

Agents de surface, émulsions et microémulsions

(1)

1. Tension interfaciale et Agents de surface (ou tensioactifs ou surfactants).

1.1. Tension interfaciale.

On va s'occuper de fluides.

Si un système compte 2 phases, la séparation de ces 2 phases se nomme:

- surface, entre une phase condensée et une phase vapeur (ex: eau / air ou liquide et sa vapeur.)
- interface, entre 2 phases condensées (ex: 2 liquides non miscibles eau / cyclohexane...)

Si on examine une molécule au sein d'un liquide par ex. et une même molécule à une interface ou en surface, la molécule en surface ou à l'interface possède une énergie supérieure à celle des molécules au sein du liquide.

A l'équilibre, si le système est la phase liquide de ces molécules, il prendra une structure où l'aire de sa surface ou de son interface sera minimale.

On définit la tension superficielle ou interfaciale: γ

relation: $dF = -SdT - p dV + \gamma dS + \sum \mu_i dn_i$

$$\text{Soit } \gamma = \left. \frac{\partial F}{\partial S} \right|_{T, V, n_i}$$
↓
Variation de surface

Pour $\nearrow S$ à $S + dS$, il faut fournir de l'énergie, $\gamma > 0$

γ est donc l'énergie libre à fournir à un système pour

augmenter sa surface, à T , V et n constants. (2)

γ a pour unité $J \cdot m^{-2}$.

Exemples:	à $20^\circ C$	γ en $mJ \cdot m^{-2}$	tension superficielle liquide / air
décane liquide		24	
glycérol		63	
H_2O		73	
Hg		480	
eau / butan-1-ol		1,6	
eau / octan-1-ol		8,5	
eau / éther éthylique		10,7	
eau / hexane		51	

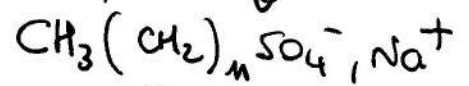
l'énergie des liaisons intermoléculaires ou interatomiques

tensions interfaciales

interactions entre molécules des 2 phases de $\ominus$ en $\ominus$ fortes.

(méthode de mesure: de Jennes, goutte, bulle et orbe, p. 15).
2^{ème} ed.

Si on met 0,2% d'agent de surface SDS dans H_2O ,
 γ passe de 73 à 30. Pourquoi?



1.2. les agents de surface

1.2.1. Structure et conséquences

→ A faible concentration, ils diminuent la tension superficielle ou interfaciale du milieu dans lequel ils sont introduits.

→ Structure constitués de 2 parties de nature différentes, (molécule amphiphile)

- une longue chaîne apolaire (hydrophobe), linéaire ou ramifiée, de 8 à 22 atomes de carbone (appelée parfois queue)
- un groupe polaire ou ionique, qui lui confère des propriétés hydrophiles (appelée parfois tête)

ex: $-OH$, $-COO^-$ (savons)
 $-SO_3^-$, NH_3^+

(3)

notes $\square\square$ ou $-O$

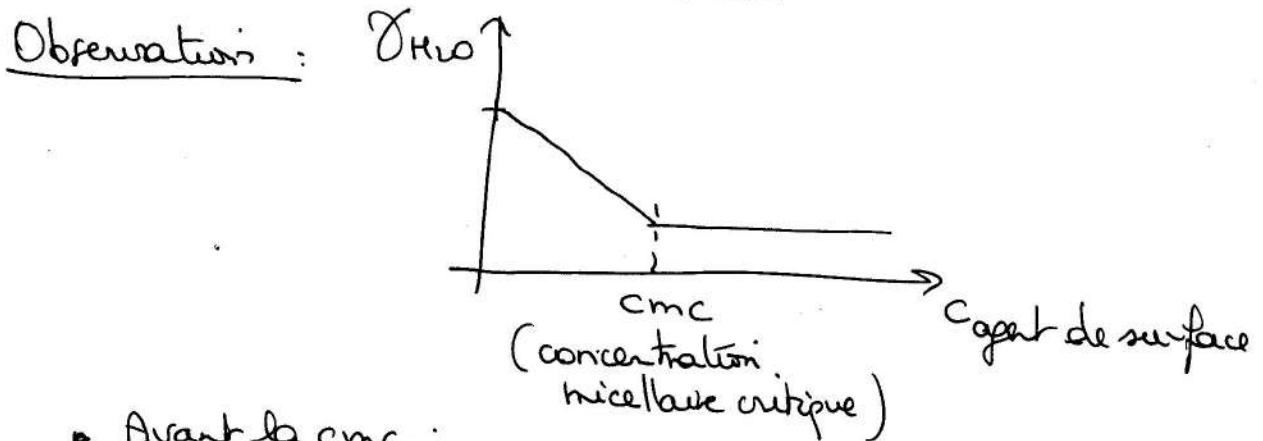
Ils sont classés en 4 groupes selon la nature de la partie hydrophile:

- anioniques
 - cationiques
 - non ioniques
 - zwitterioniques
- } les + utilisés, surtout les anioniques
- } toxiques
- (voir actualité chimique mars-avril-mai 1996 p. 17 et 18)

→ propriétés (en solution aqueuse) ou "la liste laible" p. 137

Pourquoi sont-ils si solubles dans l'eau, alors qu'ils sont constitués en partie d'une longue chaîne hydrocarbonnée hydrophobe?

Il y a adsorption et agregation de ces molécules



• Avant la cmc:

Il y a répartition préférentielle des molécules d'agent de surface: elles s'adsorbent aux surfaces et interfaces, elles prennent la place de molécules d'eau en surface et aux interfaces, qui elles, sont relarguées au sein du liquide $\Rightarrow \gamma_{\text{systeme H}_2O/\text{agent de surface}} \downarrow$.

(il y a aussi des molécules d'agent de surface au sein du liquide)

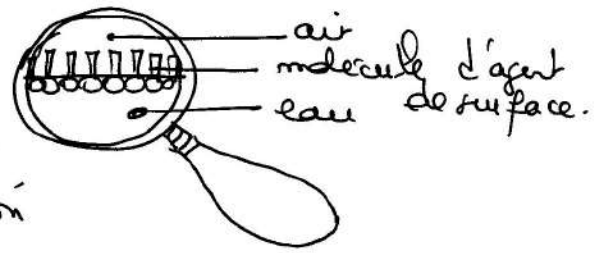
• À partir de la cmc

Les surfaces, interface et solution sont saturées.

Il ya en particulier une couche monomoléculaire d'agent de surface à la surface.

(4)

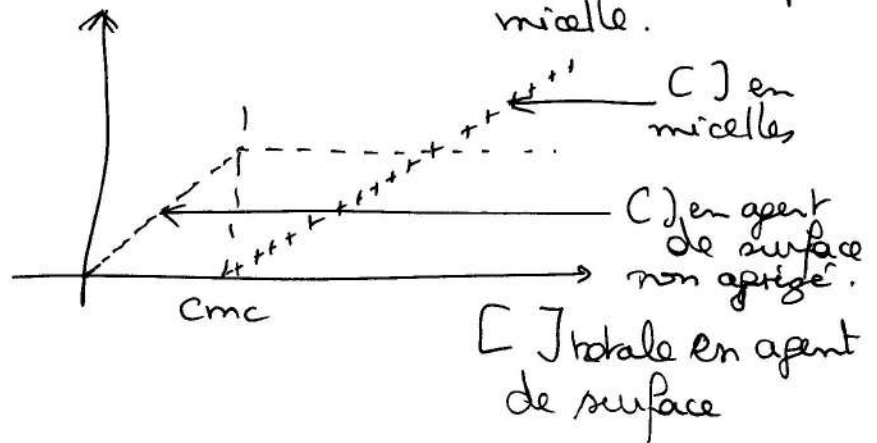
Si on $\nearrow$ la concentration en agent de surface en solution, il ya formation d'agregats, appelés micelles, selon:



$m S \rightleftharpoons S_m$, où S est la molécule d'agent de surface et m le nombre d'agregation, soit le nombre de molécules par micelle.

et S_m :

On peut représenter



⚠ le système est homogène, même après la cmc. Les micelles sont dissolues en solution. Mais souvent, lorsqu'on travaille avec des systèmes micellaires, on adopte le modèle des pseudo-phases.

→ Modèle des pseudo-phases

Système: H_2O (ou autre) + agent de surface.

Avant la cmc, une seule phase

Après la cmc, en réalité, toujours une seule phase,

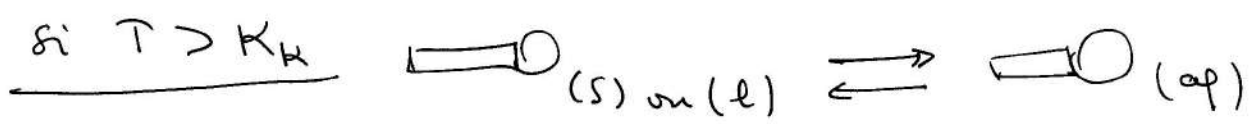
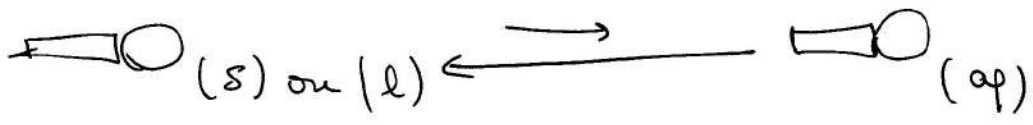
mais modèle: pseudophase continue: ex H_2O

pseudophase dispersée: l'ensemble des micelles

1.2.2. Facteurs influençant la cmc

→ la température

Friedrich Krafft (1852 - 1923) a montré que la solubilité d'un agent de surface ionique augmente rapidement au-delà d'une certaine température T_K , dite température de Krafft. (Schéma "byiste aride" p. 139) ~~ne figure pas p. 139~~ $\times$ p. 5' et 5'
si $T < T_K$, il n'y a pas de micellisation, et



T_K est extrêmement sensible à la nature du tensioactif,

ex. SDS, dodécylsulfate de sodium, $T_K = 16^\circ \text{C}$
dodécanoate de sodium, $T_K = 36^\circ \text{C}$.

⇒ nécessité d'énergie thermique pour la micellisation.

→ la nature de la molécule d'agent de surface

si la longueur de la chaîne hydrocarbonée n ,
cmc $\downarrow$

Il existe une relation: $\lg \text{cmc} = a - b n$

pu 1ère à
 n tête plate

(a et b 2 constantes > 0 ,
 n nombre d'atomes de carbone
de la chaîne hydrocarbonée).

(tableau II publi)

logique, car 5 chaîne HC $\downarrow$.

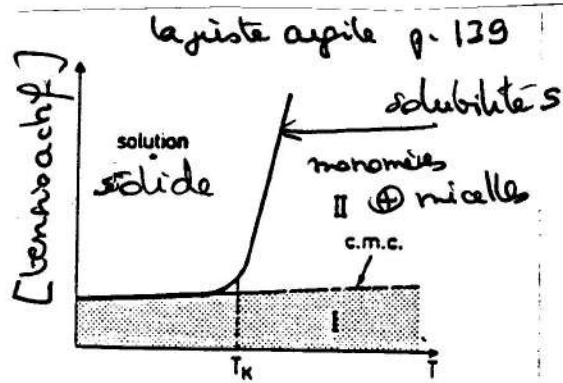


Fig.2 - Variation de la solubilité S d'un tensioactif dans l'eau en fonction de la température. La zone hachurée (I) ne comporte que des monomères en solution alors que la zone (II) située au dessus de la c.m.c. (concentration micellaire critique), comporte monomères à la c.m.c. et micelles.

A T_K , la solubilité dépasse la c.m.c.

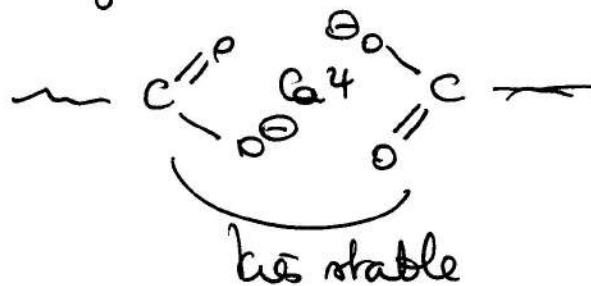
Conséquences: ① pour les savons: $R \text{ COONa}$ $\left| \begin{array}{l} T_K \uparrow \text{ si} \\ \text{longueur chaîne HC} \uparrow \end{array} \right.$

si chaînes courtes, $T_K \approx 20^\circ \text{C}$

si $m=16$, $n=18$, $T_K \uparrow 60^\circ \text{C}$
(grande cohésion du cristal)

$\Rightarrow$ il faut chauffer pour utiliser le savon.

② Toujours pour les savons
carboxylates de Ca^{2+}



(solide)

$\Rightarrow$

(S'')

T_K carboxylates de Ca^{2+} très élevés

$\Rightarrow$ solubilité faible

$\Rightarrow$ lessives en poudre, ions Ca^{2+} dans l'eau dure $\Rightarrow$ carboxylates de Ca^{2+} $\downarrow$

$\Rightarrow$ ajout de phosphates PO_4^{3-} qui vont $\downarrow$ avec Ca^{2+} pour libérer le savon.

la nature de la tête hydrophile a une moindre influence (6) sur la cmc, que l'agent de surface soit ionique ou non ionique.

ex: chaîne HC:

tableau III
publi.

m-dodécyl tête polaire	$-OSO_3^-$	$-SO_3^-$	$-CO_2^-$
cmc (mol.L ⁻¹)	8×10^{-3}	1×10^{-3}	12×10^{-3}

1.2.3. Thermodynamique de la micellisation

On voit d'après les études de Krafft qu'un apport d'énergie thermique est nécessaire à la micellisation.

On a en effet pour

$$mS \rightleftharpoons S_m \quad \Delta_r H^\circ > 0$$

(valeurs faibles, qq kJ.mol⁻¹).

On a également

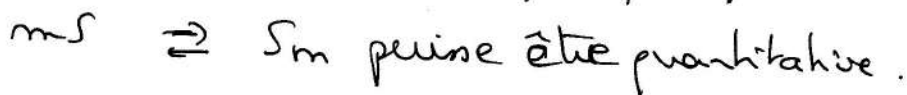
$$\Delta_r S^\circ > 0, \text{ et en général}$$

$$T\Delta_r S^\circ > \Delta_r H^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < 0$$

Pourquoi $\Delta_r S^\circ > 0$ alors que la micelle semble en apparence plus structurée que l'ensemble des molécules de S aux interfaces, surfaces et en solution. On le verra ultérieurement.

En tous cas, c'est la bonne entropie qui fait que la réaction



1.2.4. Mécanisme de la micellisation

→ Nombre d'aggrégation m

Pour les agents de surface à longues chaînes HC, le nombre d'aggrégation m a une valeur bien précise, les micelles ayant toutes la même taille.

Ce nombre d'aggrégation varie de 40 à environ 300, moyenne ≈ 100 .

Pourquoi cette valeur paire ?

(7)

• les interactions favorables à la micellisation sont :

→ interactions de London entre chaîne HC

→ interactions de Van der Waals entre têtes ^{non ioniques} plates

(Keesom, Debye, London)

→ interactions hydrophobes entre structures de l'eau entourant les molécules d'agent de surface

• les interactions défavorables à la micellisation sont :

→ interactions répulsives de Coulomb entre têtes

(force en $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$)

→ interactions répulsives entre tête non ioniques

(potentiel en $-\frac{K}{r^m}$, si $n \rightarrow +\infty$, modèle des sphères dures)

et m est fixé par la valeur de l'équilibre entre les forces d'attraction et les forces de répulsion.

(1.3.) Structure des micelles en solution aqueux

la structure varie selon la nature de l'agent de surface et sa concentration.

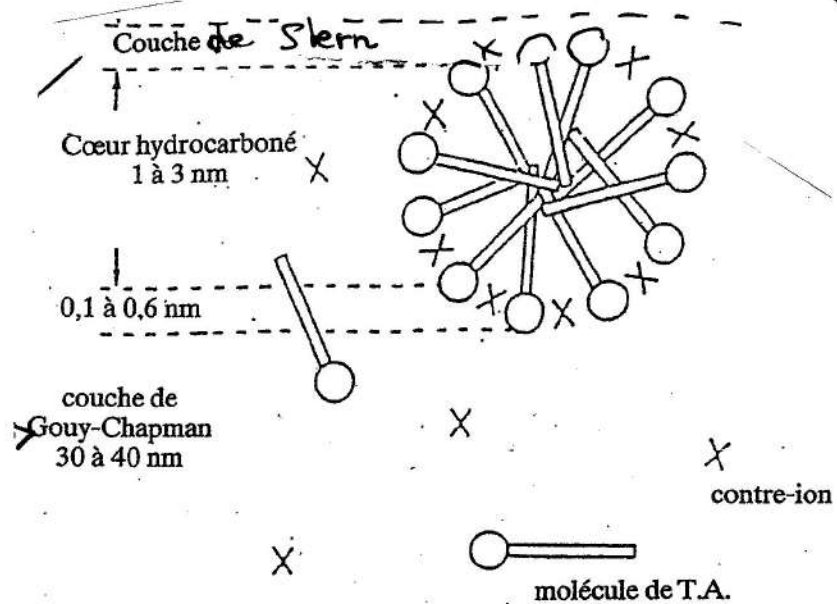
On rencontre des micelles sphériques et des micelles cylindriques.

(1.3.1.) Des micelles sphériques aux micelles cylindriques

↓ décrite en détail

→ Modèle de Harkley (1935) pour la micelle sphérique

agent de surface
ionique



(agrégation 1990 C)

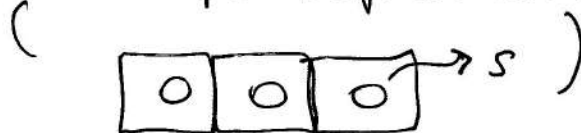
Dans la couche de Stern, il y a $\ominus$ de contre-ions que de têtes plaies.

la couche de Gouy-Chapman assure l'électroneutralité globale avec un excès de contre-ions.

→ Relations entre les paramètres structuraux de la micelle

Le rayon R de la micelle dépend :

- de la surface S de la tête plaie exposée à la pseudophasse continue



- du volume V de la chaîne HC

Si on fait l'hypothèse de négliger le volume de la tête plaie par rapport à la queue hydrophobe, en supposant cette queue linéaire, formée de n_c groupes méthyle (avec un groupe méthyle),