{50,8 \times (1 + \cos(53))}{2 \times \sqrt{50,8}} = 5,7 ;$$

$$X = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} = \sqrt{\frac{0}{50,8}} = 0 \rightarrow B (0; 5,7)$$



III. Théorie de l'énergie libre de surface (γ)

III.2. Modèles de calcul de l'énergie libre de surface d'un solide (γ_s)

Exemple - Corrigé

2-La colle mouillera-t-elle la surface du composite?

A (1,53; 10,33), B (0; 5,7)

$Y = aX + b$ avec $a^2 = \gamma_s^p$ et $b^2 = \gamma_s^d$

$b = 5,7$ et $a = 3,02$

$\rightarrow \gamma_s^t = \gamma_s^p + \gamma_s^d = 41,5 \text{ mN/m}$

L'énergie libre de la surface de la colle est inférieure à celle du composite \rightarrow mauvais mouillage.

