



HAL
open science

**Ce qu'il suffit d'une souillure pour altérer la
mouillabilité d'une surface. Étude sur le contact d'un
liquide avec un solide**

H. Devaux

► **To cite this version:**

H. Devaux. Ce qu'il suffit d'une souillure pour altérer la mouillabilité d'une surface. Étude sur le contact d'un liquide avec un solide. *Journal de Physique et le Radium*, 1923, 4 (9), pp.293-309. 10.1051/jphysrad:0192300409029300 . jpa-00205103

HAL Id: jpa-00205103

<https://hal.science/jpa-00205103>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

CE QU'IL SUFFIT D'UNE SOUILLURE POUR ALTÉRER LA MOUILLABILITÉ D'UNE SURFACE

Étude sur le contact d'un liquide avec un solide

par M. H. DEVAUX

En entreprenant de publier un mémoire sur la mouillabilité, je n'avais l'intention, tout d'abord, que de donner en détail l'ensemble des faits résumés dans ma communication récente à la Société française de physique (1). Mais, très vite, j'ai été amené à examiner, dans cette vaste question de la mouillabilité des surfaces solides, sous quelle épaisseur une impureté anti-mouillante arrive à modifier la mouillabilité normale. C'est à ce problème étroit que se rapporte le mémoire actuel, et l'on va voir qu'il mène à reconnaître, comme les recherches précédentes, que la mouillabilité est une propriété essentiellement localisée dans une assise simple de molécules, l'assise la plus superficielle des corps.

1. Grande généralité des souillures antimouillantes. — Chacun sait que le verre, les métaux, et tous les solides en général, se mouillent mal quand ils sont enduits d'une substance grasse ou cireuse. Leur mouillabilité normale est alors remplacée par celle de l'impureté qui les recouvre, et l'on peut se demander quelle épaisseur l'enduit doit avoir pour agir ainsi? Ce problème présente un intérêt pratique, car la présence des souillures et des enduits anti mouillants est générale sur tous les corps que nous observons dans la vie courante : le verre de nos vitres en est un exemple bien connu et spécialement marqué; mais il n'est pas un ustensile dans nos maisons, dans nos usines, et dans nos laboratoires, qu'il soit en verre, en métal, en bois ou en papier, qui n'en soit plus ou moins couvert; ceci a lieu encore plus pour nos vêtements et pour notre propre corps, comme pour le corps des animaux et des plantes. Les poussières de l'air, la surface des eaux, les pierres et les particules même du sable et de la terre végétale

(1) H. DEVAUX. Sur la mouillabilité des surfaces solides (lames minces, cristaux, substances cireuses, etc.) et sur l'orientation des molécules superficielles. (*Bull. de la Société française de physique*, séance du 16 février 1923).

en sont également couverts d'une manière très habituelle, comme j'ai eu l'occasion de le démontrer ⁽¹⁾, de sorte que les surfaces des corps ne sont pour ainsi dire jamais à nu; des impuretés les recouvrent toujours et se présentent les premières aux actions extérieures, en montrant leurs propriétés propres à la place de celles de la substance. Aucun contact ne s'établit sans leur intermédiaire et les physiciens sont obligés de s'en préoccuper sans cesse, dans toutes leurs recherches, soit pour les écarter, soit pour tenir compte de leur action propre.

Du reste, la nature de ces souillures est certainement variée, de même que leur origine, mais peut-être pas autant qu'on serait porté à le penser; elle est inconnue encore dans la plupart des cas, ou seulement présumée (sécrétions cutanées, fermentations, etc.) et il en est de même de l'épaisseur minima sous laquelle ces souillures arrivent à modifier telle propriété physique, la mouillabilité en particulier. Il y a pourtant un intérêt réel à connaître cette épaisseur, puisqu'elle règle les rapports de l'eau avec tous les corps usuels et l'adhérence de cette eau aux surfaces. Nous avons ici un moyen d'aborder, sous un aspect peu envisagé habituellement, la grande question du contact, des attractions de contact et de leur variation avec la distance, ce qui apporte des éléments nouveaux à l'étude des couches de passage. Il y a là tout un ensemble d'avantages qui justifient l'étude que j'ai entreprise.

2. Conditions et méthode. — Il faut, pour mener à bien une telle étude, choisir une *méthode* et en réaliser les *conditions* d'application :

1° *Méthode.* — La mouillabilité n'est pas jusqu'à présent une propriété susceptible de mesures. Il m'a fallu choisir au milieu des manifestations de cette propriété, celles qui m'ont paru susceptibles d'une appréciation qualitative et d'un emploi expérimental facile.

2° *Conditions de propreté initiale.* — J'ai choisi le verre comme substance facile à manipuler et à nettoyer; le nettoyage doit aboutir à enlever toutes les souillures antimouillantes qui existent normalement sur les lames de verre.

3° Il faut ensuite, sur ces lames propres, réaliser le dépôt artificiel de pellicules antimouillantes bien uniformes, sous des épaisseurs mesurables aussi petites qu'on voudra. Il faut enfin avec les lames ainsi garnies, appliquer la méthode choisie pour l'appréciation de la mouillabilité,

3. Méthodes d'appréciation de la mouillabilité. — Bornons-nous à une simple énumération :

⁽¹⁾ H. DEVLUX. Sur la présence d'un enduit antimouillant à la surface des particules du sable et de la terre végétale. *Comptes Rendus de l'Ac. des Sciences*, 1916.

4° *Essai d'obtention d'une pellicule d'eau sur le solide.* — Un corps mouillable, trempé dans l'eau, en sort recouvert d'une pellicule qui, ou bien persiste (mouillage parfait), ou bien se rétracte (démouillage). Il y a dans ce degré de persistance un moyen d'apprécier la mouillabilité.

2° *Adhérence d'une goutte d'eau.* — Si l'on dépose une goutte d'eau sur une surface solide, elle adhère toujours. Mais cette adhérence peut être extrêmement faible (cire, noir de fumée, feuille de chou, plumes de canard, etc.) : dans ce cas la goutte devient sphérique et peut arriver à tomber sous son propre poids ; ou au contraire l'adhérence est très forte et la goutte devient très plate : dans ce dernier cas il peut y avoir même extension, c'est-à-dire grimpelement du liquide sur le solide. On doit du reste examiner dans tous les cas les déplacements naturels ou artificiels de la goutte, et les efforts nécessaires pour les effectuer (arrachement ou glissement).

3° *Formation d'une buée.* — Si l'on souffle sur une surface solide froide il se produit une buée, c'est-à-dire des gouttelettes plus ou moins fines, ce qui revient au dépôt d'une multitude de gouttes d'eau ; mais ces gouttes étant petites, très rapprochées et très nombreuses, les résultats d'ensemble sont distincts de ceux donnés par une grosse goutte isolée.

4° *Essai de mise en flottement de particules solides.* — C'est l'expérience classique faite avec l'aiguille d'acier : elle flotte quand elle est cirée, elle plonge quand elle ne l'est pas. J'ai employé cette méthode pour apprécier la mouillabilité de la terre végétale et aussi tout dernièrement des cristaux (1).

5° *Atmosphères superficielles.* — Un corps solide étant submergé se met en contact intime avec le liquide s'il se mouille bien ; dans le cas contraire il retient souvent les bulles aplaties ou atmosphères superficielles (2) : méthode employée pour reconnaître l'immouillabilité des lames minces de CuS. (3).

Parmi ces diverses méthodes d'appréciation, j'ai donné la préférence à la première dans le travail actuel. Ce n'est pas que les autres soient sans valeur. La méthode de la buée, en particulier, est pleine de promesses. Mais ce n'est que tout récemment que j'ai découvert que ce phénomène si simple varie d'une manière extraordinaire avec le degré de mouillabilité de la surface et peut, dès lors, être employé méthodiquement pour l'étude de cette mouillabilité.

4. **Examen spécial de la méthode adoptée.** — Le mouillage d'une lame

(1) DEVAUX. *Loc. cit.*, p. 2.

(2) GERNEZ, MERGET. [Voir DEVAUX, *Thèse*, Sciences Naturelles, 1889].

(3) DEVAUX. *Lcc. cit.*, p. 1.

de verre par simple trempage dans l'eau donne lieu aux observations suivantes :

1° Si le verre, à la sortie de l'eau, reste garni d'une pellicule continue et persistante, la mouillabilité doit être considérée comme parfaite relativement au mode d'appréciation adopté.

2° Si au contraire il en ressort sans eau adhérente, sa mouillabilité est considérée comme nulle.

3° Entre ces deux cas extrêmes il se produit un *démouillage* plus ou moins marqué comme vitesse et comme surface. Le corps sortant de l'eau se montre d'abord garni d'une pellicule continue, mais cette pellicule se rompt bientôt en un point, et la pellicule se rétracte en laissant le verre à nu.

Il arrive du reste souvent que la rupture spontanée ne se produit pas quoique la mouillabilité soit médiocre. Il suffit alors d'approcher un fil de verre chauffé ; la pellicule d'eau se rompt alors, la rétraction commence et se propage en direction centrifuge, si au contraire le mouillage est bon le petit cercle de *démouillage* local ne grandit pas.

La vitesse de la rétraction de la pellicule d'eau sur elle-même, c'est-à-dire du *démouillage*, permet d'apprécier qualitativement la grandeur relative des attractions contraires que subit la lame. Une rétraction rapide montre que l'attraction du liquide par le solide est très inférieure à l'attraction du liquide pour lui-même. Et inversement une rétraction paresseuse montre qu'il y a presque équilibre. On pourrait, sans doute, mesurer ces vitesses de *démouillage* et apprécier quantitativement l'attraction différentielle, c'est-à-dire le degré d'immouillabilité... Mais cette mesure serait d'ordinaire très aléatoire, parce que, sur une même lame, les vitesses de *démouillage* varient ; la pellicule liquide va plus vite en certains points, moins en certains autres, de sorte que la bordure, ou ligne limite de rétraction, est toujours irrégulière. Et même cette irrégularité est assez forte d'ordinaire pour déterminer l'abandon en arrière de fragments de pellicule, là où la rétraction est la plus paresseuse ; ces lambeaux se résolvent ensuite en gouttes isolées qui prennent à la fin une forme aplatie ou convexe selon les degrés d'immouillabilité. Du reste un examen attentif du retrait, sur la ligne limite, fait au microscope ou à la loupe, montre qu'en réalité le retrait se fait toujours par à-coups successifs, c'est-à-dire par des ruptures brusques des adhérences avec le solide, chaque rupture locale étant suivie d'un retrait rapide mais vite arrêté. En même temps, il y a abandon de gouttelettes plus ou moins [petites, sur la surface du verre laissée à nu.

On voit, par cette description, qu'une étude attentive de la persistance d'une pellicule mouillante, et de sa rétraction quand il y a démouillage, donnent des indications précieuses et faciles à apprécier sur la mouillabilité des surfaces solides par les liquides.

Nous verrons du reste, dans un autre travail que cette méthode est insuffisante pour apprécier une mouillabilité vraiment parfaite ; car, comme je viens de le dire, il y a toujours gêne au retrait d'une pellicule : quand les efforts différentiels qui tendent à produire la rétraction sont trop petits, la pellicule persiste, quoique la mouillabilité puisse n'être pas parfaite.

5. **Obtention de surfaces propres, c'est-à-dire ayant une bonne mouillabilité.** — On sait qu'une surface de verre absolument neuve, formée par exemple par rupture d'un gros bloc, a une mouillabilité parfaite. Trempée dans l'eau, elle en sort bien mouillée, et garde la pellicule d'eau persistante jusqu'à évaporation complète. Mais il n'en est pas de même, quand la surface est depuis quelque temps exposée à l'air : peu à peu sa mouillabilité diminue. Cette modification s'effectue bien plus vite si les lames sont touchées avec les doigts, à cause des traces de matières grasses qui s'attachent alors à elles. Cependant les lames employées en microscopie, quand elles sont tout à fait neuves, se mouillent souvent assez bien. On améliore beaucoup le mouillage en les frottant avec une pâte formée avec du talc ou du carbonate de chaux délayés dans l'eau ; c'est la méthode courante employée pour nettoyer les vitres et j'ai reconnu que, pour *de simples essais préliminaires*, elle assure rapidement une mouillabilité satisfaisante : Il suffit, après le frottement de la pâte, de laver la lame de verre à grande eau pour enlever la poudre adhérente. On met ensuite la lame de verre à sécher, ce qui permet d'observer que la pellicule d'eau ne se rétracte pas pendant l'évaporation, si du moins le nettoyage a été bien fait.

Je n'ai pas eu besoin d'employer le nettoyage chimique, par exemple le traitement à l'acide sulfurique additionné d'acide chromique, par lequel on obtient avec certitude un nettoyage excellent. Il est probable du reste que je n'aurai pas à employer cette méthode laborieuse, car j'ai eu l'occasion de trouver récemment une méthode beaucoup plus rapide et extrêmement simple donnant un nettoyage des lames tout aussi parfait. Elle consiste dans *un simple flambage de la surface*. Chacun pourra le vérifier facilement en faisant l'essai sur une lame de verre, graissée par les doigts ou autrement, et se mouillant par conséquent très mal. Si l'on passe rapidement (en moins d'une seconde) une portion de cette lame devant une flamme et qu'on la trempe aussitôt dans l'eau, on constate que la partie

flambée, repécée dans l'eau, après refroidissement, se mouille parfaitement : elle garde une pellicule continue et persistante, tandis que l'eau se retire rapidement de la partie non flambée. La dernière partie des expériences rapportées dans ce mémoire ont été faites par un nettoyage à la flamme.

Dans tous les cas, du reste, une précaution essentielle à prendre, une fois les lames nettoyées est d'éviter le contact des doigts, cette précaution est spécialement nécessaire quand la lame est encore humide, car alors la matière sébacée, s'étendant sur l'eau, produit un démouillage rapide et reste ensuite sur le verre. L'emploi d'une pince chirurgicale à forci-pression permet de manipuler les lames sans les toucher et m'a donné d'excellents résultats. Pour la dessiccation des lames mouillées il est bon de procéder surtout par égouttage et évaporation. Toutefois, sur la fin de l'égouttage, on peut procéder à un essuyage rapide avec du papier à filtre sec. Cet essuyage n'abandonne aucune impureté, s'il est rapidement effectué.

6. Dépôt artificiel de pellicules anti-mouillantes. — Sur une lame ainsi préparée et se mouillant bien, il est facile de constater que le dépôt artificiel d'un enduit gras ou cireux quelconque altère immédiatement la mouillabilité. C'est ce que nous avons indiqué tout à l'heure pour la matière sébacée venant des doigts ; c'est ce que l'on peut constater aussi facilement en frottant la surface sèche avec un papier ou un linge préalablement enduit de cire, de graisse ou d'huile.

Par trempage dans l'eau, on voit qu'alors l'eau se rétracte avec une grande énergie des régions ainsi souillées. On obtient le même résultat en mettant sur le verre des gouttes d'une solution de cire, d'huile ou de paraffine dans un dissolvant volatil, tel que la benzine, ce qui met sur la voie d'une méthode permettant de déposer sur le verre des poids connus de substances antimouillantes.

La méthode est applicable, mais elle présente des difficultés d'ordre pratique. Lorsqu'en effet, de la benzine est déposée sur le verre, elle refuse le plus souvent de s'étendre notablement parce que l'évaporation rapide d'un liquide très volatil vient apporter des perturbations de la tension superficielle de la lame liquide. Cette évaporation abaisse sa température et augmente sa tension superficielle, d'une manière irrégulière du reste, de sorte qu'une lame uniforme de benzine se résout très rapidement en gouttes discoïdes séparées.

Pour parer à cette difficulté il faudrait pouvoir étendre continuellement la goutte. C'est ce que j'ai réussi à faire par une action purement mécanique qui consiste à balayer le liquide au moyen d'un fil de verre jusqu'à

la fin de l'évaporation. La solution de benzine et finalement la cire sont alors étendues sur une surface nettement délimitée. On pourrait craindre, il est vrai, que ce mode d'extension fut trop grossier, cependant il a donné des résultats intéressants comme on va le voir.

Il présente, du reste, l'avantage de permettre de n'étendre la goutte que sur telle surface déterminée d'avance. 10 cm² par exemple, à bords bien rectilignes. De la sorte, quand on fait l'essai de mouillage, on voit nettement que la pellicule liquide ne se rétracte que sur la région qui a reçu l'enduit.

7. Essais de mouillabilité des lames de verre. — Une lame nettoyée doit, après mouillage, garder une pellicule d'eau continue persistant jusqu'à évaporation complète sans se rétracter. En général si la rétraction doit se produire elle se manifeste au cours de la première minute.

Pour mouiller la lame on peut opérer de deux manières :

1° La tremper verticalement dans l'eau distillée, à surface récemment essuyée, et la sortir doucement.

2° La tenir horizontalement et passer rapidement sur elle une baguette de verre sortant de l'eau. La baguette abandonne sur le verre une pellicule d'eau uniforme et peu épaisse.

Dans les deux cas la pellicule d'eau doit se maintenir sur les parties gardées mouillables, tandis qu'elle se rétracte sur les parties artificiellement rendues non-mouillables. Quand il y a doute, je touche rapidement la surface humide avec une pointe chauffée ; l'eau quitte localement le verre, donnant un tout petit cercle sec. Ce cercle sert d'amorce au démouillage si celui-ci tend à se produire : sinon il reste invariable.

8. Expériences avec la cire du Japon (tripalmitine) (1). — Marche d'une opération.

1° Les premiers essais ont été faits au moyen d'une solution de cire du Japon (tripalmitine) à 0,002 dans la benzine. Un tube effilé servant de compte-gouttes me donnait des gouttes pesant 1 : 90 gramme.

Une lame de verre est essayée au point de vue du mouillage par l'eau, elle conserve une pellicule d'eau continue et persistante. Après égouttage, j'essuie l'humidité qui reste avec du papier à filtrer sec ; la surface du verre étant sèche, je dépose sur elle une goutte de la solution de cire et j'étends aussitôt cette goutte sur une portion du verre en promenant de droite et de gauche un fil capillaire de manière à garnir une surface déterminée. Très vite la benzine s'évapore laissant la cire à sec.

(1) Je n'ai pu employer la tripalmitine pure, parce qu'elle ne donne pas, même sur l'eau, des lames monomoléculaires ; les molécules y forment des agrégats.

La lame de verre, essayée de nouveau au mouillage, montre que sa surface est maintenant devenue immouillable partout où de la cire a été déposée et là seulement. Même lorsque l'on garnit la presque totalité de la lame de verre, c'est-à-dire 17,5 cm², l'immouillabilité est très marquée ; et tout à fait semblable à celle d'un bloc de cire. A peine la baguette mouillée est-elle passée sur le verre que l'eau se rétracte de toutes parts, refusant de garder le contact avec la lame.

L'épaisseur pondérale de cire est alors de :

$$\frac{1}{90} \times \frac{1}{500} \times \frac{1}{17,5} = \frac{1,3}{1\ 000\ 000} \text{ gramme par cm}^2.$$

C'est une épaisseur d'environ 13 m μ . en admettant 1 comme densité de la palmitine (densité réelle 0,977).

On voit par ce premier résultat qu'il suffit d'une couche de cire très mince pour modifier complètement la mouillabilité du verre. Or cette épaisseur est certainement trop grande.

2° J'ai donc essayé l'emploi d'une dissolution de cire du Japon 10 fois plus faible, c'est-à-dire à 0,0002. J'ai pu obtenir encore l'immouillabilité du verre au moyen d'une seule goutte de cette dissolution sur des surfaces atteignant 25 cm², quelquefois un peu plus. Le calcul montre qu'alors l'épaisseur de la cire était de 0,9 m μ , c'est-à-dire très voisine de l'épaisseur d'une seule molécule, et même un peu plus petite !... Il suffirait donc d'une assise simple de molécules de cire sur le verre pour diminuer d'une manière considérable la mouillabilité de ce dernier.

Il était singulier pourtant que l'épaisseur pondérale indiquât *un peu moins* d'une molécule. On verra, que cela n'a rien d'étonnant, mais j'en ai cherché la raison d'abord en examinant la pureté de la benzine employée à faire la solution de cire. J'ai trouvé qu'en effet une goutte de cette benzine, déposée sur du verre, abandonne sur celui-ci un résidu, car la place de la goutte est devenue immouillable par l'eau. En étendant d'autres gouttes, j'ai reconnu, par tâtonnements, que cette impureté anti-mouillante enlève la mouillabilité à 4 cm² de verre propre. Il faut donc ôter ces 4 cm² des 25 donnés par une goutte de solution de cire à 0,0002.

La valeur vraie de l'épaisseur de cire devient ainsi 1,1 m μ , c'est-à-dire exactement l'épaisseur d'une molécule de tripalmitine. Il *suffirait donc d'une seule épaisseur moléculaire de cire collée sur du verre, pour que la mouillabilité du verre soit, pour ainsi dire, supprimée ou remplacée par celle de la cire.*

9. **Prise sur verre d'une lame formée sur l'eau.** — On arrive au même résultat quand, au lieu de faire évaporer la solution directement sur le verre, on dépose la goutte de solution benzénique sur l'eau et que l'on recueille ensuite sur une lame de verre la pellicule de cire laissée sur l'eau par l'évaporation de la benzine. Dans ce cas, l'extension, ayant été faite par la tension superficielle de l'eau, doit être beaucoup plus régulière; mais il y a une difficulté spéciale dans la prise de la pellicule sur la lame de verre. Néanmoins je suis arrivé à faire cette prise sur des surfaces suffisantes pour reconnaître que la mouillabilité était encore très modifiée. Il faut, bien entendu, attendre que l'eau mouillant la lame sous la cire soit complètement évaporée, afin d'assurer l'adhérence. Mais on peut hâter cette évaporation par un chauffage léger : j'ai reconnu que ce chauffage n'a aucun inconvénient et même au contraire, qu'il a de grands avantages. Je reviendrai plus loin sur ce point intéressant. Il est utile aussi dans le cas actuel de ne poser la lame de cire que sur une moitié longitudinale de la lame de verre. Après dessiccation, on voit plus nettement si cette moitié se mouille moins bien que l'autre.

Les essais faits par cette méthode ont donné le même résultat que précédemment : le verre perd sa mouillabilité propre par l'eau, quand il est recouvert d'une pellicule de cire, même très mince, et ceci jusqu'aux épaisseurs mono-moléculaires. J'ai du reste vérifié à cette occasion que les pellicules les plus minces de cire du Japon (tripalmitine) ont réellement l'épaisseur de $4,4 \text{ m } \mu$, c'est-à-dire le diamètre moléculaire théorique.

10. **Discussion.** — Les expériences ultérieures n'ont fait que confirmer les résultats que je viens de citer. Ces résultats, quoique très simplement obtenus, sont pleins d'intérêt. En effet, j'ai démontré depuis longtemps par l'étude des lames minces liquides et solides ⁽¹⁾ étendues sur l'eau et sur le mercure, que les propriétés mécaniques des substances constituant ces lames (tension superficielle des liquides, rigidité des solides) subissent une baisse subite puis disparaissent complètement pour une certaine épaisseur que j'avais appelée *épaisseur critique*. Cette épaisseur a ensuite été reconnue comme sensiblement égale au diamètre théorique d'une molécule. Cette coïncidence m'a permis alors de comprendre clairement pourquoi il y a une épaisseur critique. Il est évident en effet que, tant qu'il y a contact entre les molécules de la lame, et jusque là seulement, les propriétés méca-

(1) DEVLUX. Recherches sur les lames très minces liquides ou solides, existence d'un minimum d'épaisseur. *Soc. Sc. Phys. Nat. Bordeaux* (décembre 1903). Voir aussi *Journal de Physique* (juin 1904), etc.

niques doivent être conservées et qu'au contraire, dès qu'il n'y a plus contact, elles doivent disparaître subitement.

Or nous venons de trouver ici, pour l'entrave qu'apporte une pellicule de cire à l'adhérence de l'eau au verre, *qu'il y a aussi une épaisseur critique d'immouillabilité*. Toute couche antimouillante sur un solide, reste antimouillante jusqu'à une épaisseur particulière, et au delà son action disparaît. Or cette épaisseur critique paraît être exactement la même que dans les cas précédents, c'est le diamètre d'une molécule. Cette coïncidence n'est certainement pas fortuite : tension superficielle, rigidité, adhérence, sont des manifestations de l'attraction moléculaire : *et les résultats expérimentaux anciens et actuels démontrent que, pour que cette attraction se manifeste avec intensité, il faut qu'il y ait contact entre les molécules*.

Toutefois, dans le cas actuel, l'attraction étudiée n'est pas celle des molécules de la lame entre elles, dans la direction tangentielle. C'est l'attraction des molécules de l'eau pour celles du verre, dans le sens perpendiculaire au précédent : le résultat obtenu montre *qu'il suffit, entre l'eau et le verre, de l'existence d'un seul plan de molécules étrangères pour abaisser considérablement l'attraction de contact*. On peut se demander, dès lors, si ce plan de molécules étrangères doit être nécessairement continu, c'est-à-dire si une couche mono-moléculaire discontinue ne pourrait suffire pour entraver la mouillabilité au moins partiellement? Il en est bien ainsi comme on va le voir.

En tous cas une conclusion de première importance ressort de ces premiers essais : du moment que le recouvrement d'une surface de verre par une seule assise de molécules étrangères suffit pour altérer complètement la mouillabilité de cette surface, c'est que *la mouillabilité est une propriété localisée dans l'assise la plus superficielle des molécules des corps*.

11. Démouillage par un plan discontinu de molécules antimouillantes. — Conformément à la prévision ci-dessus j'ai poursuivi les recherches en essayant des solutions de plus en plus diluées de cire du Japon. J'ai vite reconnu que le démouillage se produit encore au delà de la limite trouvée d'abord, c'est-à-dire qu'il suffit, pour assurer la démouillabilité du verre, que celui-ci soit garni d'un plan *discontinu* de molécules. C'est ce que montre le tableau suivant, obtenu à l'aide de solutions de cire du Japon dans le tétrachlorure de carbone, dissolvant reconnu plus pur que la benzine. Il est à noter que j'ai pris la précaution de chauffer les lames de verre après le dépôt de cire. J'ai reconnu en effet, que ce chauffage, même modéré (45 à 50°), rend le démouillage ultérieur beaucoup plus net. J'ai

d'abord supposé que la chaleur agissait en liquéfiant les petits agrégats possibles de cire laissés par l'évaporation rapide du solvant; on verra plus loin que la vraie raison est différente et bien plus intéressante (§ 13).

Mesure du minimum de poids de cire du Japon (tripalmitine) capable de provoquer le démouillage du verre.

(Solution dans CCl_4 : une goutte pèse 0,008 g.)

A. Solution à $\frac{1}{10\ 000}$ (1 goutte contient $8 \cdot 10^{-7}$ g de cire).

N°	1	2 g ^{tes} sur 10 cm ²	masse superficielle $8 \cdot 10^{-8}$ g : cm ²	la lame trempée montre un démouillage total.
----	---	---	---	--

B. Solution à $\frac{1}{30\ 000}$ (1 goutte contient $2,7 \cdot 10^{-7}$ g de cire).

N°	2	g ^{tes} sur 10 cm ²	masse superficielle $5,4 \cdot 10^{-8}$ g : cm ²	démouillage total.
—	3	2	—	total, instantané.
—	4	2	3,6.	—
—	5	1	4,5.	—
—	6	1	2,7.	lent et réduit à environ 1 cm ² .
—	7	1	2,7.	incomplet (7 cm ²).
—	8	1	2,7.	(6 cm ²).
—	9	1	2,7.	(2 à 3 cm ²).
—	10	1	2,7.	immédiat (9 cm ²), bon chauffage.
—	11	1	2,7.	total, bon chauffage.
—	12	1	2,7.	bon chauffage.
—	12	1	2,2.	total (12 cm ² , bon chauffage.

C. Solution à $\frac{1}{50\ 000}$ (1 goutte contient $1,6 \cdot 10^{-7}$ g de cire).

N°	13	2 g ^{tes} sur 10 cm ²	masse superficielle $3,2 \cdot 10^{-8}$ g : cm ²	démouillage rapide sur 9 cm ² .
—	14	2	—	total (10 cm ²).
—	15	2	3,2.	—
—	16	2	2,6.	paresseux (2 cm ²).
—	16	2	2,6.	total, rapide (12 cm ²).
—	17	1	2,6.	total mais lent (6,25 cm ²).
—	18	1	2,13.	total, lent (7,5 cm ²).
—	19	1	2,13.	nul (chauffage insuffisant).
—	20	2	3,2.	presque total (8 cm ²).
—	21	1	1,6.	début, provoqué par fil chaud.
—	22	1	2,1.	presque total (6 à 8 cm ²).

On sait que le poids théorique d'une lame de palmitine en une couche monomoléculaire continue est sensiblement de $11 \cdot 10^{-8}$ g : cm². On voit ici que même avec un poids s'abaissant au voisinage de $2 \cdot 10^{-8}$ de cire sur le verre il y a nettement démouillage. Ceci correspondrait à une lame simple dans laquelle les molécules seraient à une distance *moyenne* de 2 à 3 diamètres moléculaires.

C'est la démonstration directe qu'il suffit d'une assise discontinue de molécules antimouillantes sur le verre pour provoquer le démouillage de ce solide après qu'on l'a trempé dans l'eau.

12. Expériences de démouillage du verre par l'huile. — L'huile aussi empêche le verre d'être mouillé : c'est un fait banal. On peut dès lors chercher à déterminer également sous quelle épaisseur minima une pellicule huileuse, étendue sur le verre, est encore antimouillante. Mais ici la fluidité de l'huile entraîne une perturbation. Lorsque la lame de verre huilée est enfoncée dans l'eau, en vue de l'essai de mouillabilité, l'huile l'abandonne pour se répandre sur l'eau en écartant le talc si on en a mis. Il semble même, *a priori*, que toute l'huile devrait ainsi s'en aller? En réalité il en reste, si du moins la couche huileuse était notable :

Exemple : Une goutte d'une solution à 0,001 d'huile dans le tétrachlorure de carbone pourrait garnir, d'après mes calculs, 94 cm² en formant une lame unimoléculaire. J'ai fait évaporer une goutte sur 10 cm² de verre. En plongeant ensuite la lame dans l'eau, j'ai vu le talc écarté sur cette eau, sur un cercle d'environ 80 cm² : il ne devait donc rester que bien peu d'huile sur la lame de verre. Néanmoins à sa sortie une partie de la surface du verre s'est démouillée. Ce fait prouve, d'une part, la grande adhérence de l'huile au verre et, d'autre part, qu'il suffit certainement d'une épaisseur très faible d'huile pour empêcher le mouillage, une seule assise moléculaire probablement.

Étant donné ce résultat, il était indiqué de ne déposer sur le verre que juste la quantité d'huile capable d'adhérer, une assise moléculaire par exemple. Je l'ai essayé et je n'ai pas obtenu tout d'abord un résultat favorable.

Exemple : Une solution d'huile à 0,0001 est préparée. Cette solution étant 10 fois moins concentrée que la précédente, une goutte devrait garnir 9,4 cm² en formant une assise simple de molécules. Je fais plusieurs essais, en étendant d'abord une seule, puis plusieurs gouttes de la solution sur 8 à 9 cm². Après évaporation du dissolvant, la lame de verre était plongée dans de l'eau talquée : je constate toujours, dans ce cas, que la totalité de l'huile abandonne le verre pour s'étendre sur l'eau en un cercle ; la lame de verre sort de l'eau complètement mouillée, sauf parfois un petit élément de surface.

Le résultat de cette expérience contredit donc les précédents. Ici, l'huile abandonnée par le dissolvant, n'a aucune adhérence au verre ; elle s'en va en totalité sur l'eau?

En réfléchissant aux données de ce problème, j'ai pensé que, peut-être, de l'eau d'hygroscopicité empêchait le contact de l'huile avec le verre⁽¹⁾.

(¹) Du moins dans le cas d'une couche monomoléculaire (2^e exemple). L'autre cas (1^{er} exemple) est complexe et demande une étude spéciale : des gouttelettes d'huile y

L'idée était d'autant plus plausible que, pendant l'expérience elle-même, l'évaporation de CCl_4 , qui se fait rapidement, refroidit beaucoup la surface du verre et favorise le dépôt de la vapeur d'eau ambiante. Or les études avec la cire du Japon m'avaient démontré que l'adhérence est localisée presque toute entière au contact immédiat, car une couche monomoléculaire de cire entre le verre et l'eau empêche l'eau d'adhérer au verre ; donc, *inversement, une couche d'eau, même monomoléculaire, entre le verre et la cire, doit empêcher celle-ci d'adhérer.* Dès lors, le chauffage, dont j'avais reconnu l'utilité pour la tripalmitine devrait être utilisable ici aussi ? Mais son rôle ne serait pas tant, comme je l'avais cru tout d'abord (§ 11) de favoriser l'extension de la substance en liquéfiant les petits agrégats éventuels laissés par l'évaporation rapide de son solvant que de l'appliquer directement et intimement au verre ? Les essais suivants démontrent le bien-fondé de ces déductions.

13. Utilité du chauffage pour bien appliquer l'huile sur le verre. —

1° (*Essais sans chauffage*) 2 gouttes de la solution d'huile d'olive à 0,0001 sont déposées sur une lame de verre qui se mouillait bien, et étendues sur quelques cm^2 . Après évaporation du CCl_4 , la lame de verre est plongée (sans chauffage préalable) dans de l'eau talquée. Je constate que l'huile quitte la lame en grande partie pour s'étendre en cercle sur l'eau : elle y dégage 12 cm^2 .

2° Même opération avec une seule goutte étendue sur 4 cm^2 de verre — pas de chauffage ensuite — plongée dans l'eau, la lame écarte le talc sur 5 cm^2 — *la lame retirée se mouille bien.*

3° (*Essais avec chauffage*). Une goutte est étendue sur 10 cm^2 de verre. Après évaporation, la lame est chauffée assez fortement, puis refroidie et plongée en eau talquée : cette fois le talc ne s'écarte que sur 3 à 4 cm^2 . En revanche le verre, à la sortie de l'eau, se démouille immédiatement et complètement sur les 10 cm^2 .

L'effet est extrêmement frappant, car l'eau se retire comme du mercure, en mettant à nu et laissant à sec de grandes portions de la surface, sans laisser aucune goutte. Il est évident que les forces de rétraction sont ici très prépondérantes.

La comparaison des essais 2 et 3 est des plus instructives. Le démouillage est nul dans l'essai n° 2, où la goutte n'avait été étendue pourtant que sur 4 cm^2 ; le démouillage est au contraire complet dans l'essai n° 3, où la

existaient certainement à l'origine, or j'ai reconnu que même une goutte très fine d'huile provoque toujours le démouillage du verre et se colle (en partie) à celui-ci.

goutte avait été étendue sur 10 cm². La différence est due à ce que, dans ce 3° essai seul, il y a eu chauffage, ce qui a fixé l'huile sur le verre. Et en effet, à la plongée dans l'eau, on a vu l'huile abandonner le verre, plus dans le premier que dans le second cas :

L'huile est donc peu adhérente avant le chauffage, très adhérente après. De là l'influence favorable du chauffage.

D'autres essais m'ont du reste montré qu'il suffit d'un chauffage modéré (45 à 50° C) pendant quelques minutes, pour provoquer une adhérence parfaite de l'huile. Et ceci nous met aussitôt en possession d'une amélioration de la technique qui nous permet d'aller beaucoup plus loin dans l'étude actuelle.

14. Détermination expérimentale du minimum d'huile assurant l'immouillabilité du verre. — L'essai cité ci-dessus a montré que la quantité d'huile contenue dans une seule goutte de la solution à 0,0001 rend fortement démouillable une surface de 10 cm² de verre. C'est une quantité d'huile qui aurait pu garnir 9,4 cm² d'une couche unimoléculaire continue. Il est donc certain, dès maintenant, qu'une seule assise de molécules d'huile rend le verre immouillable. Mais tout indique qu'avec moins d'huile encore, la mouillabilité sera diminuée. C'est en effet ce qu'ont établi des séries d'essais, parmi lesquels je ne citerai que les suivants, exécutés le 12 mai 1923.

Le tableau ci-dessous en donne le résumé.

Mesure du minimum de poids d'huile d'olive capable de provoquer le démouillage du verre.

(Solution dans CCl₄ : gouttes pesant 0,009 4 g.)

NUMÉROS D'ORDRE	GOUTTES ET SURFACES		DURÉE DU CHAUFFAGE	MASSE D'HUILE EN g : cm ²	DÉMOUILLAGE
A.1	6	g ^{tt} es CCl ₄ pur sur 10 cm ²	3 minutes	»	faible démouillage sur 2 centimètres carrés.
2	7	— 10 —	4 —	»	fort — 8 —
3	7	— 10 —	2 —	»	fort — 9 —
4	8	— 10 —	5 —	»	démouillage total et rapide.

B. Solution d'huile à 0,000 05 : 1 goutte contient 47.10⁻⁸ g d'huile.

5	1	g ^{tte} huile sur 10 cm ²	2 minutes	4,7.10 ⁻⁸	faible démouillage (1 cm ²) chauffage trop court.
6	1	— 12,5 —	6 —	3,8. —	fort — (11 cm ²) — rapide.
7	1	— 12 —	4 —	3,8. —	fort — (9,5 cm ²) —
8	1	— 12,5 —	5 —	3,8. —	fort — (12 cm ²) — total.
9	1	— 12,5 —	4 —	3,8. —	fort — total rapide.

C. Solution d'huile à 0,000 01 : 1 goutte contient $9,4 \cdot 10^{-8}$ g d'huile.

10	3	gttes	huile sur	10 cm ²	$\frac{1}{2}$ minutes	$2,8 \cdot 10^{-8}$	démouillage	total (10 cm ²).
11	2	—	—	10	—	1,9	—	faible (2 cm ²).
12	1	—	—	10	—	3,5	—	faible (1 cm ²).
13	2	—	—	10	—	1,9	—	faible (1 cm ²).
14	3	—	—	10	—	2,8	—	fort (8 cm ²).
15	4	—	—	10	—	3,8	—	faible (2 cm ²).
16	3	—	—	10	—	2,8	—	fort (8 cm ²).
17	4	—	—	10	—	3,8	—	fort (8 cm ²).

J'ai inscrit en tête de ce tableau quelques essais concernant la pureté du nouveau dissolvant employé, le tétrachlorure de carbone, choisi comme étant plus pur que la benzine.

Discussion des résultats inscrits sur le tableau. — 1° (n°s 1 à 4). Avec 6 gouttes de CCl⁴ pur sur 10 cm², le démouillage est presque nul.

Avec 7 gouttes, il est presque total.

Avec 8 gouttes, il est total.

La goutte de CCl⁴ agit donc sur environ 0,7 cm² (après chauffage de 4 à 5 minutes à 50° C).

2° (n°s 5 à 9). Au contraire 1 goutte de CCl⁴ contenant 0,00005 d'huile d'olive couvre au moins 12,5 cm². Le minimum n'est donc pas atteint.

3° (n°s 10 à 17). Avec 2 gouttes de CCl⁴ contenant 0,00001 d'huile d'olive sur 10 cm², le démouillage est presque nul.

Avec 3 gouttes, le démouillage est presque total (sauf pour le numéro 15 où il y a eu probablement une erreur).

Ici le minimum est atteint. 3 gouttes de solution d'huile d'olive à 0,00001, étendues sur 10 cm² produisent un démouillage presque total. Le minimum est donc compris entre 2 et 3 gouttes, étendues sur 10 cm².

Les poids d'huile correspondant pour un cm² sont :

$$9,4 \cdot 10^{-8} \times \frac{1}{10} \times \begin{cases} 2 = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ gramme.} \\ 3 = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ gramme.} \end{cases}$$

Mais il faut diminuer la surface occupée de ce qui vient du CCl⁴ : c'est-à-dire d'environ 0,7 cm² par goutte, ce qui modifie légèrement ces valeurs, les portant à 2,3 et 3,9. 10⁻⁸, soit une moyenne de 3,1. 10⁻⁸ g : cm². Tel est le poids d'huile qui suffit pour assurer l'immouillabilité du verre.

On sait que le poids (théorique et expérimental) d'une lame d'huile monomoléculaire et continue, est sensiblement 10.10⁻⁸ g : cm². Il suffit donc d'une assise monomoléculaire *discontinue* pesant 3 fois moins pour assurer l'immouillabilité. C'est une valeur en réalité très voisine de celle

trouvée pour la cire, car pour cette dernière nous n'avons pas fait la correction relative aux impuretés du solvant.

Autres mesures. — Des mesures subséquentes ont confirmé ces résultats. Elles ont montré de nouveau qu'avec 3 gouttes de la solution à 0,00001 étendues sur 10 cm², on avait un dépôt d'huile suffisant pour assurer le démouillage complet.

En forçant un peu le chauffage j'ai même obtenu le démouillage total avec 2 gouttes et même avec une seule, toujours sur 10 cm². La limite indiquée n'est donc probablement pas la plus basse. Mais, pour les grandes dilutions, les impuretés propres du solvant deviennent de plus en plus perturbatrices, et je préfère ne pas faire état de ces résultats tant que je n'aurai pas un dissolvant plus pur.

15. Conclusions générales. — Les résultats obtenus avec l'huile concordent absolument avec ceux obtenus avec la cire du Japon (tripalmitine):

1° Étendues en couches très minces sur le verre, ces deux substances altèrent considérablement sa mouillabilité. Sous l'épaisseur d'une seule molécule l'action est toujours très forte ; et même elle se manifeste encore si les molécules sont écartées les unes des autres, c'est-à-dire si l'assise antimouillante est discontinue. Une couche pesant $\frac{1}{3}$ (huile) ou $\frac{1}{5}$ (cire) d'une assise simple de molécules, suffit pour rendre le verre immouillable.

2° La question du contact est ainsi nettement établie par l'étude de la mouillabilité, c'est-à-dire ici de l'adhérence de l'eau avec le verre. Puisqu'il suffit, entre l'eau et le verre, d'un seul plan de molécules pour abaisser considérablement l'adhérence, c'est que l'attraction prépondérante entre l'eau et le verre est assurée par les deux assises simples de molécules qui se touchent directement. On peut dire aussi que la mouillabilité est une propriété essentiellement localisée dans une assise unique de molécules, l'assise la plus superficielle des corps.

3° Une preuve indirecte de ce fait est donnée par nos expériences avec l'huile. Pour que celle-ci adhère au verre, c'est-à-dire ne soit pas chassée par l'eau, en tout ou en partie, au moment de l'essai de mouillage, il faut chauffer le verre pour en chasser toute l'eau d'hygroscopicité, de manière à ce que les molécules d'huile viennent véritablement en contact avec celles du verre. Une fois ce contact établi, la couche de molécule d'huile immédiatement en contact adhère fortement au solide, elle a perdu toute sa fluidité et est devenue indéplaçable par l'eau.

4° Ces nouveaux faits concordent avec ceux de recherches anté-

rieures⁽¹⁾. Leur ensemble démontre que les propriétés caractéristiques des corps, la tension superficielle des liquides, la rigidité des solides et l'adhérence des liquides aux solides sont avant tout d'ordre moléculaire, et disparaissent dès qu'il n'y a plus de contact direct des molécules.

C'est ce que démontre aussi, d'une manière plus avancée encore, l'étude récente⁽²⁾ que j'ai publiée sur la grande différence de mouillabilité des deux faces d'une même lame solide (CuS) d'épaisseur monomoléculaire: l'attraction prépondérante d'un solide pour un liquide n'a pas lieu seulement au contact direct, elle dépend aussi du côté de la molécule qui se présente au liquide.

(¹) DEVAUX. *Loc. cit.* (1903, etc.).

(²) DEVAUX. *Loc. cit.* (février 1923).

(Manuscrit reçu le 18 juin 1923).

