

## LP 26 – Mouillage

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 3 juillet 2020

*Merci à Joachim Galiana, Théodore Olla et Hélène-Piot-Durand-Lecomte pour leur précieuse aide.*

**Mots-clé** : mouillage, paramètre d'étalement, angle de contact, loi de Young-Dupré, tension critique de Zisman.

**Niveau** : BTS 2<sup>me</sup> année

**Pré-requis** :

- Polarité, polarisabilité [BTS 1<sup>re</sup> année]
- Hydrophilie, hydrophobicité [BTS 1<sup>re</sup> année]
- Interactions de faible énergie (interactions de van der Waals) [BTS 1<sup>re</sup> année]
- Tension superficielle [BTS 2<sup>me</sup> année]

**Bibliographie** :

- Référentiel du BTS Métiers de la chimie – janvier 2016
- De Gennes, *Gouttes, bulles, perles et ondes*

### Plan proposé

<b>I - Etalement de la goutte</b>	<b>2</b>
A/ Paramètre d'étalement . . . . .	2
B/ Loi de Young-Dupré . . . . .	2
<b>II - Mouillabilité d'une surface</b>	<b>3</b>
A/ Tension critique de Zisman . . . . .	3
B/ Modulation de l'hydrophobie ou de l'hydrophilie d'une surface . . . . .	3

## Introduction pédagogique

Ce cours se place en deuxième année de BTS Métiers de la chimie, dans une séquence sur la formulation. L'idée est de donner aux élèves des connaissances sur les propriétés de mouillage de surfaces, qu'ils viennent de produire. Il suit un cours sur la tension superficielle, nécessaire pour comprendre les différentes lois énoncées.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Tension interfaciale : lien avec les interactions intermoléculaires, mise en évidence expérimentale, expression mathématique, différentes méthodes de mesure	Mettre en œuvre une méthode de mesure de la tension interfaciale.
Phénomène de mouillage, angle de raccordement	Identifier les situations de mouillage total, mouillage partiel et non mouillage, selon la valeur de l'angle de raccordement.
Loi de Young-Dupré, coefficient d'étalement, tension critique de Zisman	Appliquer la loi de Young-Dupré pour déterminer un critère simple de mouillage.
Application au traitement de surface : dégraissage, phosphatation, traitement au plasma, traitement corona	

Figure 1 – Extrait du référentiel du BTS Métiers de la chimie.

**Difficultés** : démonstrations de la loi de Young-Dupré et du critère de Zisman.

**Exemples de TP** : mesure d'angles de raccordement de gouttes sur des surfaces.

## Introduction

**Définition – Mouillage** : ensemble des phénomènes qui se produisent lorsqu'un liquide est déposé sur un solide.

Dans ce cours, on va chercher à expliquer la forme des gouttes d'eau sur une surface et comment obtenir une surface hydrophobe.

Dans ce contexte, il faut considérer trois types d'interfaces : eau-air ( $\gamma_{e-a}$ ), eau-surface ( $\gamma_{e-s}$ ) et surface-air ( $\gamma_{s-a}$ ).

**Objectifs** – Déterminer le type de mouillage sur une surface à partir du paramètre d'étalement ou de l'angle de contact.

Savoir comment accroître le mouillage d'une surface.

## I - Étalement de la goutte

### A/ Paramètre d'étalement

**Définition – Paramètre d'étalement** : différence d'énergie entre la surface sèche et la surface mouillée :

$$S = \gamma_{s-a} - (\gamma_{e-a} + \gamma_{e-s}) \quad (1)$$

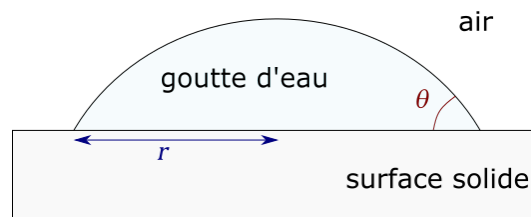
On peut alors qualifier le mouillage à l'aide de ce paramètre :

- si  $S < 0$ , l'état de surface sèche est plus stable que l'état de surface mouillée. On observe alors un mouillage **partiel** ;
- si  $S > 0$ , l'état de surface sèche est moins stable que l'état de surface mouillée. On observe alors un mouillage **total**.

**Illustration** – Figure 1.13 du de Gennes (p. 24).

### B/ Loi de Young-Dupré

Considérons une goutte dont le mouillage est partiel sur une surface.



**Figure 2** – Goutte sur une surface lisse dont le mouillage est partiel.

On appelle la ligne située à l'interface des trois phases **ligne triple**.

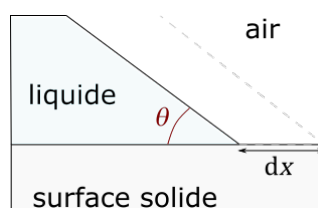
Considérons le travail nécessaire pour déplacer la ligne triple d'une distance  $dx$  sur la surface. A l'équilibre,

$$\delta W = dE_{s-a} + dE_{e-a} + dE_{s-e} = \gamma_{s-a}dA_{s-a} + \gamma_{e-a}dA_{e-a} + \gamma_{s-e}dA_{s-e} = 0$$

Or,  $dA_{s-a} = -2\pi Rdx$ ,  $dA_{e-a} = 2\pi R \cos \theta dx$  et  $dA_{s-e} = 2\pi Rdx$ .

**Définition – Loi de Young-Dupré** :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{a-s} - \gamma_{s-e}}{\gamma_{e-a}} \quad (2)$$



$\theta$  est l'**angle de contact** ou **angle de raccordement**. On peut le relier au paramètre d'étalement :

$$S = \gamma_{e-a}(\cos \theta - 1) \quad (3)$$

Ainsi, un mouillage total correspond à un angle de contact  $\theta$  nul. Un mouillage partiel correspond à un angle de contact positif. On remarque en particulier l'angle  $\theta = \frac{\pi}{2}$  pour lequel le mouillage est **total**.

On peut mesurer l'angle de contact à l'aide d'une photographie. On peut alors caractériser le mouillage de la surface.

## II - Mouillabilité d'une surface

### A/ Tension critique de Zisman

Le critère de Zisman permet de déterminer si une surface permet un mouillage partiel ou total. Pour cela, on considère l'étalement d'un liquide apolaire sur une surface apolaire.

Pour cela, on considère les écarts énergétiques entre la jonction de deux surfaces solides, de deux liquides et de la surface et du liquide, afin de pouvoir exprimer les tensions superficielles et donc le paramètre d'étalement :

$$S = V_{SL} - V_{LL} \propto \alpha_L(\alpha_S - \alpha_L) \quad (4)$$

où  $V_{SL}$  et  $V_{LL}$  sont les interactions de London entre le solide et le liquide et au sein du liquide respectivement.

**| Démonstration** – Voir de Gennes (pp. 26-27).

Ainsi, si  $S > 0$ ,  $\alpha_S > \alpha_L$  : un liquide moins polarisable que la surface s'étale totalement dessus, il y a mouillage total (presques tous les liquides s'étalent sur le verre, les métaux et les cristaux ioniques).

Si  $S < 0$ ,  $\alpha_S < \alpha_L$  : il y a mouillage partiel (typiquement sur du plastique ou sur un solide moléculaire). On définit alors la **tension critique de Zisman**  $\gamma_c$  d'une surface telle que si la tension interfaciale liquide-air est inférieure à elle il y a mouillage total et mouillage partiel dans l'autre cas.

On mesure  $\gamma_c$  en faisant une étude du mouillage de différents alcanes sur la surface (voir figure 1.16 du de Gennes (p. 27)).

### B/ Modulation de l'hydrophobie ou de l'hydrophilie d'une surface

Une première méthode pour rendre une surface plus ou moins hydrophobe en ajoutant lui greffant des fonctions chimiques hydrophobes (chaînes hydrocarburées ou hydrofluorées) ou hydrophiles (film d'or). On peut ainsi faire passer la tension superficielle du verre de 150 mN/m à 10 mN/m en le greffant par des groupements fluorés. Il devient alors complètement hydrophobe, alors qu'initialement le mouillage de l'eau était total.

On peut également moduler le mouillage d'une surface en augmentant sa rugosité.

| **Illustration** – Figure 1.17 du de Gennes (p. 30).

On peut alors rendre une surface hydrophile encore plus hydrophile, et à l'inverse une surface hydrophobe encore plus hydrophobe. C'est grâce à ce dernier phénomène qu'on peut créer des peintures de façades autonettoyantes par effet Lotus.

## Conclusion

Le mouillage d'une surface est caractérisé par le paramètre d'étalement ( $S < 0$  : mouillage partiel,  $S > 0$  : mouillage total) ou l'angle de contact ( $\theta = 0$  : mouillage total,  $\theta < 0$  : mouillage partiel,  $\theta = \frac{\pi}{2}$  : non mouillage).

On peut modifier le mouillage d'une surface, notamment la rendre plus ou moins hydrophobe en lui greffant des groupements hydrophobes, ce qui diminue sa tension superficielle, ou en augmentant sa rugosité.