



HAL
open science

Écoulements solutocapillaires en présence d'échange interface-volume : génération de vorticité interfaciale et propulsion

Gabriel Le Doudic

► **To cite this version:**

Gabriel Le Doudic.  coulements solutocapillaires en présence d'échange interface-volume : génération de vorticité interfaciale et propulsion. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris Cité, 2022. Français. NNT : 2022UNIP7004 . tel-03709978

HAL Id: tel-03709978

<https://theses.hal.science/tel-03709978>

Submitted on 30 Jun 2022

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.

Université Paris Cité
Ecole doctorale n°564 : Physique en Île de France
Laboratoire Matière et Systèmes Complexes

Écoulements solutocapillaires en présence d'échange interface-
volume : génération de vorticité interfaciale et propulsion

Par Gabriel Le Doudic

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Laurent Limat
Et par Matthieu Roché

Présentée et soutenue publiquement le 31 janvier 2022

Devant un jury composé de :

Rapportrice : M^{me} Laurence Talini, DR CNRS, Laboratoire SVI.

Rapporteur : M. Thomas Bickel, Pr HDR, Université de Bordeaux.

Examinatrice : M^{me} Anne-Laure Biance, DR, Université de Lyon.

Président du Jury et examinateur : M. François Gallaire, Professeur Associé, EPFL.

Directeur : M. Laurent Limat, DR, Université Paris Cité.

Membre invité : M. Matthieu Roché, CR, Université Paris Cité.

Résumé

Dans cette thèse nous étudions la génération de vorticités ainsi que la propulsion de petits bateaux par effet Marangoni. Dans un premier temps nous nous intéressons à la production de tourbillons en bordure des écoulements de Marangoni créés sur une couche d'eau. Ces écoulements sont obtenus par le dépôt de molécules tensioactives hydrosolubles capables de changer la tension interfaciale localement entre l'eau et l'air. Le gradient de tension de surface qui apparaît le long de l'interface met en mouvement les deux fluides de part et d'autre de l'interface. Le dépôt de ces molécules avec un flux constant génère un écoulement quasi-stationnaire qui s'étend sur une distance finie. Au-delà de cette distance, des paires de tourbillons sont émises par bouffées et tournent autour d'un axe perpendiculaire à la surface de l'eau. Les écoulements de Marangoni s'inscrivent dans la famille plus large, des écoulements axisymétriques rapides. Ces écoulements sont sujets à une instabilité divergente caractérisée par la production d'un nombre fini de tourbillons, dont le nombre augmente avec le débit. Cependant, l'instabilité que nous observons à la frontière de l'écoulement de Marangoni apparaît au-delà du seuil en débit de l'instabilité divergente. Au-delà de ce seuil l'instabilité s'évanouit. De plus, les écoulements divergents instables présentent des cellules de recirculations qui émanent de la source de l'écoulement et re-

bouclent sur elle-même, tandis que l'écoulement de Marangoni que nous observons est radial et axisymétrique. Enfin, les tourbillons sont émis par paires et non pas en cellules uniques. Nous attribuons l'origine de cette instabilité à la déstabilisation d'un enroulement dans la couche d'eau en interaction avec un mur rigide par effet de sol. Cette instabilité s'accompagne de la génération de vorticités secondaires qui se déstabilisent en générant des paires de vortex au voisinage de la surface. La reconnexion de la seconde vorticités à la surface imprime des motifs tourbillonnaires à l'interface entre l'air et l'eau. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous nous intéressons à la propulsion de petits bateaux à la surface de l'eau. Ces objets sont composés d'une coque en plastique et d'un moteur en papier filtre imbibé d'une solution de tensioactif. Le déplacement de ces petits objets résulte d'un gradient de tension de surface entre la proue et la poupe du bateau. Ce sujet a fait l'objet de nombreuses publications dans la littérature, en revanche l'étude systématique de la relation entre la propulsion du bateau et la physicochimie des tensioactifs a été peu explorée. Nous montrons à travers des expériences et un modèle couplant hydrodynamique et thermodynamique hors-équilibre que la vitesse de propulsion des bateaux de Marangoni dépend de la nature du tensioactif, de son affinité avec l'eau, ainsi que de sa concentration.

Mots clés :

Vorticités, tourbillons, écoulement, Marangoni, molécules, tensioactifs, tension, surface, instabilité, divergent, propulsion, bateau, physicochimie, hydrodynamique, thermodynamique.

Abstract :

In this thesis we are interested in the generation of vorticity and the propulsion of small boats by the Marangoni effect. First, we present a study on the production of vorticity at the edge of Marangoni flows created on a layer of water. These flows are obtained by the deposition of water-soluble surfactant molecules capable of changing the interfacial tension locally between water and air. The surface tension gradient that appears along the interface between air and water sets the two fluids in motion on either side of the interface. The deposition of these molecules with a constant flow generates a quasi-stationary flow that extends over a finite distance. Beyond this distance, pairs of vortices are emitted in bursts and rotate around an axis perpendicular to the water surface. Marangoni flows are part of a larger family of axisymmetric flows. These flows are subject to divergent instability characterised by the production of a finite number of vortices whose number increases with the flow rate. However, the instability that we observe at the boundary of the Marangoni flow appears beyond the flow threshold of the divergent instability. Beyond this threshold, the instability disappears. Furthermore, unstable divergent flows exhibit recirculation cells that emanate from the flow source and loop back on itself,

whereas the Marangoni flow we observe is radial and axisymmetric. Finally, the vortices are emitted in pairs and not in single cells. We attribute the origin of this instability to the destabilisation of a winding in the water layer in interaction with a rigid wall by ground effect. This instability is accompanied by the generation of secondary vorticity which destabilises by generating vortex pairs in the vicinity of the surface. The reconnection of the second vorticity to the surface leads to the printing of vortex patterns at the interface between air and water. The second part of this thesis focuses on the propulsion of small boats on the water surface. These objects consist of a plastic hull and a filter paper motor soaked in a surfactant solution. The movement of these small objects results from a surface tension gradient between the bow and the stern of the Marangoni boat. This subject has been widely published in the literature, but the systematic study of the relationship between boat propulsion and surfactant physics has been little explored. We show through experiments and a model coupling hydrodynamics and out-of-equilibrium thermodynamics that the propulsion speed of Marangoni boats depends on the nature of the surfactant, its affinity with water and its concentration.

Key words :

Vorticity, vortices, flow, Marangoni, molecules, surfactants, tension, surface, instability, divergent, propulsion, boat, physicochemistry, hydrodynamics, thermodynamics.

Remerciements :

Je voudrais commencer par remercier Mme Laurence Talini et M. Thomas Bickel, ainsi que Mme Anne-Laure Biance et M. François Gallaire qui m'ont fait l'honneur de rapporter mon manuscrit de thèse ainsi que d'examiner les recherches que j'ai menées pendant ces trois dernières années. Je vous suis très reconnaissant d'avoir fait le déplacement jusqu'au laboratoire Matière et Systèmes Complexes pour ma soutenance de Thèse.

Je souhaite remercier Matthieu Roché et Laurent Limat grâce à qui j'ai pu réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles. Je vous ai rencontré pour la première fois au cours de mon stage de Master 1 au laboratoire Matière et Systèmes Complexes (MSC) que j'ai réalisé auprès de Chi-Tuong Pham sur un autre sujet. C'est à cette occasion que j'ai découvert l'effet Marangoni en regardant Matthieu faire des expériences pour une exposition sur l'art dans la recherche (Art in Research) créé par un photographe Alexandre Darmon. À ce moment-là, je ne me doutais pas que deux ans plus tard, j'allais passer trois ans à étudier la génération des vortex avec lui. Pendant la thèse Matthieu m'a permis d'explorer l'écoulement de Marangoni très librement. Il m'a permis de prendre des décisions sur les expériences à mener et de collaborer avec des chercheurs dans d'autres laboratoires comme au laboratoire de Physique de l'ENS. J'ai beaucoup apprécié cette liberté, car elle m'a permis de devenir assez autonome sur le sujet de cette thèse. Malgré la période difficile que nous avons affronté pendant la pandémie et le travail en distanciel, Matthieu a su être rassurant pendant ces trois années de thèse et se rendre disponible dès que j'en ai eu besoin pour discuter de science ou de sujets plus personnels. Pour cela je t'en suis extrêmement reconnaissant.

Laurent a été une figure rassurante et pleine d'humour pendant tout mon stage de master et plus tard pendant les trois ans de thèse. Tu as toujours su trouver les mots pour nous encourager et résoudre nos problèmes scientifiques comme administratifs. Merci, de nous (doctorants) avoir permis de nous rassembler au moins une fois par mois et d'organiser la Journée des non permanents au laboratoire. Ces événements nous ont permis de créer des liens entre nous et de créer une ambiance très épanouissante au sein du laboratoire. Tu m'as permis d'inviter au laboratoire une classe de terminale de mon ancien lycée de Brest. Les élèves comme les enseignants du lycée ont adoré la visite. Merci. Je ne trouverais pas meilleurs mots que ceux de Wim qui a réalisé son stage de 3^e au laboratoire pour te décrire : « Un monsieur fort sympathique avec une banane autour de la ceinture ».

Je tiens à remercier Chi-Tuong qui a d'abord été mon professeur de mécanique des fluides pendant mes études à l'université Paris-Sud, puis un très bon ami. Tu m'as fait redécouvrir le café et à quel point il pouvait être bon lorsqu'il était de bonne qualité et bien préparé. À cause de toi je ne peux plus boire du mauvais café! J'ai été très heureux de partager avec toi le même open space, les cafés et les barbecues pendant ces trois années.

Je voudrais aussi remercier Stéphane Perrard qui m'a proposé son aide pour monter et réaliser les expériences de vélocimétrie 3D au laboratoire de Physique de l'ENS, ainsi que de m'avoir permis de connaître la chouette équipe de doctorants qui y travaillait. Je pense surtout à Gaurav et à Adrian, j'espère que nous pourrons nous recroiser régulièrement plus tard.

Merci également à Emmanuelle Rio et Émilie Forel qui m'ont fait découvrir la recherche en Licence et qui m'ont donné envie d'en faire un peu plus. Au sein du laboratoire MSC, je voudrais remercier Adrian Daerr pour les nombreuses discussions que nous avons eu sur l'université, les enseignements ainsi que les énigmes et les casses têtes que nous avons essayé de résoudre pendant nos pauses café. Aussi, je voudrais remercier Julien Dervaux, Philippe Brunet, Julien Moukhtar, Christophe Costes, Michel Saint-Jean, Mathieu Labousse, Arnaud Saint-Jalmes, Isabelle Cantat et Corentin Trégoût pour nos nombreuses discussions scientifiques et vos précieux conseils.

Je voudrais remercier aussi, Patrick Montastier et Jean Hubert pour leur soutien technique en informatique, ainsi que Oune-Saysavanh Souramasing, Laurent Réa, Alexandre Di Palma et Mathieu Receveur sans vous je n'aurais pas pu monter toutes ces expériences. Je voudrais aussi remercier Véronique Thévenet et Alain Richert pour leurs précieux conseils, ainsi que l'administration du laboratoire.

Je voudrais remercier tous les stagiaires, doctorants et post-doc de MSC car sans vous l'ambiance au laboratoire serait bien plus triste. Je voudrais particulièrement remercier Marie Saulgeot, Alexis Chanyabanchachai et Wim Mineur pour leur contribution sur notre travail sur les bateaux de Marangoni qui a été indispensable. Je voudrais remercier l'équipe de doctorants de MSC avec qui nous avons partagé de très bons moments, notamment Jules, Filip, David, Camille, Romain, Paul. Une mention spéciale pour certains qui sont devenus des amis que je considère proches et avec qui j'ai partagé des moments uniques, je pense à Rémy, Chuanyu, Ma, Johann, Alice (Lilice), Alice (Schtroumpfette), Gabriel (alias Homonyme), Aina (Jacques) et Mathieu avec qui j'ai partagé des moments très heureux que ce soit pendant les repas sur la terrasse du laboratoire ou au ski. J'ai beaucoup appris auprès de vous et je suis sûr que nous resterons en contact.

Je souhaite également remercier mes amis d'enfance Jean, Mathieu, Damien, Plessis, Xavier, Gauthier, Norm, Gueg qui m'ont soutenu pendant toutes mes études. Ainsi que Quentin, Robi et Robin, Tudor, Coco, Pierre, Sarah P., Damien, Sarah C., Amaury, Baptiste, Jules, Ana, Adrien G. et Adrien C. mes amis d'Orsay avec qui nous avons constitué une petite famille pendant les études loin de chez nous.

Enfin je voudrais remercier tout ma famille, mes parents, ma sœur et mon petit frère, mes oncles, tantes et cousins. Sans votre soutien, je n'aurais pas pu aller si loin dans les études. Aussi je remercie mes grands-parents toujours inquiets pour ma bonne nutrition pendant les études. Enfin, mes derniers remerciements vont vers Emilia qui est entrée dans ma vie au début de la thèse. Ces trois dernières années à tes côtés ont été formidables.

Table des matières

Introduction	ix
I Interface et tension interfaciale	I
I Tension de surface	3
I.1 Manifestation de la tension de surface	3
I.2 Origine physique de la tension de surface	4
I.3 La force capillaire d'un point de vue mécanique	5
I.3.1 Définition de la tension de surface	5
I.3.2 Expériences avec la tension de surface	7
I.4 Origine thermodynamique de la tension de surface	8
I.4.1 Le cas des interfaces courbes	9
I.4.2 Énergie de Gibbs et définition de la tension de surface	10
I.4.3 Ordres de grandeurs	11
II Modifications de la tension de surface	13
II.1 Applications de la tension de surface	13
II.2 Généralités sur les tensioactifs	14
II.2.1 Variation de la tension de surface avec la concentration	15
II.2.2 Concentration Micellaire Critique	17
II.3 Thermodynamique de l'adsorption de molécules tensioactives aux interfaces	19
II.3.1 Potentiel chimique et tension de surface aux interfaces	19
III Effet Marangoni aux interfaces	23
III.1 Principe de l'effet Marangoni	23
III.1.1 description de l'écoulement de Marangoni	23
III.1.2 Description hydrodynamique de l'écoulement	23
III.2 Génération du gradient de tension interfaciale	25
III.2.1 Équations de l'écoulement thermo-capillaire	25
III.2.2 Équations de l'écoulement soluto-capillaire	25
III.3 Histoire de l'écoulement de l'effet de Marangoni	26
III.4 Dépôt d'une goutte de tensioactif sur une interface entre deux fluides	27
III.4.1 Étalement d'une goutte de tensioactif sur une couche mince de liquide	27
a) Caractérisation de l'étalement d'une goutte sur couche mince	27
b) Instabilités des étalements	29
III.5 Couche liquide épaisse : Effet Marangoni entretenu	31
III.5.1 Écoulement de Marangoni thermo-capillaire	31
III.5.2 L'Écoulement de Marangoni soluto-capillaire	33

IV	Auto-propulsion par effet Marangoni	43
IV.1	Propulsion d'insectes à la surface de l'eau	43
IV.2	Gouttes et billes liquides	45
IV.2.1	Les billes liquides	45
IV.2.2	Les gouttes	45
IV.3	Les bateaux de camphre	48
IV.4	Modélisation de la propulsion des bateaux de Marangoni	51
IV.4.1	Modélisation de la propulsion des bateaux de camphre	51
IV.4.2	Modélisation de la propulsion avec l'écoulement de Marangoni	54
IV.5	Les bateaux de Marangoni soluto-capillaires	57
V	Problématique	61
II	Cahier d'illustrations	63
III	Génération de vorticité à l'interface	71
VI	Techniques expérimentales	73
VI.1	Visualisation de l'écoulement de surface	73
VI.1.1	Génération de l'écoulement de Marangoni et visualisation	73
VI.1.2	Traitement d'image et caractérisation de l'écoulement de Marangoni	74
VI.2	Schlieren	75
VI.3	Caractérisation de l'écoulement en volume par vélocimétrie	78
VI.3.1	Méthode générale	78
VI.3.2	Dispositif de Laser-Scanning PIV	78
VII	étude expérimentale de la génération de vorticité	81
VII.1	Génération de la vorticité à la surface	81
VII.2	Observation de l'écoulement en volume	85
VII.2.1	Dynamique de l'écoulement	86
VII.3	Mesure de déformation de l'interface	91
VII.3.1	Déformation de la surface	91
VII.3.2	Influence de l'épaisseur de la couche d'eau	92
VIII	Mécanisme de génération de vorticité	95
VIII.1	Modélisation de la croissance du tourbillon	95
VIII.2	Nature de l'interface eau/air	97
VIII.2.1	Enroulement de couches limites	97
VIII.2.2	Le ridge de Reynolds et contamination de la surface	99
VIII.2.3	Reconnexion de la vorticité	100
VIII.3	L'origine des tourbillons de la surface	103
VIII.3.1	Instabilité de Crow	103
VIII.3.2	Instabilité elliptique ou de Widnall	104
VIII.3.3	Vortex en effet de sol	106
VIII.4	Un mot sur l'instabilité divergente	107
VIII.5	Conclusion partielle	109

IV	Auto-propulsion des bateaux de Marangoni	III
IX	Propulsion des bateaux de Marangoni	II3
IX.1	Méthodes expérimentales	II4
IX.1.1	Dispositif expérimental	II4
a)	La cuve fleurie	II4
b)	Le bateau	II4
c)	Détection et suivi du bateau	II5
d)	Vélocimétrie par images de particules (PIV)	II6
IX.2	Observations expérimentales	II7
IX.2.1	Trajectoire et vitesse du bateau	II7
IX.2.2	Effets physico-chimiques sur la propulsion des bateaux de Marangoni	II9
IX.3	Modélisation de la propulsion des bateaux de Marangoni	123
IX.3.1	Bilan des forces	123
a)	La force de frottement	123
b)	La force de propulsion	126
IX.3.2	Résolution de l'équation	127
a)	Équation stationnaire	127
b)	Résolution de l'équation temporelle	129
IX.4	Discussion sur les résultats	133
IX.4.1	Sillage du bateau	133
IX.4.2	Mesure de l'écoulement autour du bateau	136
a)	Écoulement de Marangoni autour du bateau immobile	136
b)	Régime de transport des tensioactifs	138
IX.5	Conclusion partielle	138
X	Conclusion générale et perspectives	141
XI	Activités annexes réalisées pendant la thèse	143
	Bibliographie	151

Introduction

La tension interfaciale est une force qui intervient dans de nombreux phénomènes dans la nature. Elle permet à des insectes de se tenir sur l'eau sans couler et aux gouttes d'eau d'adopter des formes sphériques parfaites. Nous utilisons cette force tous les jours, souvent sans nous en apercevoir, car elle apparaît à l'interface entre deux fluides comme l'eau et l'air ou l'eau et l'huile lorsqu'ils sont en contact. La maîtrise de cette force permet de manipuler les fluides en contact, de créer du mélange ou de stabiliser des systèmes liquides. Pour diminuer la tension de surface nous pouvons chauffer le liquide, c'est souvent ce qui est réalisé dans des processus industriels pour faciliter la galvanisation d'un métal. Modifier la composition chimique du liquide en ajoutant des molécules tensioactives permet aussi de modifier sa tension de surface. C'est ce qui est fait dans l'industrie agroalimentaire pour créer de nouvelles textures et de les rendre stables dans le temps comme pour les mousses au chocolat que nous pouvons trouver au supermarché. En somme l'utilisation des tensioactifs intervient dans de très nombreux domaines aux applications diverses.

Le dépôt d'une goutte de tensioactif sur de l'eau crée une différence de tension superficielle le long de l'interface entre l'eau et l'air. Cette différence de tension superficielle génère une contrainte sur les fluides de part et d'autre de l'interface et les met en mouvement. L'écoulement ainsi généré s'étend radialement depuis la source de tensioactif où la tension interfaciale est la plus basse vers une région de tension interfaciale plus grande. Cet écoulement est connu sous le nom d'écoulement de Marangoni. Il est nommé d'après Carlo Marangoni, le physicien qui a étudié ce phénomène en 1865.

La thèse que nous introduisons s'intéresse à deux aspects liés à l'effet Marangoni. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la génération de vorticités à la frontière de l'écoulement de Marangoni solutocapillaire sur une couche d'eau. Puis, dans un second temps nous étudierons la propulsion de petits objets par l'effet Marangoni.

Nous présentons notre étude en trois parties. La première est une partie introductive qui présente les concepts généraux autour de la tension de surface d'un liquide et l'effet Marangoni. Dans le premier chapitre, nous donnons l'origine de la tension de surface d'un point de vue mécanique et thermodynamique illustré par des expériences. Dans le deuxième chapitre nous montrerons thermodynamiquement les effets sur la surface du changement de composition chimique d'un liquide par ajout de tensioactifs. Le troisième chapitre constitue un état de l'art sur l'effet Marangoni. Nous y présentons les travaux menés sur l'étalement d'une goutte de solution tensioactive sur une couche mince liquide. Nous verrons que l'étalement d'une goutte de tensioactif présente des dynamiques variées et peut donner lieu à des instabilités spectaculaires. Ensuite nous nous intéresserons à l'écoulement de Marangoni généré sur une couche épaisse de liquide. L'effet est entretenu soit par une source de chaleur constante soit par l'injection d'une solution de tensioactif à débit constant. Il en résulte un écoulement radial et axisymétrique. Dans ce cas des instabilités peuvent survenir qui semblent dépendre principalement de l'intensité de la source de l'écoulement. Enfin, dans le dernier chapitre de cette partie introductive, nous constituons l'état de l'art des systèmes auto-propulsés par effet Marangoni.

Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à l'écoulement généré par l'effet Marangoni. Pour commencer, nous présentons les trois techniques expérimentales que nous avons mis en place pour étudier la génération de vorticités à la frontière de l'écoulement de Marangoni. La première technique consiste à injecter une émulsion

composée d'huile et de tensioactifs. L'accumulation des gouttelettes d'huile à la surface de l'eau nous permet de visualiser l'écoulement. Pour sonder l'écoulement dans la couche d'eau, nous avons mis en place une méthode de vélocimétrie la laser scanning-particle image velocimetry qui permet de mesurer deux composantes du champ de vitesse de l'écoulement en trois dimensions. La troisième technique nous permet de mesurer finement la déformation de l'interface eau-air à l'aide d'un système de Schlieren optique. Les observations expérimentales obtenues grâce à ces techniques sont présentées dans le chapitre suivant et seront analysées à la lumière de la littérature dans le dernier chapitre de cette partie.

Dans la troisième partie, nous présentons l'étude de la propulsion des bateaux de Marangoni. Premièrement nous présentons le dispositif expérimental qui nous permet d'étudier la propulsion des bateaux de Marangoni, ainsi que notre protocole de traitement d'image avec python pour le suivi du bateau. Dans le deuxième chapitre nous détaillerons les observations expérimentales que nous avons obtenues. En particulier, nous nous intéressons aux effets de la concentration et de la solubilité des tensioactifs sur la vitesse du bateau. Nous analyserons ces résultats avec un modèle couplant hydrodynamique et thermodynamique hors d'équilibre qui nous permet d'obtenir une relation entre la vitesse initiale du bateau et les propriétés des tensioactifs. La comparaison entre nos données et le modèle nous permet de mesurer des paramètres thermodynamiques des isothermes d'adsorption des tensioactifs aux interfaces.

Nous vous souhaitons une agréable lecture!

Première partie

Interface et tension interfaciale

Chapitre I

Tension de surface

Dans ce chapitre, nous introduisons les concepts qui seront nécessaires à la compréhension du sujet de cette thèse. Nous y développerons quelques aspects relatifs à la tension de surface. Nous définirons le concept de tension de surface d'un point de vue mécanique puis thermodynamique tout en l'illustrant par des expériences.

I.1 Manifestation de la tension de surface

Dans la nature et dans notre vie quotidienne, les liquides comme l'eau peuvent adopter différentes formes. En effet, l'eau contenue dans un verre épouse la forme du récipient tandis que sa surface reste plane. Mais si le verre est renversé le liquide se fragmente en plusieurs gouttes de tailles très diverses. Les plus grosses s'aplatissent sur le sol, écrasées par la gravité. Les plus petites ($d = 1$ ou 2 mm) adoptent une forme sphérique presque parfaite comme l'illustre la photo I.1(a) où nous pouvons voir des gouttes de rosée sur la feuille d'une plante. De même les bulles de savon sont capables d'adopter des formes géométriques comme l'illustre la photo I.1(b).

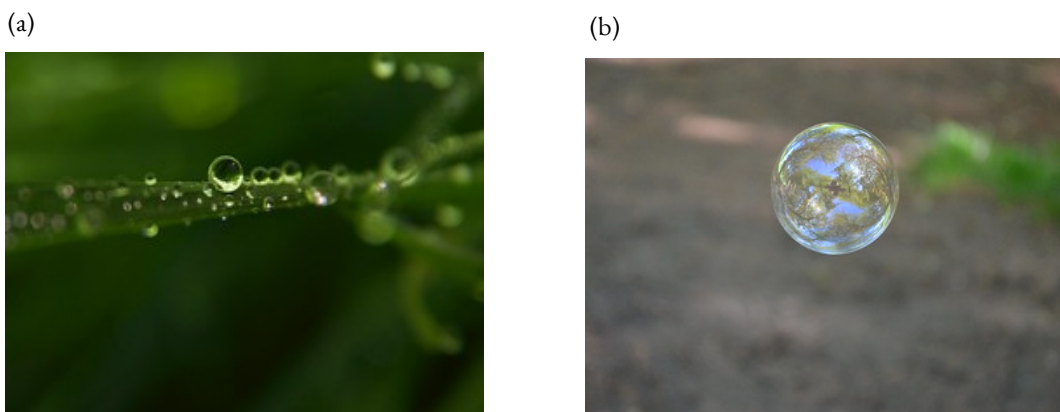


Fig. I.1 (a) Des gouttes de rosée sur une feuille. *credit photo : Maxime Pincet <https://flic.kr/p/pViaZk>*. (b) Une bulle de savon parfaitement sphérique suspendue dans l'air. *Crédits photo : Adrian Scott*.

Ces formes géométriques s'expliquent par l'apparition d'une force tangente à la surface de la goutte : **la tension de surface** ou **tension interfaciale** que nous noterons γ . Maintenir une forme sphérique coûte de l'énergie au système, hors l'énergie nécessaire à la conservation de la forme sphérique est d'autant plus faible que la surface en contact avec l'air est petite. La sphère est la forme géométrique qui possède la plus petite surface pour un volume donné. Lorsque la goutte devient trop volumineuse elle s'écrase sous

son propre poids et perd sa forme ronde. La tension de surface est la force responsable pour de nombreux phénomènes dont l'étude a débuté au XIX^e siècle avec Pierre Simon de Laplace (1749-1827) et Thomas Young (1773-1829). Ce sont les premiers à avoir mis en évidence une « force d'attraction imperceptible » entre solide-liquide et liquide-liquide : l'interaction capillaire.

1.2 Origine physique de la tension de surface

Un liquide est composé de molécules qui sont proches les unes des autres : c'est ce que nous appelons un **état condensé**. Ces molécules tendent à s'attirer entre elles, grâce aux interactions électrostatiques de Van der Waals et grâce aux liaisons hydrogènes. Une molécule est attirée par ses voisines avec la même intensité dans toutes les directions de l'espace, mais si cette molécule est à la surface du liquide, elle perd la moitié de ses interactions comme l'illustre le schéma I.2. Dans ce cas, les molécules sont dans un état énergétique défavorable.

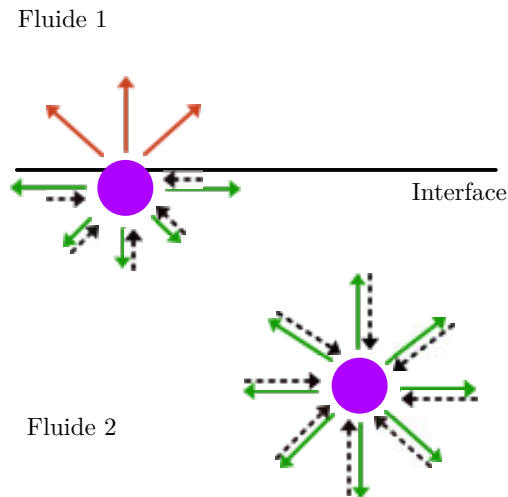


Fig. I.2 Les molécules situées à la surface perdent approximativement la moitié de leurs interactions attractives. Les flèches vertes représentent les interactions attractives entre les molécules de même nature, en pointillés sont représentées les interactions répulsives. En rouge les interactions attractives perdues.

Pour expliquer l'existence d'une force à l'interface entre deux fluides comme l'eau et l'air, nous pouvons reprendre l'explication de Berry [1]. La pression à travers une surface dans un liquide se décompose en deux contributions. La première est la pression cinétique $p_k = \rho k_B T$ où ρ est la masse volumique des molécules en un point donné de l'espace, k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. La pression cinétique résulte des transferts de quantité de mouvement des molécules par collisions, elle est positive. La seconde contribution est la pression des forces statiques p_f , qui vient des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes entre molécules voisines. Elle est le plus souvent négative car ces forces sont attractives tant que les molécules ne sont pas trop proches les unes des autres, auquel cas elles se repoussent. La pression totale est la somme des deux contributions. Au sein d'un liquide à l'équilibre, loin de l'interface, la pression est isotrope par symétrie de l'environnement. Dans un gaz, nous considérons que seule la pression cinétique intervient. En effet, les molécules sont statistiquement trop éloignées les unes des autres pour que p_f ait une contribution significative. Dans un gaz la pression est donc isotrope. En revanche, dans le liquide proche de l'interface, la situation change. Prenons un volume mésoscopique cubique à l'équilibre comme illustré sur la figure I.3.

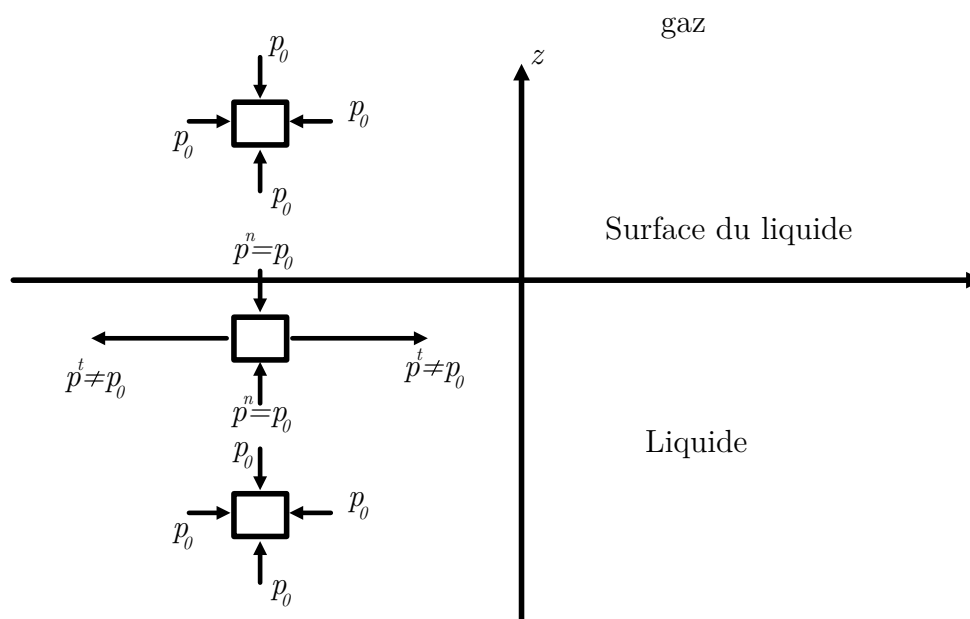


Fig. I.3 Au voisinage de l'interface, la pression n'est pas la même sur toutes les faces du cube. Source [1]

Par souci de simplicité, nous supposons que nous sommes hors champ de gravité. La pression sur chaque face du cube compense la pression sur la face opposée parallèle. La pression cinétique est la même partout comme l'illustre la figure I.4(a). Néanmoins, la pression des forces statiques est beaucoup plus importante sur les faces latérales. En effet, les forces de Van der Waals sont plus fortes suivant les directions latérales, car les molécules contenues dans le cube ont plus de voisines sur le côté que verticalement, car les molécules dans le gaz sont beaucoup plus espacées. La pression latérale totale p^t devient négative comme illustré sur la figure I.4(b). Par conséquent, nous pouvons définir la tension de surface comme la dépression totale à l'interface, qui se traduit mathématiquement par :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} (p_0 - p^t(z)) dz.$$

I.3 La force capillaire d'un point de vue mécanique

I.3.1 Définition de la tension de surface

La tension superficielle est la quantité fondamentale à prendre en compte lorsque nous étudions des surfaces liquides. Elle se manifeste à l'échelle macroscopique par des effets spectaculaires. Pour la définir, considérons une surface d'aire \mathcal{A} que nous souhaitons augmenter d'une section infinitésimale $d\mathcal{A}$. Pour augmenter la surface de $d\mathcal{A}$ il faut fournir un travail dW proportionnel au nombre de molécules à amener du volume à la surface du liquide. dW est donc proportionnel à $d\mathcal{A}$.

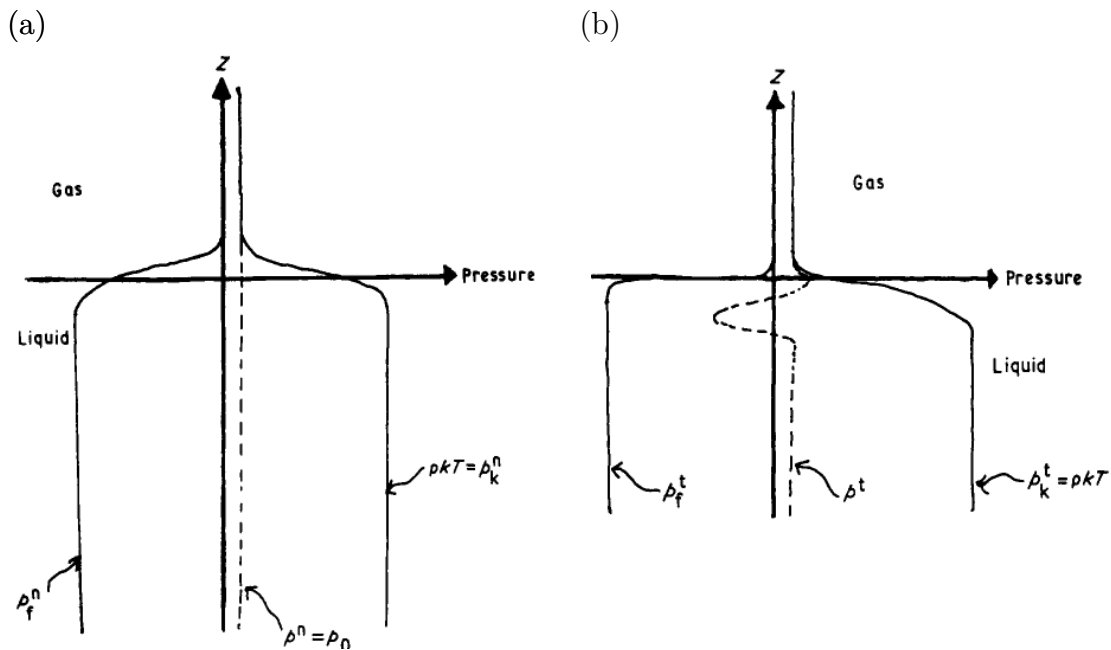


Fig. I.4 (a) Contribution de la pression normale à la surface. Elle est très petite dans le gaz, car il est peu dense et grande dans le liquide plus dense. La pression p^n sur les faces normales à l'interface reste constante et égale à p_0 . (b) En revanche la contribution parallèle à l'interface p^t devient négative à l'interface. Source [1]

Définition - Tension de surface :

Par définition de γ on a :

$$\delta W = \gamma d\mathcal{A}.$$

γ correspond au travail à fournir pour augmenter la surface d'une unité. La tension superficielle est de la dimension d'une énergie par unité de surface ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$).

Pour illustrer cette définition, nous pouvons faire une expérience très simple. Nous formons un film de savon sur un cadre en forme de « U » maintenu horizontalement avec une tige transversale mobile (voir schéma I.5). Pour augmenter la surface du film en déplaçant légèrement la tige il faut fournir un travail dW . Ce travail est proportionnel à l'augmentation de la surface $d\mathcal{A} = l \cdot dx$.

Il faut remarquer que γ est également de la dimension d'une raideur ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$). Donc la tension de surface peut être également considérée comme une force par unité de longueur. Nous en déduisons que la force exercée par la tension de surface sur le barreau s'écrit comme :

$$\|\vec{dF}\| = 2\gamma \|\vec{dl}\|.$$

Le facteur « 2 » vient du fait que sur un film liquide mince il y a deux interfaces liquide-air, de part et d'autre du film de savon. Les deux formes de cette loi sont équivalentes si le processus est réversible (eq. (I.1)). Par conséquent la force est dirigée vers la gauche, c'est à dire vers le film de savon, d'où le signe de négatif (voir figure I.5).

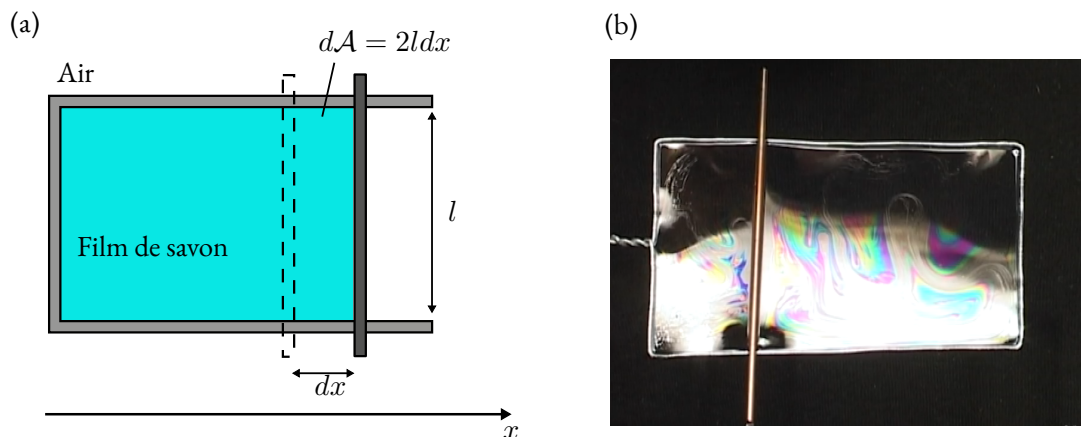


Fig. I.5 (a) - Schéma du dispositif expérimental. (b) - Expérience de démonstration réalisée par Jean-Marie Blondeau à l'Université de Lille <https://youtu.be/DZOB5GVAXJg>.

$$F = -\frac{dW}{dx} = -2\gamma l. \quad (\text{I.1})$$

I.3.2 Expériences avec la tension de surface

Une autre expérience qui permet d'illustrer la force de tension de surface consiste à créer un film de savon dans un anneau (voir figure I.6). Initialement, la ficelle piégée dans le film de savon est détendue puisque le film de savon exerce la même force de tension de part et d'autre de la ficelle. Lorsque le film de savon contenu à l'intérieur de la ficelle est percé, la ficelle se tend instantanément tirée par le film de savon environnant. La ficelle « définit » une interface entre le film de savon et l'air qui a pris la place du film percé.

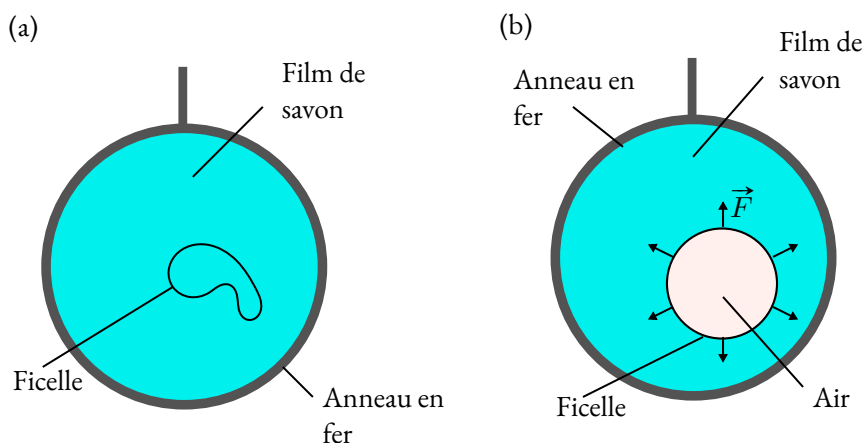


Fig. I.6 Schéma d'une ficelle souple piégée dans un film de savon. (a) la tension de surface est la même partout dans le film de savon donc aucune force ne déforme la ficelle. (b) Lorsque l'expérimentateur perce le film de savon, la tension de surface du film tend la ficelle.

Ce que nous retenons :

La tension de surface trouve son origine au niveau moléculaire mais se traduit par des effets macroscopiques visibles à l'œil nu. Nous pouvons définir la tension superficielle γ comme l'énergie (ou le travail) à fournir pour augmenter la surface d'une unité. Dans le chapitre qui suit, nous essaierons d'apporter une définition thermodynamique de la tension superficielle.

1.4 Origine thermodynamique de la tension de surface

Pour définir la tension de surface d'un point de vue thermodynamique, nous considérons un système composé de deux fluides (α et β), séparés par une interface plane σ . Par exemple, (α) peut être une phase aqueuse et (β) une phase gazeuse, les deux étant séparés par la surface de l'eau σ . Ici nous considérons le cas idéal défini par Gibbs où l'interface est infiniment fine [2]. Par conséquent, le volume total du système est la somme de $V = V^\alpha + V^\beta$ avec $V^\sigma = 0$.

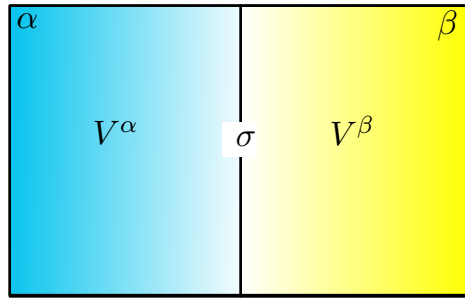


Fig. I.7 Schéma du système dans le contexte d'une interface idéale au sens de Gibbs.

Dans ce contexte nous pouvons écrire la variation infinitésimale de l'énergie interne du système en fonction des quantités extensives, comme l'entropie S , le volume V , le nombre de molécules N_i (où i est la i^{e} substance chimique), l'aire A de l'interface séparant les deux fluides, ainsi qu'une grandeur intensive : la température T du système.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + dW. \quad (\text{I.2})$$

dW correspond au travail sans l'expansion du volume qui est compris par le terme de pression PdV , donc dW correspond à la variation du travail à fournir lorsque la surface change de dA : i.e γdA . La variation de l'énergie interne avec l'entropie est comprise dans le terme : TdS . Le potentiel chimique de chaque composante dans les deux phases est noté μ_i , $\mu_i dN_i$ est la variation de l'énergie interne par rapport à la composition en substances chimique du système étudié.

À partir de l'équation (I.2) nous pouvons expliciter l'énergie interne dans chaque phase. Dans les volumes α et β il faut prendre en compte la variation d'entropie TdS , la composition du système $\mu_i dN_i$ ainsi que le travail d'expansion PdV . À l'interface σ , le travail lié à l'expansion s'évanouit car nous considérons une interface plane infiniment fine ($V^\sigma = 0$). Par contre, il nous faut considérer le travail qu'il faut fournir pour amener des molécules à l'interface γdA :

$$\begin{cases} dU^{\alpha, \beta} = TdS^{\alpha, \beta} + \sum_i \mu_i^{\alpha, \beta} dN_i^{\alpha, \beta} - P^{\alpha, \beta} dV^{\alpha, \beta}; \\ dU^\sigma = TdS^\sigma + \sum_i \mu_i^\sigma dN_i^\sigma + \gamma dA. \end{cases} \quad (\text{I.3})$$

L'énergie interne totale est la somme des énergies internes de chaque volume du système et de l'interface :

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\sigma.$$

Cette équation se simplifie aisément car $dV = dV^\alpha + dV^\beta \Rightarrow dV^\alpha = dV - dV^\beta$. Cela donne :

$$\begin{aligned} dU = & TdS - P^\alpha dV - (P^\beta - P^\alpha) dV^\beta \\ & + \sum_i \mu_i^\alpha dN_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dN_i^\beta \\ & + \sum_i \mu_i^\sigma dN_i^\sigma + \gamma d\mathcal{A}. \end{aligned}$$

L'énergie libre F est une fonction d'état extensive dont la variation permet d'obtenir le travail utile susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé à température constante T .

Définition - Énergie libre ou énergie de Helmholtz :

La variation infinitésimale de l'énergie libre de Helmholtz d'un système s'écrit :

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + dW. \quad (\text{I.4})$$

De la même manière que pour l'énergie interne U nous pouvons écrire la variation de l'énergie libre dF (équation (I.4)) comme la somme des trois composantes du système :

$$\begin{aligned} dF = & dF^\alpha + dF^\beta + dF^\sigma \\ = & -SdT - P^\alpha dV - (P^\beta - P^\alpha) dV^\beta \\ & + \sum_i \mu_i^\alpha dN_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dN_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dN_i^\sigma + \gamma d\mathcal{A}. \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

À volume, température ainsi que composition du système constants, nous en déduisons que la variation de l'énergie libre par rapport à l'aire de l'interface donne γ la tension superficielle.

Définition - Tension de surface et énergie libre (Helmholtz) :

La tension de surface est la dérivée de l'énergie libre par rapport à l'aire du système à température, volume et quantité de matière constante.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right|_{T, V, V^\beta, N_i^{\alpha, \beta}} = \gamma.$$

I.4.1 Le cas des interfaces courbes

Dans un système à l'équilibre, l'équation (I.5) peut être grandement simplifiée car les potentiels chimiques dans les trois phases sont égaux. En supposant que le système est fermé et qu'il n'y a pas d'échange

de quantité de matière avec l'extérieur ($dN_i = 0$), le nombre de molécules dans les trois phases n'est plus indépendant car la somme $N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^\sigma$ est constante. Ne pouvant faire varier que deux composantes sur les trois, nous choisissons de déterminer le nombre de molécules à l'interface à partir du nombre de molécule dans le volume de chaque phase : $dN_i^\sigma = -dN_i^\alpha - dN_i^\beta$. Ceci nous permet de simplifier l'équation comme suit :

$$dF = - (P^\alpha - P^\beta) dV^\beta + \gamma dA + \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\sigma) dN_i^\alpha + \sum_i (\mu_i^\beta - \mu_i^\sigma) dN_i^\beta.$$

À l'équilibre, c'est à dire, à volume, température, et nombre de molécules constants. L'énergie libre est minimisée. Au minimum de l'énergie libre, sa dérivé par rapport à toutes les variables indépendantes doit être égale à 0, soit :

$$\frac{dF}{dN_i^\alpha} = \mu_i^\alpha - \mu_i^\sigma = 0, \text{ et } \frac{dF}{dN_i^\beta} = \mu_i^\beta - \mu_i^\sigma = 0.$$

Nous en déduisons que les potentiels chimiques sont tous égaux entre eux : $\mu_i^\alpha = \mu_i^\sigma = \mu_i^\beta$. *In fine*, nous obtenons cette dernière équation qui nous permet de définir la tension superficielle par la thermodynamique.

$$dF = - (P^\beta - P^\alpha) dV^\beta + \gamma dA.$$

Dans ce cas, nous pouvons redémontrer l'équation de Young-Laplace à partir d'une équation de géométrie différentielle :

$$\frac{\partial V}{\partial A} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1} [3]. \quad (\text{I.6})$$

Avec R_1 , et R_2 les rayons de courbure de l'interface. À l'équilibre si l'on a $dF/dA = 0$ alors :

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dA} &= \frac{\partial F}{\partial A} + \frac{\partial F}{\partial V^\beta} \cdot \frac{\partial V^\beta}{\partial A} = 0 \\ \Leftrightarrow \frac{dF}{dA} &= \gamma - (P^\beta - P^\alpha) \cdot \frac{\partial V^\beta}{\partial A} = 0. \end{aligned}$$

En utilisant l'équation (I.6) et en posant $\Delta P = (P^\beta - P^\alpha)$ nous en déduisons l'équation d'Young Laplace $\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ [3, 4, 5].

1.4.2 Énergie de Gibbs et définition de la tension de surface

La tension de surface nous dit comment l'énergie libre du système varie avec la surface \mathcal{A} , lorsque la température T , le volume total V , ainsi que V^β et le nombre de molécules N_i sont constants. T , V , et N_i sont facilement contrôlables expérimentalement, en revanche le volume de la phase gazeuse β peut être compliqué à conserver constant. \mathcal{A} et V^β sont liés et si le volume d'un corps change alors sa surface aussi, par conséquent $dF/dA \neq 0$. Nous pouvons définir la tension de surface aussi grâce à l'énergie de Gibbs. L'énergie de Gibbs est généralement plus utilisée que l'énergie libre car ses variables T, P sont constantes dans la plupart de ses applications. La variation de l'énergie de Gibbs est donnée par la relation suivante :

$$G = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA$$

Nous observons que le travail à fournir pour changer la tension de surface est aussi présent ($\gamma d\mathcal{A}$). Dans le cas où l'interface est plane, nous avons les pressions de part et d'autre de l'interface qui sont égales : $P = P^\alpha = P^\beta$.

Définition - Tension superficielle et énergie de Gibbs :

Nous obtenons alors une définition analogue de la tension superficielle valable à T, P et N_i constants :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}} \right|_{T, P, N_i} = \gamma.$$

I.4.3 Ordres de grandeurs

Pour évaluer l'intensité de la tension superficielle, nous considérons qu'elle est de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison ϵ divisée par la surface de la section transversale de la molécule que nous notons a^2 (a est de l'ordre du nanomètre). Au voisinage de la surface comme la molécule perd environ la moitié des interactions avec les molécules de même nature, l'énergie de liaison est deux fois plus petite : $\epsilon/2$. Dans ce cas, l'excès d'énergie libre par unité de surface est de l'ordre de $\epsilon/2a^2$.

Pour des huiles, les forces d'interaction sont du type de Van der Waals, alors $\epsilon \sim k_B T$ avec k_B la constante de Boltzmann. À une température ambiante de $T = 25^\circ \text{C}$, ϵ vaut typiquement $1/40 \text{ eV}$. Ce qui nous donne, en ordre de grandeur, une tension superficielle qui vaut $\gamma = 20 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Pour l'eau pure, l'énergie de liaison est plus grande ce qui donne une tension de surface de l'ordre de $\gamma = 73 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Ces ordres de grandeurs avec quelques autres exemples sont reportés sur la tableau ci-dessous :

Liquide	Hélium (4 K)	Éthanol	Glycérol	Eau	Eau/Huile	Mercure
$\gamma \text{ (mJ} \cdot \text{m}^{-2}\text{)}$	0.1	23	63	73	50	485

TABLE I.1 – Tabulation de la tension superficielle pour différents liquides. Source [5]

Ce que nous retenons :

La tension de surface peut être définie comme la variation de l'énergie libre (ou de Helmholtz) et de Gibbs par rapport à la surface \mathcal{A} dans des conditions de température, de volume et de nombre de molécules constants.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right|_{T, V, V^\beta, N_i^{\alpha, \beta}} \equiv \gamma; \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}} \right|_{T, P, N_i} \equiv \gamma.$$

À volume, température et nombre de molécules constants dans un système composé d'une phase aqueuse et gazeuse séparées par une interface, l'augmentation de la surface entraîne une augmentation de l'énergie libre. Mécaniquement, dW correspond au travail qu'il faut fournir pour augmenter l'aire de $d\mathcal{A}$. Par conséquent pour minimiser le coût de ce travail il faut minimiser la surface de contact entre les deux phases. C'est pourquoi les liquides, l'eau comme le savon, adoptent toujours la configuration qui leur permet de minimiser la surface. La sphère étant la configuration optimale.

Dans le chapitre suivant, nous montrerons que la tension de surface peut être modifiée grâce à des molécules : les tensioactifs ou surfactants. Nous verrons comment l'ajout de ces molécules influent sur la thermodynamique du système au voisinage de l'interface entre l'eau et l'air.

Chapitre II

Modifications de la tension de surface

II.1 Applications de la tension de surface

Nous avons vu qu'une force apparaît aux interfaces séparant deux fluides différents. Cette force tangente à l'interface joue un rôle prédominant dans la forme comme dans la stabilité de nombreux fluides et matériaux, mais aussi dans des applications pratiques de notre vie quotidienne. Par exemple la tension de surface joue un rôle primordial dans le lavage de nos vêtements où des fluides différents comme l'eau et l'huile sont souvent en contacts. C'est aussi une force stabilisante pour bon nombre de systèmes complexes multiphasiques comme les mousses et les bulles de savon [6]. La tension de surface confère à ces systèmes une stabilité les permettant de se maintenir sans éclater pendant plusieurs jours et de prendre des formes géométriques particulièrement spectaculaires, comme par exemple les bulles sur les figures II.1.

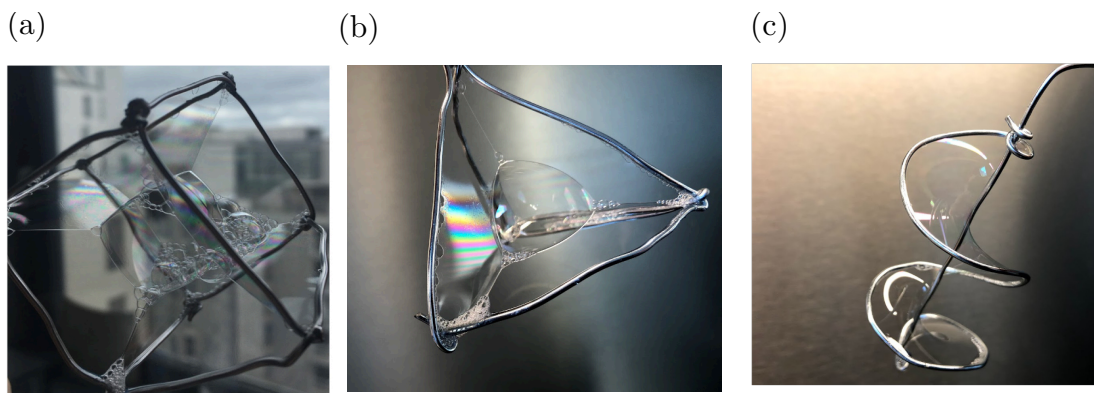


Fig. II.1 Photos de bulles (a) cubique (b) pyramidale. (c) film de savon en spirale.

D'un point de vue industriel, l'énergie de surface est aussi un paramètre de grande importance, en particulier dans les procédés d'élaboration et de mise en forme des matériaux métalliques. En effet, les forces de tension de surface affectent la capacité d'un matériau à mouiller la surface d'un solide, comme par exemple dans les procédés de galvanisation des aciers [7]. Si nous sommes en mesure de changer la tension de surface de façon contrôlée, nous sommes capables d'influencer et de manipuler les propriétés de stabilité, de mouillage et de mélange de nombreux matériaux.

C'est donc essentiel de comprendre et de pouvoir manipuler la tension de surface, car elle nous permet de moduler les propriétés de ces matériaux pendant leur fabrication ou après, pour leur maintien. Nous pouvons changer la tension de surface d'un fluide selon deux procédés : soit en changeant la température, soit en changeant sa composition. Par exemple, les liquides savonneux qui permettent de créer des bulles

parfois gigantesques sont faits en dissolvant des molécules tensioactives dans de l'eau. Nous allons voir comment la tension superficielle d'une solution dépend de la concentration du soluté en le démontrant via la thermodynamique.

II.2 Généralités sur les tensioactifs

Les **tensioactifs** sont des molécules **amphiphiles**. Elles possèdent une tête polaire hydrophile à laquelle est accrochée une chaîne carbonée hydrophobe. Le schéma de la figure II.2(a) illustre une molécule tensioactive. La tête hydrophile peut être ionique ou non-ionique. À l'interface eau-air, les têtes hydrophiles sont préférentiellement dans l'eau et les queues hydrophobes dans l'air. L'étude de l'adsorption de cette famille de molécules a fait l'objet de nombreuses publications. La revue de Chang et Franses publiée en 1994 [8] en fait une description détaillée.

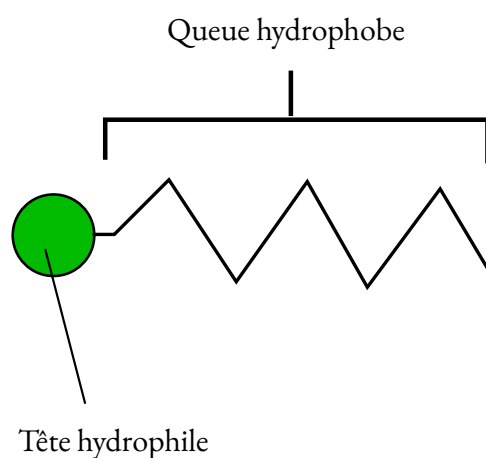


Fig. II.2 Représentation de la structure générale d'un tensioactif, montrant la tête hydrophile et la queue hydrophobe de la molécule.

En anglais ces molécules sont appelées « surfactant » qui est le diminutif pour « surface active agents », car le principal effet de l'adsorption de ces molécules à une interface est la diminution de la tension superficielle. Nous avons vu dans la section I.2 que la tension de surface résulte de l'absence d'une partie des interactions cohésives parmi les molécules du fluide proches de l'interface. Cela entraîne un excès d'énergie libre près de la surface. Les molécules tensioactives qui s'adsorbent à l'interface prennent la place des molécules d'eau et diminuent la surface effective qu'elles occupent à l'interface. Par conséquent, le surplus d'énergie libre diminue avec la tension de surface. Nous pouvons observer cet effet en mesurant la tension superficielle d'un liquide lorsque nous ajoutons des tensioactifs comme l'illustre la figure II.3 pour la famille des C_nTAB . [9]. Notons pour plus tard, que la tension de surface atteint un minimum à partir d'une certaine concentration. De plus, le minimum est atteint plus rapidement lorsque la chaîne carbonée s'allonge.

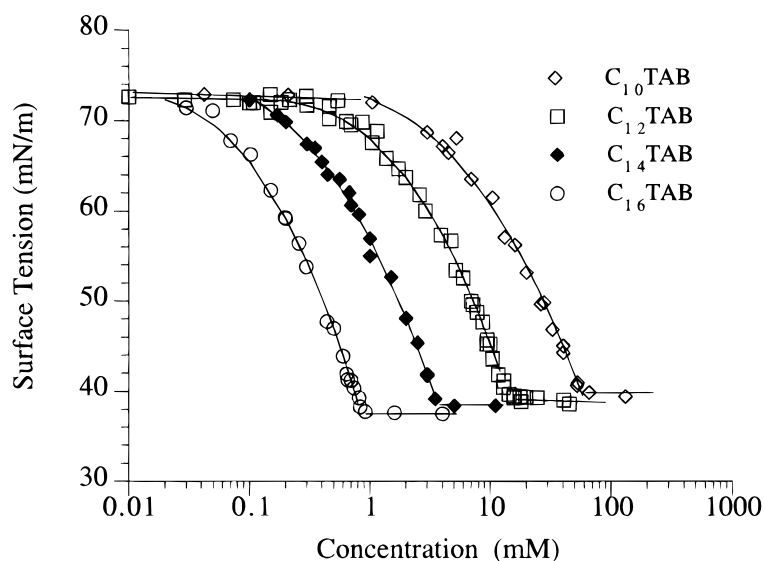


Fig. II.3 Nous observons une diminution de la tension superficielle lorsque la concentration en molécules tensioactives augmente. Lorsque la concentration dépasse un certain seuil, la tension de surface ne diminue plus. Ce seuil est la concentration micellaire critique [9].

II.2.1 Variation de la tension de surface avec la concentration

Dans cette section nous allons démontrer une relation qui permet de relier la variation de la tension de surface à la concentration en tensioactifs dans la solution :

Isotherme de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

où Γ est la concentration surfacique en tensioactif ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) autrement appelée **excès surfacique**. R est la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (K^{-1}), et c la concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) en espèce chimique dans le volume de la solution.

Pour démontrer cette relation, nous considérons un système à deux phases : une phase aqueuse (α) dans laquelle une espèce chimique est dissoute et une phase gazeuse (β) séparées par une interface (σ). Nous considérons que la quantité de matière totale de soluté dans le système est N , dissoute dans la phase aqueuse ou gazeuse, et de concentration c . Dans le cas où la concentration à l'interface est la même que dans le volume des deux phases, nous avons la relation suivante :

$$N = N^\alpha + N^\beta = c^\alpha V^\alpha + c^\beta V^\beta.$$

En pratique la répartition du soluté n'est pas homogène entre l'interface et le volume à cause de l'excès surfacique. Par conséquent, la quantité de matière totale se partage entre les trois phases :

$$N = c^\alpha V^\alpha + c^\beta V^\beta + N^\sigma.$$

L'excès surfacique est le rapport entre la quantité de matière de soluté à l'interface N^σ et l'aire de la surface de contact entre les deux fluides \mathcal{A} .

Définition - concentration surfacique :

$$\Gamma = \frac{N^\sigma}{\mathcal{A}}. \quad (\text{II.1})$$

N^σ est le nombre de molécules de la i ème composante proche à l'interface. L'excès surfacique représente la différence de quantité de matière entre l'interface et le volume par unité de surface.

Pour parvenir à l'isotherme de Gibbs, nous allons suivre le raisonnement expliqué dans le livre de Butt, Graf et Kappel [2]. Le raisonnement consiste à dériver l'équation de l'énergie interne U^σ à l'interface et de la comparer à la variation de l'énergie interne du système à deux phases c'est à dire l'équation (I.3). En utilisant l'expression de l'excès surfacique et en écrivant le potentiel chimique de l'espèce dissoute nous allons parvenir à l'équation de Gibbs. L'énergie interne pour les i substances présentes dans le système s'écrit :

$$U^\sigma = TS^\sigma + \sum_i \mu_i N_i + \gamma \mathcal{A}. \quad (\text{II.2})$$

La forme différentielle de l'équation (II.2) s'écrit :

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \sum_i \mu_i dN_i^\sigma + \sum_i N_i^\sigma d\mu_i + \gamma d\mathcal{A} + \mathcal{A}d\gamma. \quad (\text{II.3})$$

L'égalisation des équations (II.2) et (II.3) nous donne la relation suivante :

$$0 = S^\sigma dT + \sum_i N_i^\sigma d\mu_i + \mathcal{A}d\gamma.$$

À température constante, il en découle une relation entre la variation de la tension de surface et la variation du potentiel chimique μ_i , c'est l'isotherme de Gibbs :

$$\mathcal{A}d\gamma = \sum_i N_i^\sigma d\mu_i \Leftrightarrow d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (\text{II.4})$$

Prenons l'eau comme solvant (espèce numéro 1) et le tensioactif dissout dans l'eau (espèce numéro 2) alors l'équation (II.4) donne :

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (\text{II.5})$$

En définissant l'interface σ tel que la concentration surfacique du solvant Γ_1 soit nulle, l'équation (II.5) devient :

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2. \quad (\text{II.6})$$

Hors le potentiel chimique pour le soluté s'écrit :

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \left(\frac{a}{a_0} \right), \quad (\text{II.7})$$

μ_2 est le potentiel chimique du soluté dissout dans le solvant, μ_2^0 est le potentiel chimique standard du soluté pur dans son état le plus pur. a est l'activité chimique, c'est à dire la concentration en soluté dans la solution c . Et a_0 est l'activité chimique standard telle que $a_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Par conséquent, en

combinant l'équation (II.6) et (II.7), nous obtenons l'expression de l'isotherme de Gibbs telle qu'elle est présentée dans la plupart des écrits :

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

II.2.2 Concentration Micellaire Critique

Dans la section II.2, nous avons remarqué qu'à partir d'une certaine concentration de soluté, la tension de surface ne diminue plus (voir figure II.3). Lorsque c'est le cas, nous avons atteint une concentration critique que nous appelons la **Concentration Micellaire Critique** (CMC). À partir de cette concentration, l'interface entre l'eau et l'air est saturée par les monomères. Dans la solution les molécules s'agrègent spontanément et forment des **micelles**. Les micelles peuvent adopter des formes variées [10], mais de façon générale ce sont des structures telles que les chaînes d'hydrocarbures insolubles se retrouvent à l'intérieur de la capsule de façon à exposer à la solution aqueuse la tête de la molécule hydrophile (voir schéma II.4).

Définition - Concentration Micellaire Critique

la Concentration Micellaire Critique est définie comme la concentration à partir de laquelle les micelles se forment spontanément.

L'agrégation des molécules peut être décrite thermodynamiquement [10]. Considérons un état d'équilibre dans le volume de la solution de tensioactif. Dans cet état, les monomères s'agrègent et se dissocient spontanément (voir schéma II.4). L'agrégation des monomères est caractérisée par le taux d'association k_1 et le taux de dissociation d'un monomère dans un agrégat est noté k_N avec N le nombre d'agrégation. Le nombre N est ici le nombre d'agrégations. Par exemple pour un monomère $N = 1$, pour un dimère (c'est à dire un agrégat de deux monomères) $N = 2$, pour un trimère $N = 3$, etc.

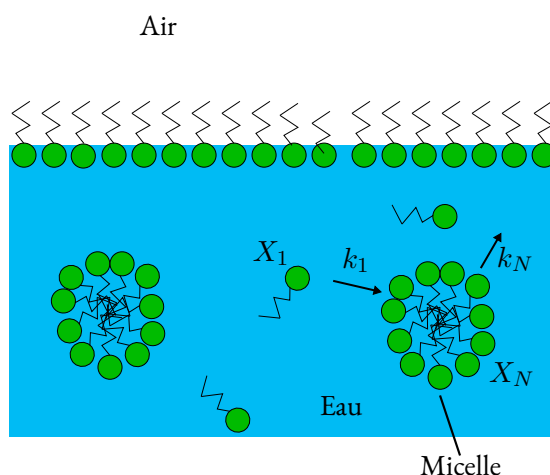


Fig. II.4 Schématisation de l'équilibre entre agrégation des monomères et leur dissociation.

$$k_1 = X_1^N \text{ et } k_N = \left(\frac{X_N}{N} \right)$$

Le rapport de ces taux donne la proportion de monomères et d'agrégats dans le système :

$$K = \frac{k_1}{k_N} = \frac{X_1^N}{\frac{X_N}{N}}. \quad (\text{II.8})$$

Comme les agrégats sont de même nature, à l'équilibre les potentiels chimiques de toutes les molécules dans les différents agrégats sont égaux. Ce qui revient à écrire que :

$$\mu_N = \mu_N^0 + \frac{RT}{N} \ln \left(\frac{X_N}{N} \right) = \text{constante}. \quad (\text{II.9})$$

μ_N est le potentiel chimique moyen d'une molécule dans un agrégat. μ_N^0 est le potentiel chimique moyen d'une molécule prise dans son état le plus pur dans un agrégat. X_N est l'activité chimique des molécules dans les agrégats c'est à dire une concentration ou une fraction molaire. L'équation (II.9) nous permet d'exprimer la fraction molaire de l'agrégat N dans le système :

$$X_N = N e^{\frac{(\mu_N - \mu_N^0)}{RT}} \quad \text{et pour } N = 1, X_1 = e^{\frac{(\mu_1 - \mu_1^0)}{RT}} \quad (\text{II.10})$$

En combinant les équations (II.8) et (II.10) nous pouvons réécrire l'équation (II.8) tel que :

$$K = e^{-\frac{N}{RT}(\mu_1^0 - \mu_N^0)} \quad (\text{II.11})$$

D'après l'équation (II.11), nous pouvons réécrire l'équation (II.10) tel que :

$$X_N = N X_1^N e^{\frac{N}{RT}(\mu_1^0 - \mu_N^0)} \quad (\text{II.12})$$

Remarquons que la somme des X_N par conservation de la masse doit être égale à la concentration totale en monomère dans le volume de la solution $c_{\text{tot}} = \sum_i X_i$. De plus, l'équation (II.12) montre que si μ_N^0 , X_N diminue, donc la probabilité de former de grands agrégats diminue. Par conséquent, nous pouvons en déduire la condition nécessaire à l'apparition des micelles : $\mu_N^0 < \mu_1^0$.

À très faible concentration de monomères X_1 tel que K soit petit devant 1, nous avons $X_1 > X_2 > X_3 > \dots > X_N$. Nous en déduisons qu'à faible concentration la plupart des molécules dans la solution sont sous la forme de monomères. Cependant, X_N ne peut excéder l'unité, lorsque X_1 s'approche de $\exp(-\mu_1^0 - \mu_N^0/RT)$, X_1 atteint un maximum (voir figure II.5). Ce stade correspond à une concentration critique que nous appelons la concentration micellaire critique (CMC). Par conséquent cette concentration critique s'écrit :

$$(X_1)_{\text{crit}} = CMC = e^{-\frac{(\mu_1^0 - \mu_N^0)}{RT}}.$$

La CMC est donc une mesure de l'énergie libre de la formation des agrégats ou des micelles. L'énergie libre dépend du tensioactif, notamment de la forme géométrique des agrégats qu'il forme. Plus le nombre d'agrégation augmente plus μ_N^0 diminue et donc la CMC aussi.

La géométrie des monomères est affectée par la longueur de la chaîne hydrocarboné, par exemple dans la famille des C_n TAB, plus n est grand plus la CMC diminue. À $n = 16$ la CMC est atteinte à $c = 0.8$ mM tandis que pour $n = 10$ la CMC vaut $c = 60$ mM environ (voir figure II.3)[9]. Nous reportons sur le tableau II.1 quelques mesures de la CMC issues de la littérature pour des tensioactifs que nous utilisons dans nos expériences .

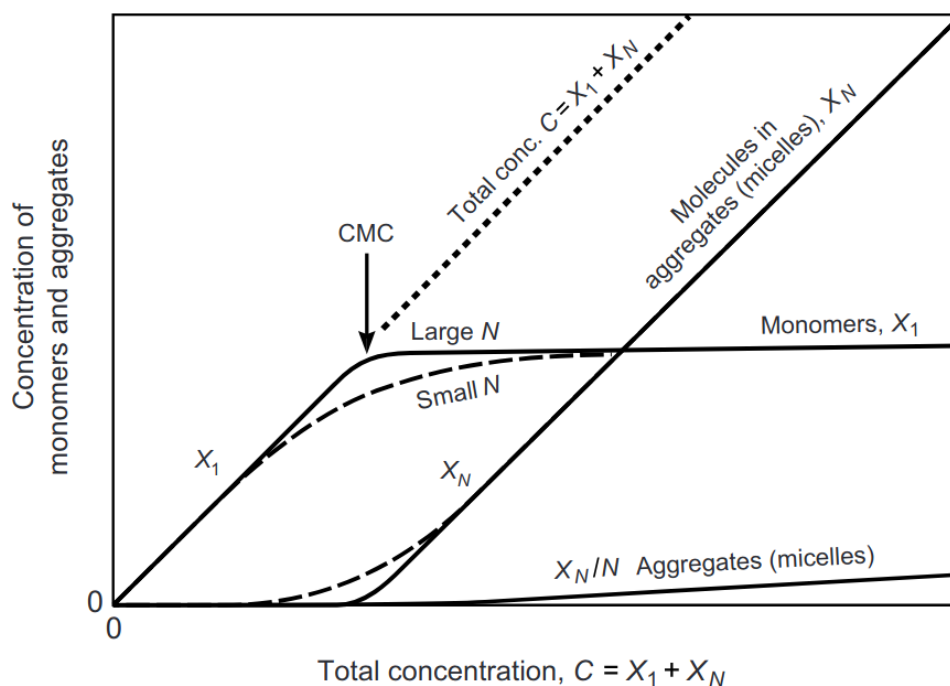


Fig. II.5 Concentration des monomères et des agrégats en fonction de la concentration totale. Lorsque X_1 atteint son maximum, la concentration en monomère ne peut plus augmenter et les agrégats se forment spontanément. Source [10]

Nom	Acronyme	CMC ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Decyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₀ TAB	62.5
Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₂ TAB	15.4
Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide	C ₁₄ TAB	3.6
Hexadecyl Trimethyl Ammonium Chloride	C ₁₉ TAC	1.3

TABLE II.I – CMC de différents tensioactifs. crédits source [10, 11].

II.3 Thermodynamique de l'adsorption de molécules tensioactives aux interfaces

II.3.1 Potentiel chimique et tension de surface aux interfaces

Nous avons vu que l'ajout d'espèces tensioactives sur un liquide permet de changer sa tension de surface jusqu'à un certain point, nous avons étudié cet aspect-là lorsque la solution est à l'équilibre thermodynamique. Nous essayons de décrire ici la variation de la tension de surface entre l'état du solvant pur et un solvant plus soluté de tensioactif. Pour ce faire nous suivons le raisonnement de Fainerman *et al* [12]. Nous allons essayer de décrire la variation des potentiels chimiques à l'interface entre la phase gazeuse et la phase aqueuse. En exprimant la dépendance du potentiel chimique avec la tension de surface nous pourrions déterminer la relation entre la composition chimique de la surface et la tension de surface. Nous verrons que le résultat est analogue à une pression osmotique. Nous considérons le potentiel chimique d'une substance à l'interface d'une couche de liquide que l'on notera μ_i^σ qui dépend de la température T , de la pression P et de la tension interfaciale γ :

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^{0,\sigma}(T, P, \gamma) + RT \ln(f_i^\sigma x_i^\sigma)$$

$\mu_i^{0,\sigma}(T, P, \gamma)$ est le potentiel chimique standard de la i ème substance chimique dissoute prise dans son état le plus pur. f_i^σ correspond au coefficient d'activité de la i ème substance présente à la surface. R est la constante des gaz parfaits et x_i^σ est sa fraction molaire à l'interface. Nous sommes à même de séparer la dépendance du potentiel chimique en température T et pression P de la tension de surface γ en utilisant l'énergie libre de Gibbs écrite à l'interface (équation (I.5)) nous pouvons en déduire une expression du potentiel chimique à pression et température constante :

$$\mu_i^\sigma = \left(\frac{\partial G_i^\sigma}{\partial N_i^\sigma} \right)_{T,P,N_{i \neq j}^\sigma} - \gamma \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial N_i^\sigma} \right)_{T,P,N_{i \neq j}^\sigma} \quad (\text{II.13})$$

G_i^σ est l'énergie de Gibbs à l'interface entre la phase gazeuse et aqueuse. La variation de cette quantité avec la quantité de matière des espèces permet de définir le potentiel chimique ($\partial G_i^\sigma / \partial N_i^\sigma$) à T , P , et $N_{i \neq j}^\sigma$ constants. Le deuxième terme, noté $\omega_i = (\partial \mathcal{A} / \partial N_i^\sigma)$ à T , P , et $N_{i \neq j}^\sigma$ constants, est l'inverse de l'excès surfacique Γ que nous avons introduit précédemment dans l'équation (II.1). Le produit $\gamma \omega_i$ est la variation de l'énergie surfacique par rapport à la quantité de matière à l'interface. D'après l'équation (II.13), nous réécrivons le potentiel chimique standard comme la somme d'un terme dépendant de la température et pression et un autre terme dépendant de la tension superficielle :

$$\mu_i^{0,\sigma}(T, P, \gamma) = \mu_i^0(T, P) - \gamma \omega_i.$$

Nous avons ainsi établi l'équation finale pour le potentiel chimique d'une substance i à la surface d'un liquide :

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^{0,\sigma}(T, P) + RT \ln(f_i^\sigma x_i^\sigma) - \gamma \omega_i.$$

L'équation d'état de la surface peut maintenant être obtenue en égalisant les potentiels chimiques entre la surface (σ) et le volume (α), ce qui donne l'équation suivante (à l'équilibre) :

$$\mu_i^{0,\sigma}(T, P) + RT \ln(f_i^\sigma x_i^\sigma) - \gamma \omega_i = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln(f_i^\alpha x_i^\alpha) \quad (\text{II.14})$$

Pour l'état standard, un traitement correct des coefficients d'activité dans les système à plusieurs composants est possible seulement si les valeurs des f_i sont associées à un état pur pour chaque substance.

• Dans le cas d'un solvant pur :

Nous résolvons cette équation dans un premier temps pour le cas d'un solvant seul qui sera noté $i = 0$. Dans ce cas, les coefficients d'activité (f_0) et les fractions molaires (x_0) sont tous égaux à 1 car il n'y a qu'une seule substance : le solvant pur. On notera dans ce cas que γ devient γ_0 la tension superficielle du solvant pur à l'état pur. Alors l'équation (II.14) se réduit à :

$$\mu_0^{0,\sigma} - \gamma_0 \omega_0 = \mu_0^{0,\alpha} \quad (\text{II.15})$$

La combinaison des équations (II.14) et (II.15) donne lieu à la distribution suivante pour le solvant :

$$\ln \frac{f_0^\sigma x_0^\sigma}{f_0^\alpha x_0^\alpha} = - \frac{(\gamma_0 - \gamma) \omega_0}{RT} \Leftrightarrow \gamma_0 - \gamma = 0. \quad (\text{II.16})$$

Cette équation est l'équation d'état de la surface. S'il n'y a pas de soluté la tension interfaciale reste inchangée.

• **Pour un soluté dilué dans le solvant à l'infini** ($x_i^\alpha \rightarrow 0$) :

Dans ce cas les équations subiront un traitement légèrement différent. Nous noterons les quantités diluées par un (0). Les deux états standards pour les potentiels liés sont notés pour les deux phases (α) et (σ). Gardons en mémoire les relations suivantes pour la suite des calculs :

$$\mu_{(0),i} = \mu_i^0 + RT \ln f_{(0),i}; \quad RT \ln \left(\frac{1}{f_i} \right) = \mu_i^* - \mu_{(0),i}.$$

En partant de l'équation (II.14) pour le cas dilué et en utilisant les écritures ci-dessus il vient :

$$\underbrace{\mu_i^{0,\sigma} + RT \ln (f_{(0),i}^\sigma)}_{\mu_{(0),i}^\sigma} + RT \ln (x_i^\sigma |_{x_i^\alpha \rightarrow 0}) - \gamma_0 \omega_i = \overbrace{\mu_{(0),i}^{0,\alpha} + RT \ln f_{(0),i}^\alpha}^{\mu_{(0),i}^\alpha} + RT \ln (x_{(0),i}^\alpha |_{x_i^\alpha \rightarrow 0})$$

$$\mu_{(0),i}^\sigma + RT \ln (x_i^\sigma |_{x_i^\alpha \rightarrow 0}) - \gamma_0 \omega_i = \mu_{(0),i}^\alpha + RT \ln (x_{(0),i}^\alpha |_{x_i^\alpha \rightarrow 0}) \quad (\text{II.17})$$

Notons $K_i = (x_i^\sigma / x_i^\alpha)_{x_i^\alpha \rightarrow 0}$, ce qui permet de simplifier grandement l'écriture de l'équation (II.17) :

$$RT \ln K_i = \mu_{(0),i}^\alpha - \mu_{(0),i}^\sigma + \gamma_0 \omega_i. \quad (\text{II.18})$$

Cette dernière équation définit l'enthalpie libre de désorption à dilution infinie des i substances. En combinant l'équation (II.18) avec (II.14), nous obtenons la relation pour la distribution des solutés :

$$\ln \frac{f_i^\sigma x_i^\sigma / f_{(0),i}^\sigma}{K_i f_i^\alpha x_i^\alpha / f_{(0),i}^\alpha} = - \frac{(\gamma_0 - \gamma) \omega_i}{RT}. \quad (\text{II.19})$$

Ce raisonnement montre que lors de l'ajout de molécules, γ doit devenir un solution de l'équation (II.19), par conséquent γ diffère de γ_0 et leur différence est notée : $\Pi = \gamma_0 - \gamma$. Nous en déduisons que la variation de γ génère une pression supplémentaire à la surface du liquide analogue à une **une pression osmotique**. Prenons deux compartiments séparés par une membrane, dans un compartiment se trouve un solvant pur exerçant une pression P sur la membrane et l'autre compartiment contient le même solvant plus un soluté exerçant sur la membrane une pression $P + \Pi$. Lorsque le système est à l'équilibre nous pouvons en déduire l'expression de la surpression Π :

$$\Pi = RT \ln (1 - c)$$

Les équations (II.16) et (II.19) permettent aussi d'établir la relation entre l'excès de surface des molécules, la concentration comme l'isotherme d'adsorption de Gibbs.

Introduisons le degré de couverture surfacique $\theta_i = \Gamma_i \omega_i$, dont la somme : $\sum_i \omega_i \Gamma_i = \sum_i \theta_i = 1$. Il faut remarquer, ici, que pour pouvoir définir la position d'une interface au sens de Gibbs, il est nécessaire de choisir des valeurs pour chaque aire surfacique molaire partielle de chaque substance composant le système. Dans le cas d'une seule espèce dissoute dans le solvant pour une surface idéale, les équations (II.16) et (II.19) conduisent à l'isotherme de Szyszkowski-Langmuir [13, 14]. Nous choisissons la position de l'interface idéale telle que Γ_∞ la concentration surfacique maximale correspond à $1/\omega_1$.

Isotherme de Langmuir :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma = \frac{RT}{\omega_1} \ln(1 + K_1 x_1^\alpha) = RT\Gamma_\infty \ln(1 + K_L c_1) \quad (\text{II.20})$$

avec

$$\Gamma_1 = \frac{1}{\omega_1} \frac{K_L c_1}{1 + K_L c_1} = \Gamma_\infty \frac{K_L c_1}{1 + K_L c_1} \quad (\text{II.21})$$

K_L est la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir c'est l'inverse d'une concentration ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Ce coefficient traduit l'efficacité de la substance à changer la tension de surface du liquide [8].

Si nous nous plaçons dans la situation où nous déposons une goutte de tensioactif à la surface d'une couche d'eau, la concentration varie sur la surface du liquide. Là où la goutte de tensioactif a été déposée, la concentration des molécules est grande comparée à une région éloignée du dépôt. Comme en changeant la concentration nous changeons aussi la tension de surface, la tension interfaciale varie le long de l'interface avec la concentration. Par conséquent, nous avons créé un gradient de pression entre le dépôt du tensioactif et le liquide environnant. Dans ce cas, les fluides de part et d'autre de la surface vont subir une contrainte qui résulte dans leur mise en mouvement : C'est l'effet Marangoni.

Ce que nous retenons :

Dans ce chapitre nous avons poursuivi la description thermodynamique du système à deux phases séparés par une interface lors de l'ajout de molécules tensioactives. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, qui ont la particularité de s'adsorber aux interfaces séparant deux fluides. Leur nom provient de leur capacité à modifier la tension de surface. Nous avons pu montrer que l'ajout de molécules tensioactives change la tension de surface du liquide. L'augmentation de la concentration en tensioactif diminue la tension de surface jusqu'à un minimum qui correspond à la concentration micellaire critique. Au-delà de cette concentration les molécules tensioactives s'agrègent et forment des micelles.

Nous avons montré à partir de la thermodynamique que la modification de la composition du système permet de modifier la tension de surface. L'ajout des molécules génère une contrainte sur l'interface qui prend la forme d'une surpression analogue à une pression osmotique.

Dans le chapitre suivant, nous allons voir que modifier la tension de surface permet de mettre en mouvement les fluides de part et d'autre de l'interface, c'est ce que nous appelons les écoulements de Marangoni.

Chapitre III

Effet Marangoni aux interfaces

III.1 Principe de l'effet Marangoni

III.1.1 description de l'écoulement de Marangoni

Le principe du système que nous étudions est assez simple à visualiser, il suffit de saupoudrer du poivre sur la surface d'une bassine d'eau comme l'illustre la figure III.1(a). Le poivre sert de traceur de l'écoulement. En déposant délicatement une goutte de liquide vaisselle, le poivre s'écarte jusqu'aux bords de la cuve (voir figure III.1(b)).

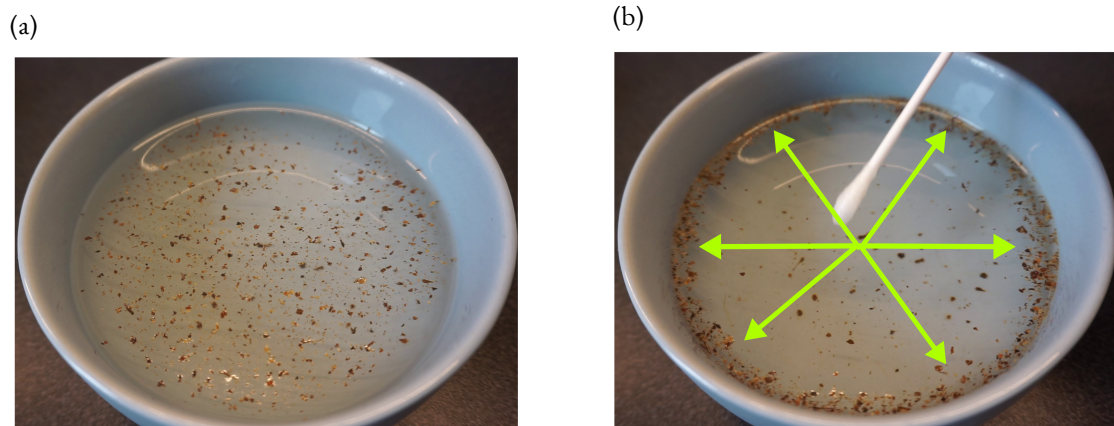


Fig. III.1 Lorsque le coton tige imbibé de PAIC citron touche la surface de l'eau, le poivre moulu est projeté jusqu'aux bords de la cuve.

Le liquide vaisselle contient de nombreux tensioactifs solubles et non solubles. Au point de dépôt, les tensioactifs diminuent la tension de surface, et créent une différence de tension de surface entre la source (le centre de la surface du bol d'eau) et le reste de la surface comme illustré sur le schéma III.2. Ce gradient de tension superficielle met en mouvement les deux fluides (ici l'eau et l'air) de part et d'autre de l'interface : c'est ce qu'on appelle **l'écoulement de Marangoni**. L'écoulement s'arrête une fois que la concentration en tensioactif à la surface s'est homogénéisée.

III.1.2 Description hydrodynamique de l'écoulement

Les écoulements que nous décrivons dans cette thèse ont lieu à la surface d'une couche d'eau d'épaisseur finie. Au départ de la source l'écoulement est radial et axysymétrique. Par symétrie de rotation, la

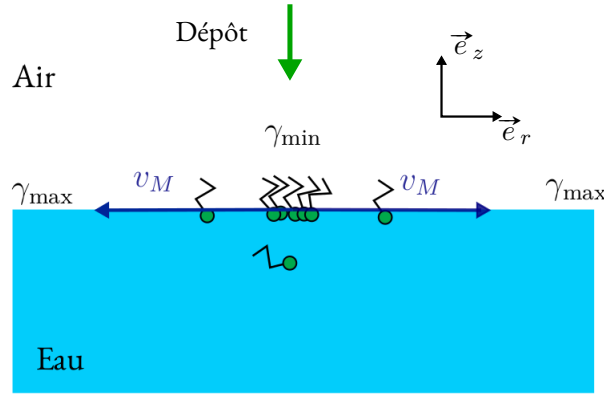


Fig. III.2 Dépôt de tensioactifs sur une surface propre et mise en mouvement des fluides autour de l'interface depuis la zone de faible tension superficielle vers la tension de surface maximale.

vitesse \vec{v} de l'écoulement varie suivant la direction verticale et radiale : $\vec{v}(r, z) = v_r \vec{e}_r + v_z \vec{e}_z$. Par conséquent, nous décrivons le système, à l'aide des coordonnées cylindriques (r, θ, z) . Les quantités qu'il faut prendre en compte pour décrire l'écoulement de Marangoni sont récapitulées dans le tableau III.1.

Grandeurs du système	Notations
Vitesse de l'écoulement	$\vec{v}(r, z) = v_r \vec{e}_r + v_z \vec{e}_z$
Champ de pression	$p(r, z)$
Concentration en volume	$c(r, z)$
Concentration surfacique	$\Gamma(r)$
Viscosité dynamique	η
Viscosité cinématique	ν
Masse volumique	ρ
Coefficient de diffusion	D
Température	T

TABLE III.1 – Grandeurs mises en jeu

Les équations de Navier-Stokes en géométrie cylindrique suivant \vec{e}_r et \vec{e}_z sont :

$$\begin{cases} \vec{e}_r : \frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right); \\ \vec{e}_z : \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} - \frac{v_z}{r^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right). \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Avec la conservation de la masse :

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0.$$

Nous considérons que la vitesse \vec{v} s'évanouit à l'infini : *i.e* lorsque $z \rightarrow \infty$. À l'interface ($z = 0$), la continuité de la contrainte tangentielle est assurée et impose une relation entre la vitesse et le gradient de tension superficielle de façon similaire à la contrainte qu'appliquerait une surface rigide en mouvement uniforme à la surface de l'eau. Cette relation est importante car c'est le moteur de l'écoulement de Marangoni :

$$\eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) = \frac{\partial \gamma}{\partial r}, \text{ en } z = 0. \quad (\text{III.2})$$

Dans la section suivante, nous allons décrire deux types d'écoulements qui permettent de générer un gradient spatial de tension de surface.

III.2 Génération du gradient de tension interfaciale

Le moteur de l'écoulement réside dans le terme $\nabla_r \gamma$ décrit dans l'équation (III.2). Nous allons voir dans cette section comment générer ce gradient de tension interfaciale grâce à des effets thermiques ou par l'ajout de molécules à la surface du liquide à travers les équations hydrodynamiques.

III.2.1 Équations de l'écoulement thermo-capillaire

Nous avons évoqué dans la section II.1 qu'il était possible de changer la tension de surface d'un liquide en changeant la température du liquide. En générant un gradient de température le long de la surface, il est possible de mettre en mouvement les fluides proches de la surface liquide. Par exemple, il est possible d'induire des mouvement de fluide autour d'une bulle posée sur une surface. Le changement brusque de la température de la plaque crée un gradient de température à la surface de la bulle. La différence de température le long de la surface de la bulle génère des contraintes tangentielles de type Marangoni. Ces contraintes entraînent le mouvement du fluide environnant la surface de la bulle [15]. À la surface de métaux liquides, il est possible de générer un écoulement radial en chauffant un point de la surface du métal à l'aide d'un laser gaussien [16]. Il est aussi possible d'induire des variations de température par évaporation [17]. La variation spatiale de la tension de surface sur une distance R en fonction de la température s'écrit :

$$\nabla_r \gamma = \frac{\gamma_\infty - \gamma(T - T_\infty)}{R}, \quad (\text{III.3})$$

où γ_∞ et T_∞ sont les valeurs de la tension superficielle prises loin de la source de chaleur. La contrainte qui s'applique sur la surface du liquide en fonction de la température est :

$$\tau_T = -\gamma(\nabla T)$$

L'équation (III.3) est la contrainte de Marangoni thermo-capillaire qui permet de générer le mouvement des fluides de part et d'autre de l'interface. Pour compléter le système d'équations de Navier-stokes décrit dans la section III.1.2 il faut prendre en compte le transport et la diffusion de la chaleur pour cela nous écrivons **l'équation de la chaleur** :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \chi \Delta T. \quad (\text{III.4})$$

Cette équation est caractérisée par χ le coefficient de diffusion de la chaleur. La combinaison des équations de Navier-Stokes (équation III.1), l'équation de la chaleur (équation III.4) avec les conditions aux limites à l'interface (équations III.2) permettent de modéliser l'écoulement de Marangoni soluto-capillaire.

III.2.2 Équations de l'écoulement soluto-capillaire

Nous avons vu dans la section II.3 que le changement de composition chimique d'un liquide peut entraîner la variation de la tension de surface. Pendant l'ajout des molécules tensioactives, la concentration n'est pas homogène sur toute la surface du liquide, donc la tension de surface varie radialement avec

l'étalement des molécules tensioactives et génère un effet Marangoni. Par conséquent, pour décrire l'écoulement généré il faut prendre en compte le transport et la diffusion des molécules de tensioactifs déposés sur le liquide. L'équation qui décrit le transport des molécules et leur diffusion est l'équation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{c}{r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{III.5})$$

L'ajout des molécules tensioactives modifie la composition de l'interface et génère un écoulement. Le transport des molécules est donc maximum au voisinage de la surface du liquide. L'équation de transport des tensioactifs en $z = 0$ à l'interface s'écrit :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r \Gamma) = -D \frac{\partial c}{\partial z}, \text{ en } z = 0.$$

Parallèlement au transport des molécules tensioactives à la surface par l'écoulement de Marangoni, les molécules de tensioactifs solubles peuvent désorber dans le volume de liquide. L'échange des molécules entre le volume et l'interface est gouverné par la diffusion. Par conséquent, le profil de concentration est gouverné par une compétition entre le transport des molécules à la surface et leur diffusion vers le volume. Nous verrons dans la section III.2.2 que cette compétition peut donner lieu à des écoulements de taille finie lorsque ces processus s'équilibrent.

Supposons que l'échange de tensioactifs entre l'interface et le volume est limité par la diffusion, l'excès surfacique et la tension superficielle s'écrivent alors $\Gamma(r) = \Gamma_{\text{eq}}(c(r, 0))$ et $\gamma(r) = \gamma_{\text{eq}}(c(r, 0))$. Par approximation linéaire nous pouvons obtenir la variation de Γ et γ avec le profil de concentration :

$$\begin{cases} \Gamma(r) = \frac{\partial \Gamma}{\partial c} c(r, 0); \\ \gamma(r) = \gamma_0 - \left| \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right| c(r, 0) \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

III.3 Histoire de l'écoulement de l'effet de Marangoni

L'effet Marangoni a été mis en évidence la première fois par James Thomson en 1855 lorsqu'il a étudié le phénomène des larmes de vin [18]. Après avoir agité doucement le verre de vin, le front de liquide qui s'est déposé sur la paroi du verre retombe par endroits sous la forme d'une larme (voir photo III.3(a)).

Ce phénomène résulte de la compétition entre la gravité qui tire le liquide vers le centre de la Terre et l'effet Marangoni qui s'y oppose. La couche de liquide sur la paroi est plus fine en haut qu'au fond du verre ce qui favorise l'évaporation de l'alcool, cela entraîne une différence de concentration en alcool entre le haut et le bas du verre. Et comme l'alcool a une tension de surface plus faible que l'eau, une différence de tension de surface $\Delta\gamma$ s'établit le long de l'interface entre le vin et l'air. L'effet Marangoni ainsi généré met en mouvement le liquide à l'interface en direction du haut du verre comme illustré sur le schéma III.3(b) et entraîne l'accumulation de liquide sur le front de la couche mince de liquide qui forme un bourrelet ou « ridge ». [19, 20, 21]. La formation des larmes de vin résulte de la destabilisation d'une onde de choc qui remonte vers le ridge et fait retomber le liquide sous formes de gouttes [22].

C'est le physicien Carlo Marangoni qui a étudié de façon plus générale, pendant sa thèse à Pavia (Italie) en 1865, l'effet qui aujourd'hui porte son nom [23]. Jusque là nous avons uniquement évoqué l'effet Marangoni généré grâce à des molécules tensioactives. Mais, l'effet marangoni peut être déclenché également par un gradient de température le long de l'interface.

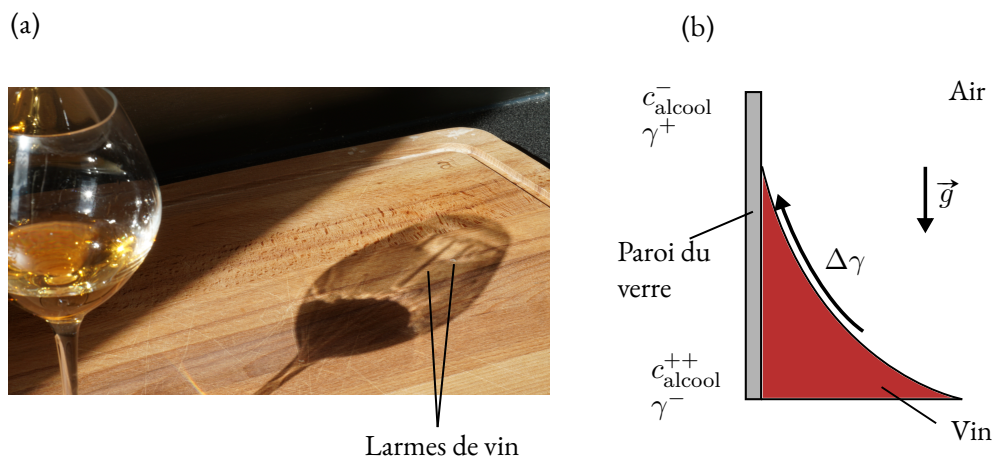


Fig. III.3 (a)- Les larmes de vins dans le reflet du verre. Le vin utilisé pour cette manipulation est du Vin Santo à 15% d'alcool.(b)- Schématisation de l'écoulement de Marangoni dans le phénomène des larmes de vin.

III.4 Dépôt d'une goutte de tensioactif sur une interface entre deux fluides

Nous pouvons regrouper les études menées sur l'étalement de tensioactifs dans deux grandes familles : l'étalement sur couche mince et sur couche épaisse [24]. Dans une couche mince les équations qui régissent les écoulements sont dérivées à l'aide de la théorie de lubrification. C'est à dire lorsque la longueur caractéristique de variation de l'écoulement L est grande devant l'épaisseur de la couche liquide ($L \gg h$). D'ailleurs le phénomène des larmes de vins s'inscrit dans cette catégorie. Dans le cas des écoulements en eau profondes, cette approximation n'est plus valable pour simplifier les équations de Navier-Stokes, car le transport des tensioactifs à la surface se couple à une couche limite de vorticité instable.

III.4.1 étalement d'une goutte de tensioactif sur une couche mince de liquide

Nous distinguerons les écoulements générés avec des tensioactifs solubles de ceux qui sont générés par des tensioactifs insolubles. En effet, la dynamique d'étalement change entre les deux car le transport des tensioactifs solubles entre en compétition avec la diffusion des tensioactifs vers le volume de liquide.

a) Caractérisation de l'étalement d'une goutte sur couche mince

L'effet Marangoni appar it dans de nombreuses études réalisées par J.B. Grotberg, Jensen et Borgas qui se sont intéressés à cet effet pour ses applications médicales. En particulier, l'effet Marangoni est important dans le fonctionnement mécanique des poumons [25], et dans les problèmes de détresse respiratoire. Leurs études portent sur l'étalement de molécules tensioactives **insolubles** sur une couche mince de liquide telle que l'approximation de lubrification soit vérifiée ($\epsilon = H/L \ll 1$)[26]. Premièrement, ils ont cherché à caractériser la structure de l'écoulement produit, c'est à dire l'évolution de son extension spatiale r en fonction du temps t , mais aussi la déformation de la couche mince de liquide par l'écoulement comme le montre la figure III.4(a).

Dans un second temps ils se sont intéressés à l'évolution du profil de concentration des espèces tensioactives (voir figure III.4 (b)). Les résultats expérimentaux ont été comparés à des analyses mathématiques qui simulent l'étalement d'une couche de tensioactifs sur un film liquide mince et plat. Les tensioactifs sont initialement localisés sur une position $r = 0$   $t = 0$. Leurs calculs sont construits sur la théorie de

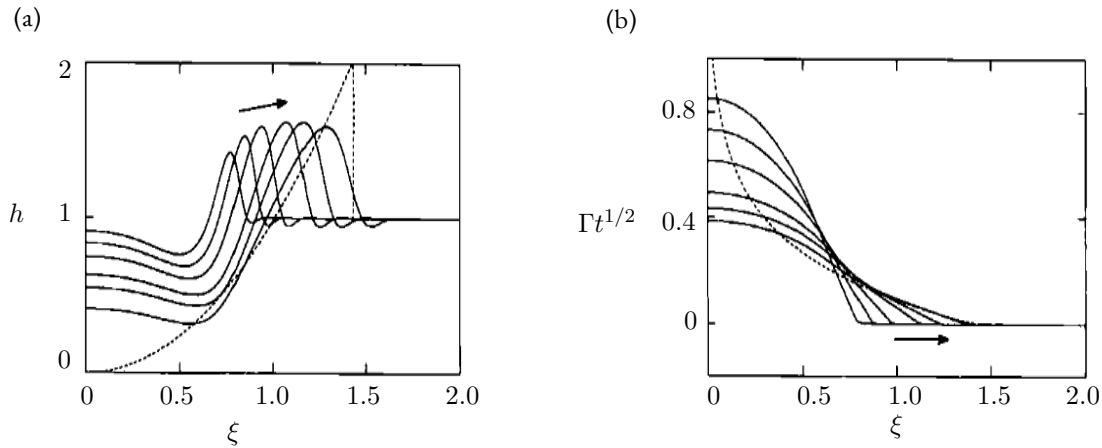


Fig. III.4 Simulations numériques de l'étalement axisymétrique d'une goutte issue de [26]. (a) - Déformation du front de l'étalement h qui avance de la droite vers la gauche. $\xi = r/t^{1/4}$ est la coordonnée spatiale de l'étalement. (b) - Évolution de la concentration surfacique Γ .

lubrification, les effets inertiels et gravitaires sont négligés. Les résultats de ces simulations montrent un front qui s'étale depuis la position initiale accompagné d'un amincissement du film liquide près de la zone d'injection. L'amincissement est dû à l'équilibre entre le gradient de tension superficielle et la contrainte visqueuse. Il y a donc un couplage entre la surface et le volume du liquide qui entraîne la déformation de la surface. L'avancée du front semble suivre une loi de puissance $r(t) \propto t^{1/4}$ pour une goutte axisymétrique et $r(t) \propto t^{1/3}$ pour une configuration linéaire. Ces résultats numériques ont été vérifiés par les expériences menées par Gaver et Grotberg [27] avec des tensioactifs insolubles (acide oléique) sur une couche de glycérol. Ils observent également un amincissement de la couche près de l'injection avec une augmentation de la hauteur près du front de l'étalement.

Des comportements similaires ont été observés pour des tensioactifs **solubles**. Lee et Starov se sont intéressés à l'influence de la solubilité des surfactants [28]. Pour leurs études, ils utilisent comme tensioactifs du SDS (CMC = $8.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) et du DTAB (CMC = $15.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) à des concentrations de l'ordre de 10% de la CMC. Leurs observations montrent que l'étalement de SDS et de DTAB présentent des vitesses semblables aux premiers instants. En revanche, après un dixième de seconde le DTAB ralentit et dévie des lois que Grotberg *et al* ont décrit alors que le SDS semble les suivre sur le temps de l'expérience ($t \approx 1 \text{ s}$). Nous en déduisons que pour des tensioactifs solubles l'affinité du tensioactif avec l'interface et sa solubilité changent la dynamique d'étalement de la goutte. Plus le tensioactif est soluble, plus les étalements sont lents et à l'inverse, moins le surfactant est soluble, plus l'étalement est rapide.

À cet effet de la solubilité, s'ajoutent les effets de la concentration. Edmonstone *et al* [29] ont modélisé l'étalement de la goutte de tensioactif à des concentrations au-delà de la CMC. Dans ce contexte, ils ont montré que les micelles restantes dans la goutte agissent comme un réservoir de tensioactif (voir schéma III.5). Cela a pour conséquence d'augmenter la vitesse avec laquelle la goutte s'étale sur la couche mince de liquide. En effet, pendant les premiers instants de l'étalement, la position du front au cours du temps évolue en racine du temps $r(t) \sim t^{1/2}$. Cette loi d'échelle semble correspondre aux effets d'un réservoir de tensioactifs qui alimentent une monocouche en tensioactifs progressivement, ce qui peut être le cas lors des premiers instants de l'étalement. Cette loi d'échelle a été retrouvée expérimentalement par Hamraoui *et al* [30], ainsi que pendant les premiers instants de l'étalement modélisé par Starov *et al* [31]. Lorsque la goutte est suffisamment étalée sa vitesse diminue et la position du front avance en suivant une loi $r(t) \propto t^{1/3}$, ce régime semble correspondre à une monocouche de tensioactif qui s'étale d'un coup sans approvisionnement comme le ferait le volume d'une goutte contenant des micelles.

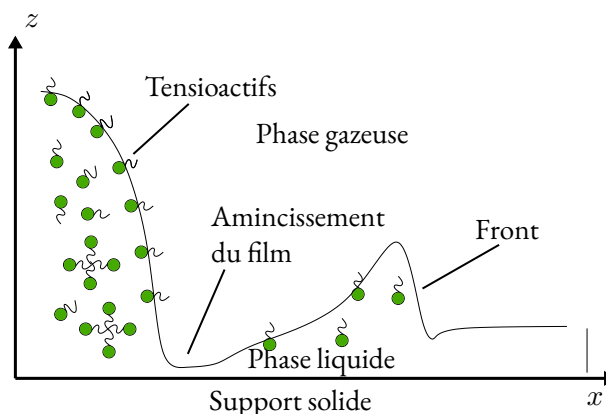


Fig. III.5 Illustration de la géométrie de l'écoulement. Schéma issu de l'article de [29]. La goutte s'étale par effet Marangoni et présente un front d'avancée séparé de la goutte par un amincissement du film liquide.

Ces écoulements peuvent être caractérisés par les nombres adimensionnés suivants : le ratio entre la longueur caractéristique horizontale et verticale de l'écoulement ϵ , le nombre de Reynolds Re ainsi que le nombre de Péclet Pe , les ordres de grandeurs de ces quantités sont reportés sur le tableau III.2 d'après [32] :

$\epsilon = H/L$	$Re = \rho UH/L$	$Pe = UL/D$
10^{-2}	$10^{-9} - 10^{-1}$	$1 - 10^6$

TABLE III.2 – Ordre de grandeur des nombres adimensionnés relatifs à l'étalement de tensioactis sur une couche mince de liquide [32]

ϵ est effectivement petit devant 1, donc les variations de l'écoulement verticales peuvent être négligées par rapport aux variations horizontales. Les effets d'inertie semblent négligeables face à la viscosité ($Re \ll 1$). Ceci est vrai pour le cas des écoulements horizontaux. Aussi, les effets de diffusion des tensioactifs dans le liquide semblent négligeables comparés au transport des molécules par les écoulements mis en jeu ($Pe \gg 1$).

b) Instabilités des étalements

L'étalement des solutions aqueuses de tensioactifs sur une couche mince de liquide s'accompagnent parfois de la destabilisation du front d'étalement de la goutte. Des excroissances localisées apparaissent et avancent plus vite que la goutte (voir figure III.6(a)).

Les premiers à avoir reporté ces observations sont Marmor et Lelah [33] en 1981. Cette instabilité est décrite par le terme de « fingering » [34, 30]. En effet, ces excroissances ressemblent à des « doigts » qui émergent près du front d'étalement de la goutte. Leur origine semble associée à un effet Marangoni transversal localisé entre le volume de la goutte encore très concentrée en surfactant et le front de l'étalement moins concentré. Ces études montrent que la structure de l'instabilité dépend de plusieurs paramètres : de l'épaisseur de la couche liquide sous-jacente ainsi que de la concentration initiale en tensioactifs. Effectivement, une augmentation de l'épaisseur du liquide sous-jacent, fait grossir les doigts et rend leurs pointes plus rondes. Inversement, sur des film liquides plus minces, les doigts semblent devenir plus fins et pointus. La concentration initiale en tensioactif change également la largeur des doigts mais aussi leur vitesse de propagation.

Warner *et al.* [35, 36] ont montré que l'apparition de ces doigts semble liée à des élévations locales du film aminci (situé entre le front et la goutte). Ces élévations conduisent à des augmentations de la vitesse surfacique et du transport de tensioactifs. Comme le liquide est transporté plus rapidement dans ces régions « élevées », la concentration en tensioactif est plus faible que dans les régions voisines. Cette diminution locale de concentration génère un écoulement de Marangoni depuis les zones voisines plus concentrées en direction de ces régions élevées. Par conséquent l'instabilité est amplifiée, les doigts grossissent et s'étalent encore plus vite que les régions voisines. À ces observations expérimentales s'ajoutent des analyses théoriques et des simulations [29]. Leurs travaux permettent de décrire un état de base de l'écoulement ressemblant à ce que Grotbert *et al* ont obtenu : une goutte qui s'étale avec un amincissement du liquide entre la goutte et le front de l'étalement. Ils observent, la destabilisation du front et des motifs similaires à ceux que Hamraoui *et al* visualisent lorsque la concentration de la goutte initiale est au-delà de la CMC, ils observent (voir figure III.6(b)). Des motifs ressemblants à l'instabilité de fingering sont aussi présents dans des liquides qui s'écoulent verticalement comme dans le problème des larmes de vin où des motifs similaires apparaissent comme l'illustre la figure III.6(c).

En choisissant un mélange adéquat d'alcool et d'eau nous pouvons observer un phénomène fascinant qui a été étudié par L. Keiser *et al* [37] (voir figure III.6(c)). Lorsque la goutte d'eau et d'alcool touche la surface de l'huile, elle s'étale sur la surface liquide jusqu'à atteindre un rayon stationnaire de quelques centimètres en quelques secondes. Une fois que la goutte atteint son rayon maximum, elle commence à se rétracter. Pendant sa rétractation, ils observent que la goutte se fragmente en une myriade de gouttelettes. L'écoulement s'arrête quand la goutte s'est complètement fragmentée. La taille de l'écoulement comme la taille des gouttelettes semblent être contrôlées par la concentration initiale en alcool dans la goutte (voir figure III.6(c)).

Ce phénomène s'explique relativement simplement. Pendant l'étalement de la goutte, l'alcool s'évapore significativement plus vite que l'eau (l'eau s'évapore plus lentement en raison de ses fortes liaisons hydrogène). Il s'évapore plus vite près du bord de la goutte où celle-ci est fine qu'au centre, cela crée une différence de concentration en alcool. Comme nous l'avons déjà vu, qui dit différence de concentration en alcool dit différence de tension de surface car l'alcool a une tension de surface plus faible que l'eau. En raison de cela, un écoulement de Marangoni s'établit entre le centre de la goutte et le bord. Cet écoulement amène de l'eau au bord qui s'accumule dans un bourlet. Ce bourlet en grossissant devient instable et se fragmente en plusieurs gouttelettes. L'instabilité qui semble responsable de cette fragmentation est attribuée à l'instabilité de Rayleigh-Plateau des cylindres liquides [5].

Ce que nous retenons :

Nous avons vu dans cette section que l'étalement d'une goutte de tensioactifs sur une couche mince liquide est capable de mettre en mouvement les fluides proches de l'interface liquide-air. L'avancée de l'étalement $r(t)$ dépend de la concentration et de l'épaisseur du film liquide sur lequel il s'étale. À partir d'une certaine concentration, le front de la goutte se déstabilise et génère une instabilité de digitation caractérisée par la formation de « doigts » ou par la fragmentation du front en une myriade de gouttelettes.

Lorsque le dépôt de tensioactif a lieu en continu la dynamique du front présente d'autres particularités. C'est ce que nous présentons dans la section suivante.

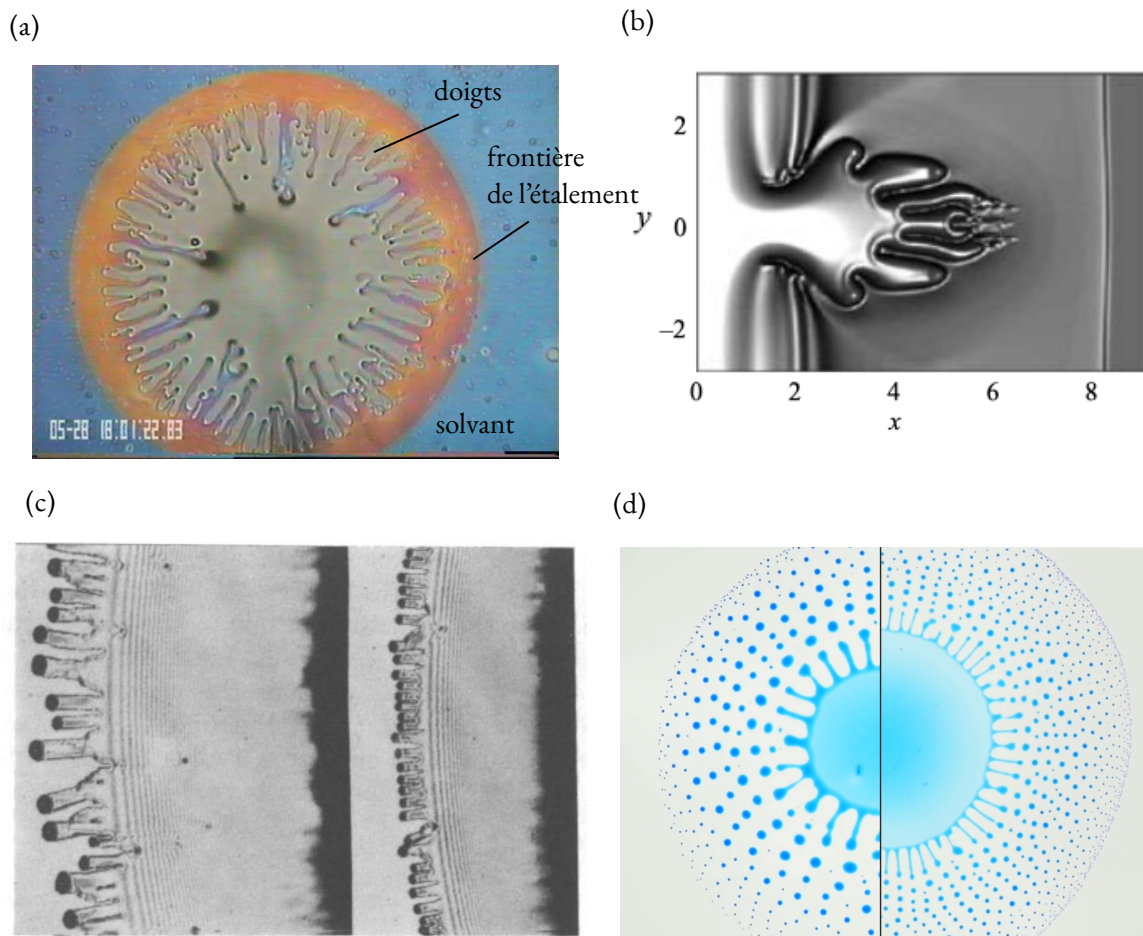


Fig. III.6 (a) - Sur cette photo nous pouvons observer l'étalement de la goutte sur une couche fine de liquide. En particulier, nous pouvons observer le front qui s'est étalé rapidement (couleur jaune) et sur lequel les doigts se forment [30]. (b) - Résultats numériques de l'étalement d'une goutte. Nous pouvons observer les doigts se séparer de la goutte avec le front qui s'est étalé rapidement à droite [29]. (c) Photo de l'instabilité des larmes de vin [19]. (d) Écoulement fleurit de [37]. Nous pouvons voir la structure de l'écoulement quelques secondes après le démarrage pour différentes concentrations en alcool. À gauche avec peu d'alcool et à droite avec plus d'alcool. Images issue du projet lutétium <https://youtu.be/h3iUy4Wg81g>

III.5 Couche liquide épaisse : Effet Marangoni entretenu

Jusqu'à présent nous avons vu que le dépôt d'une goutte de tensioactif sur une couche mince de liquide est capable d'accélérer l'étalement de la goutte et même de créer des instabilités présentant des motifs variés. L'étalement de couches de tensioactifs ont aussi été étudié dans le cas de couches épaisses. L'étalement des tensioactifs sur couche épaisse est réalisé en maintenant un effet Marangoni constant à la surface du liquide, soit en injectant avec un débit constant les molécules tensioactives soit en appliquant un gradient de température.

III.5.1 Écoulement de Marangoni thermo-capillaire

En 1967 Bratukhin et Maurin étudient la structure d'un écoulement thermo-capillaire à partir d'un point de source de chaleur placé à la surface semi-infinie. La source de chaleur est ponctuelle à la surface

d'un demi-espace infini d'un liquide. Dans un premier temps ils se sont intéressés aux solutions stationnaires ($\partial/\partial t = 0$) du couplage des équations de Navier-Stokes (III.1), l'équation de la chaleur (III.4) et les conditions aux limites à l'interface (III.3) [38]. L'écoulement qui en résulte est un écoulement radial caractérisé par un nombre adimensionné A qui correspond à un nombre de Marangoni que nous noterons M_a :

$$M_a = -\frac{\partial\gamma}{\partial T} \frac{Q}{2\pi\nu\eta\kappa}. \quad (\text{III.7})$$

M_a correspond à l'intensité de la source Q adimensionnée par la variation de la tension de surface γ par rapport à la température T (source de l'écoulement de Marangoni), ν la viscosité cinématique, η la viscosité dynamique, et κ le coefficient de conductivité thermique. Le nombre de Marangoni compare les effets convectifs à l'interface générés par l'effet de Marangoni et la dissipation visqueuse dans le liquide. Le nombre de Marangoni est un nombre essentiel car il nous permet de comparer les écoulements thermocapillaires et soluto-capillaires en remplaçant simplement dans l'équation (III.7) $\partial\gamma/\partial T$ par $\partial\gamma/\partial c$ ainsi que κ par le coefficient de diffusion D des molécules dans le liquide.

Suivant le nombre de Marangoni M_a , Bratukhin et Maurin montrent que la structure de l'écoulement surfacique change. Pour des valeurs positives de M_a , l'écoulement est parfaitement radial et s'étale sur la surface du liquide. La figure III.7(a) illustre ce cas. Les lignes de courant se rapprochent de la surface en suivant l'axe vertical perpendiculaire à l'interface. Une fois proche de la surface, l'écoulement est parallèle à la surface de part et d'autre de la source. Sur la figure III.7(b) nous avons représenté les isothermes correspondant à cet écoulement, nous constatons que les isothermes s'étalent latéralement emportées par l'écoulement radial.

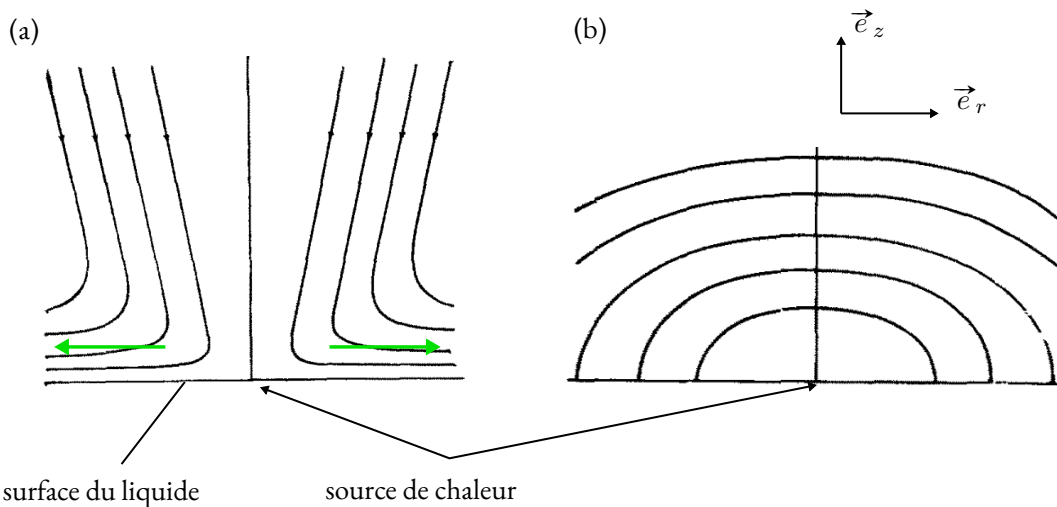


Fig. III.7 (a) Lignes de courant pour un nombre de Marangoni $M_a > 0$. (b) Isothermes correspondant à l'écoulement radial. [38]

Au contraire lorsque $M_a < 0$, ils observent un écoulement contraire à la surface dirigé vers la source de chaleur. Par conséquent les isothermes advectés par l'écoulement se retrouvent concentrées à la source comme l'illustre la figure III.8. Cet écoulement contraire génère des cellules de recirculation qui partent de la source et rebouclent sur elles-mêmes.

En considérant le cas instationnaire $\partial/\partial t \neq 0$, Bratukhin et Maurin montrent qu'il existe des valeurs critiques du nombre de Marangoni tels que l'écoulement peut générer m modes de cellules de recirculation [39]. Ces modes sont consistants avec les observations de Pshenichnikov et Yatcenko pour une source

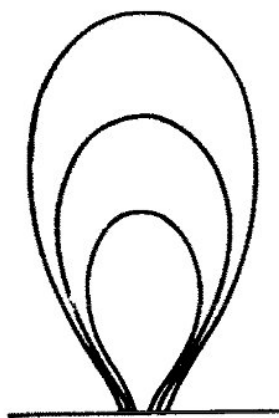


Fig. III.8 Représentations des isothermes pour $Ma < 0$. L'écoulement à la surface est représenté par les flechès vertes [38].

de tensioactifs. Les modes critiques correspondent à des valeurs très faibles de débit de chaleur à tel point que le modèle admet l'existence d'un nombre infini de modes pour un nombre de Marangoni $Ma = 7$. Pour une source de chaleur cela correspond à une puissance de $P = 10^{-4}W$ délivrée, ce qui est très faible.

L'analyse de stabilité de l'écoulement thermo-capillaire réalisée par Bratukhin et Maurin a été reprise par Shtern *et al* [40, 41] pour étudier la stabilité des écoulement axisymétriques. En effet, les écoulements de Marangoni thermocapillaires ou solutocapillaires s'inscrivent dans une famille plus large d'écoulements radiaux et axisymétriques. Cette famille d'écoulement est caractérisée par une **instabilité divergente**. Cette instabilité peut arriver lorsque l'écoulement est suffisamment divergent. Un jet par exemple, ne l'est pas suffisamment, mais c'est le cas pour une source ponctuelle de tensioactif ou de chaleur qui génère un écoulement radial sur 360° autour de la source. Lorsque la source de l'écoulement est suffisamment intense et passe au-delà d'un seuil de l'instabilité, des cellules de recirculations apparaissent.

Shtern *et al* attribuent l'origine de cette instabilité à l'apparition d'un gradient de pression entre l'écoulement radial et le liquide environnant au repos. Lorsque la source est suffisamment intense, le ΔP brise la symétrie de l'écoulement radial et divise l'écoulement axisymétrique en plusieurs jets dirigés radialement. Les jets sont séparés par un écoulement contraire dirigé vers la source et donnent naissance à des cellules de recirculation comme celles observées par Pshenichnikov et Yatcenko [42], ou Mizev [43, 44, 45] dans le contexte des écoulements de Marangoni solutocapillaires que allons présenté dans la section suivante III.5.2.

III.5.2 L'Écoulement de Marangoni soluto-capillaire

Les premiers résultats expérimentaux ont été publiés par Suci, Smigelshi et Ruckenstein sur l'écoulement de Marangoni généré avec des tensioactifs [46]. Ils déposent une solution de butanol à la surface d'une boîte de petri remplie d'eau, avec un débit constant. Les observations sont faites grâce à une méthode optique de type Schlieren. Lorsque le butanol s'évapore un gradient de tension de surface s'établit entre la source et le front de l'étalement. L'effet Marangoni ainsi déclenché met en mouvement la surface de l'eau. Ils étudient cet écoulement en mesurant son diamètre D en fonction du débit d'injection Q (voir figure III.9(a)). Il en résulte une dépendance qui semble presque linéaire du diamètre avec le débit. L'écoulement a une forme axisymétrique à bas débit. Au-delà d'une valeur de débit seuil, la symétrie est brisée et le front de l'étalement se met à osciller comme illustré sur la photo III.9(b).

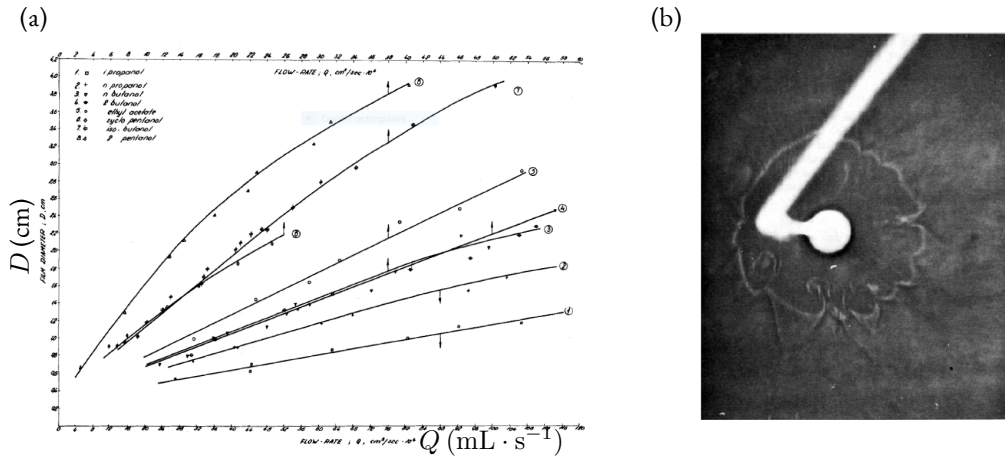


Fig. III.9 (a) - Mesure de la croissance du diamètre de l'écoulement en fonction du débit d'injection de la solution d'alcool. (b) - Observations de l'écoulement ($Q = 11.8 \cdot 10^{-5} \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$). Crédit [46]

Après quelques instants, ils observent que l'écoulement se rétracte. La décroissance du diamètre de l'écoulement est attribuée à la présence d'impuretés insolubles provenant de l'air ambiant, de l'eau et de la solution de butanol. Ces impuretés s'accumulent à la surface et forment un film stagnant à l'extérieur de l'écoulement. Lorsque la surface est saturée, le film de contaminant bloque l'écoulement, petit à petit, l'écoulement perd du terrain face à la contamination jusqu'à ce que la surface soit complètement saturée. Enfin, ils reportent l'existence d'un écoulement sous la surface qui prend la forme d'un rouleau toroïdal.

Pour caractériser l'écoulement de Marangoni ils cherchent à mesurer le profil de vitesse de l'écoulement en fonction de la distance à la source [47]. Ils observent que la vitesse augmente très rapidement en sortie du capillaire atteignant une vingtaine de millimètres par seconde. Ensuite la vitesse décroît rapidement comme illustré sur la figure III.10(a). Ruckenstein *et al* [48] ont proposé une modélisation mathématique de cet écoulement en se basant sur les équations de Navier Stokes (équation (III.1)) couplées au transport des molécules tensioactives (équation (III.5)) à la surface de l'eau dans le cas stationnaire ($\partial/\partial t = 0$). Ils imposent des conditions aux limites telles que la concentration en tensioactif est constante c_0 sur une fine épaisseur de liquide en $r = r_0$. Dans le plan de la surface ($z = 0$) l'écoulement est considéré uniquement radial, donc la vitesse azimuthale est nulle. Loin de la source, à l'infini toutes les composantes de la vitesse s'annulent. Aussi ils imposent la continuité de la contrainte de cisaillement à la surface. Sous ces hypothèses ils identifient une solution pour la vitesse radiale de l'écoulement de Marangoni :

$$v_r = 0.656 \left(\frac{c_0}{\rho \delta} \left| \frac{d\gamma}{dc} \right|_{c=c_0} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/4}. \quad (\text{III.8})$$

v_r est la vitesse radiale de l'écoulement, ρ la masse volumique de l'écoulement, δ c'est la couche limite de vorticité, $d\gamma/dc$ est la variation de la tension de surface par rapport à la concentration. D est la diffusion du tensioactif dans l'eau et ν la viscosité. Cette prédiction semble bien décrire les données expérimentales comme l'illustre la figure III.10(b). Il est intéressant de remarquer ici que la vitesse de l'écoulement dépend de la variation de la tension de surface par rapport à la concentration en tensioactif : $d\gamma/dc$. Ce terme est l'analogue de $d\gamma/dT$ que mettent en jeu les équations pour l'écoulement thermo-capillaire. Ce terme caractérise la force de l'écoulement généré par le gradient de tension de surface et donc par les tensioactifs.

Phsenichnikov et Yatsenko [42] présentent une étude expérimentale sur la structure et la stabilité d'un écoulement soluto-capillaire généré en injectant une solution d'alcool (10%) et d'eau (90%). Ils injectent la solution d'alcool à travers un tube capillaire que nous avons schématisé sur la figure III.11. Le débit d'injection Q est compris entre $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ et $1.0 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsque l'injection démarre, le

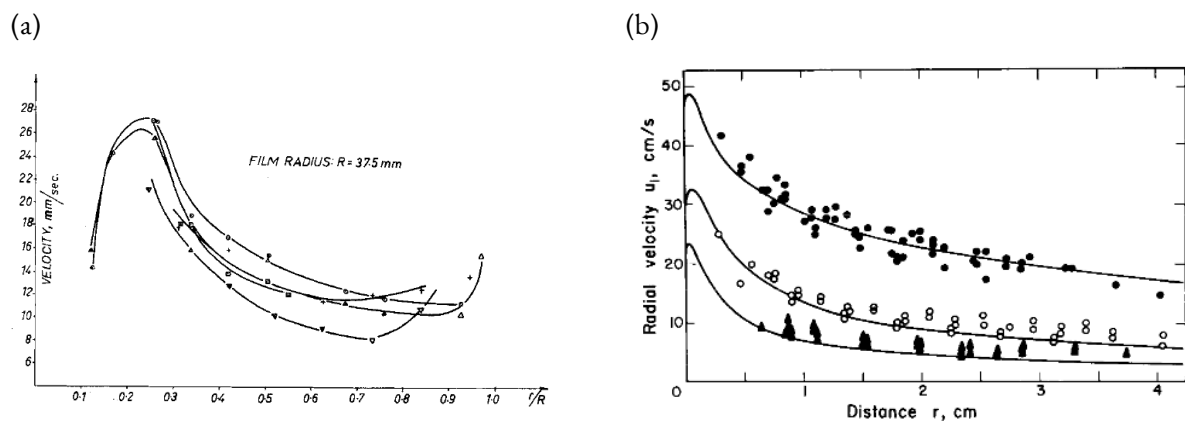


Fig. III.10 Évolution de la vitesse de l'écoulement surfacique. (a) - Mesures de vitesses de l'écoulement. Crédits [47]. (b) - Comparaison avec le modèle (eq. (III.8)) [48].

liquide s'étale à la surface de l'eau par effet Marangoni. Bien que l'écoulement de base soit purement radial, dans certaines conditions ils voient apparaître des cellules de recirculations comme nous pouvons voir sur la figure III.11(b).

Leur étude révèle que cette instabilité semble uniquement dépendre de l'intensité de la source Q . Pour certaines valeurs critiques de Q , ils observent un nombre fini N de tourbillons, tout comme Bratukhin et Maurin avaient prédit. Ils montrent des modes de 2 à 8 cellules de recirculation. N semble aussi changer avec l'épaisseur de la couche d'eau mais ils n'étaient pas en mesure de la faire varier significativement. Enfin, ils remarquent qu'au-delà d'un certain seuil en débit les cellules de recirculation disparaissent et l'écoulement devient quasi-stationnaire et purement radial.

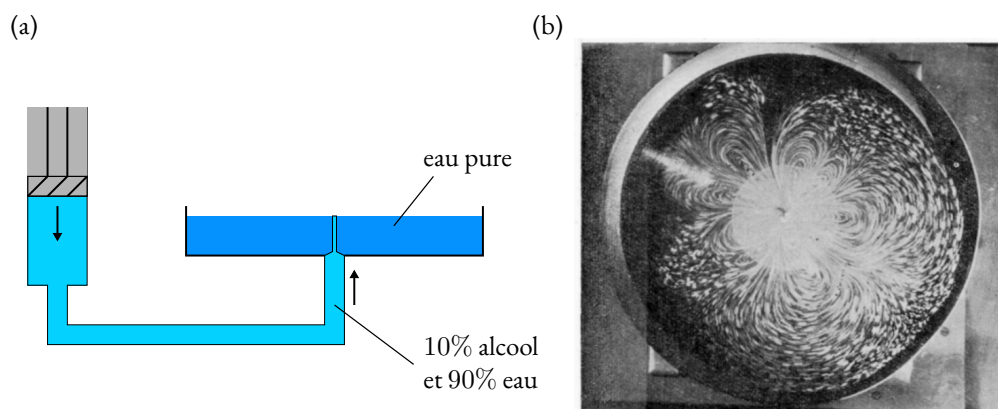


Fig. III.11 Expérience de Pshenichnikov 1974 [42] (a) Schéma du dispositif expérimental inspiré de [42]. (b) Instabilité de l'écoulement à huit cellules de recirculation,

Plus récemment, Mizev *et al* publient une étude expérimentale sur l'influence des particules insolubles sur la structure et la stabilité des écoulements de Marangoni à la surface d'un liquide [43]. Ils utilisent à la fois une source ponctuelle de chaleur sur de l'eau et une source de tensioactifs (SAS, n-decane) sur du dioxane et comparent les résultats obtenus. Dans le cas où la surface de l'eau est propre, ils obtiennent un écoulement axisymétrique et radial sans apparition de tourbillons (voir figure III.12(a)). Les traceurs partent de la source et arrivent aux extrémités de l'image en suivant des trajectoires rectilignes. Dès lors que la surface est contaminée par des molécules insolubles l'écoulement perd sa symétrie et des cellules de recirculations apparaissent à la frontière de l'écoulement (voir figure III.12(d)). Ces cellules de recircula-

tion ressemblent à ce que Pshenichnikov et Yatsenko ont observé (voir figure III.11). Mizev *et al* attribuent cette instabilité à la présence de particules insolubles à la surface de l'eau.

Ils ont testé l'influence des contaminants en observant l'évolution de l'écoulement pendant l'injection de tensioactifs insolubles (acide oléique) avec un débit constant sur une couche d'eau pure [44, 45]. Nous avons reporté leurs observations au cours du temps sur la figure III.12 (de (a) à (f)). L'écoulement axisymétrique qui au départ recouvre tout le bassin se rétracte progressivement. En effet, les tensioactifs transportés depuis la source vers le bord de la cuve par l'écoulement s'accumulent au bord. L'accumulation des molécules forment une monocouche d'insoluble qui s'oppose à l'écoulement jusqu'à ce que la totalité de la surface soit saturée. Ces observations rejoignent les déductions de Suciú *et al*.

Cependant, en se rétractant l'écoulement laisse apparaître des tourbillons le long du bord de l'écoulement. Ces tourbillons grandissent au fur et à mesure que l'écoulement diminue. Le nombre de tourbillons change aussi, laissant voir des modes à 2, 4, 6 tourbillons. Lorsque le film d'insolubles rejoint la source, nous pouvons voir des cellules de recirculations comme celles de Pshenichnikov et Yatsenko. Lorsque la totalité de la surface est saturée, la différence de tension de surface devient nulle et l'écoulement s'arrête.

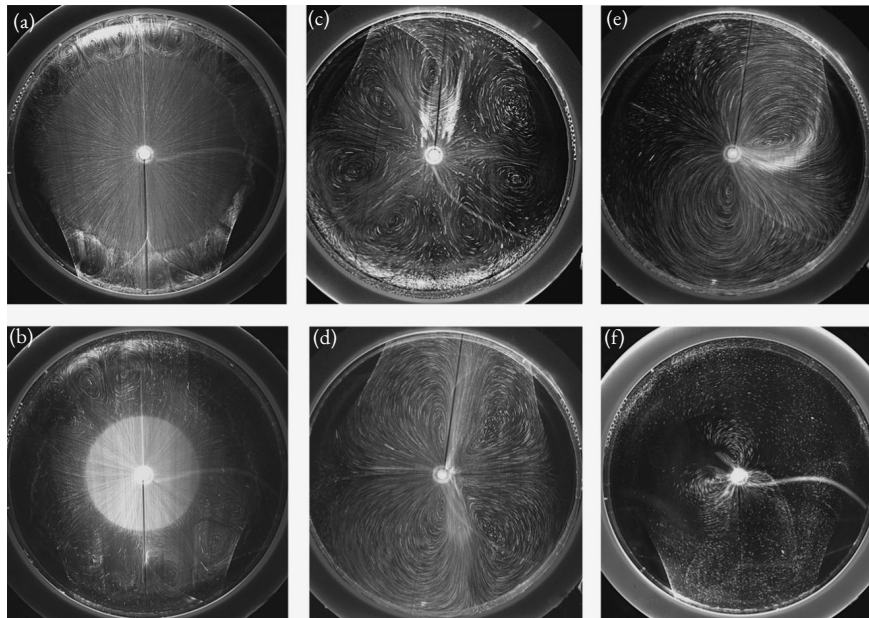


Fig. III.12 (a) - L'écoulement axisymétrique occupe tout l'espace. (b) - Perte de l'axisymétrie par accumulation des contaminants (c) - Les tourbillons occupent presque tout l'espace (c) - Quatre tourbillons rebouclent sur la source d'injection comme ceux de Pshenichnikov et Yatsenko. (e) Il reste deux tourbillons. (f) $\Delta\gamma = 0$ l'écoulement meurt.

La présence d'un film de contaminant à la surface de l'eau se comporte comme une surface solide du point de vue de l'écoulement. Le film impose une condition de non-glissement, de vitesse nulle à la surface. Ce changement de conditions à la surface génère de la vorticité sous le film de contaminants. Ce phénomène a été étudié en générant un écoulement thermo-capillaire à la surface d'une eau propre qui rencontre une surface saturée en tensioactifs [49].

Notre groupe de recherche s'est intéressé à un écoulement de Marangoni solutal, généré à partir de tensioactifs hydrosolubles de la famille des alkyl triméthylammonium halides ($C_n\text{TABr}$, $n = 10$ to 14, $C_n\text{TACl}$, $n = 12$ et 16) ainsi que de la famille des sodium alkyl sulfate ($C_n\text{NaSO}_4$, $n = 8$ to 12). Les tensioactifs sont dissous dans de l'eau ultra-pure et injectés sur une couche d'eau millipore d'épaisseur h [50, 51]. Dans le but de visualiser l'écoulement ils injectent la solution de tensioactif sous la forme d'une

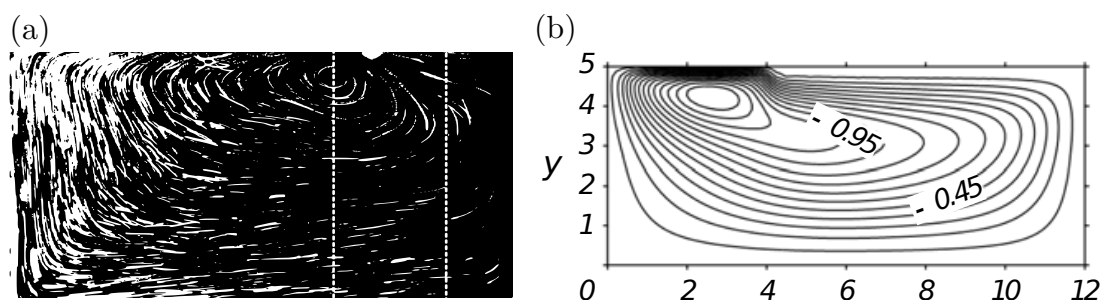


Fig. III.13 L'écoulement de Marangoni démarre sur la gauche de la figure à la surface où les lignes de courant se resserrent puis rencontre un film de tensioactifs. Le changement de conditions à la surface crée une cellule de recirculation sous le film de contaminants. (a) visualisation de l'écoulement expérimentalement. (b) résultats numériques [49]

émulsion composée d'huile d'olive et de tensioactif. Les gouttelettes d'huile dispersées dans l'émulsion servent de traceurs passifs pour visualiser l'écoulement surfacique. Avec cette méthode ils ont caractérisé la structure de l'écoulement en fonction de la structure du tensioactif ainsi que du débit d'injection molaire Q_a . La compétition entre ces deux phénomènes résulte en un écoulement de taille finie $R_M = r_t - r_s$, pour le rayon de Marangoni que nous pouvons visualiser sur la figure III.14. L'écoulement s'étend depuis la source jusqu'à une distance R_M , mais l'aspect le plus spectaculaire de cette expérience est la génération de paires de tourbillons tout autour de la frontière de l'écoulement de Marangoni.

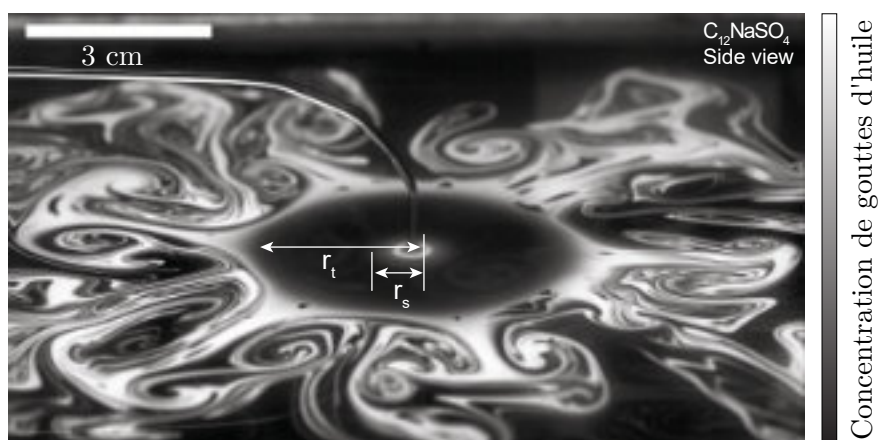


Fig. III.14 Vue de côté de l'écoulement de Marangoni, débit molaire $Q_a = 0.52 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Source [50].

L'étude de cet écoulement montre que le rayon $r_t(t)$ de l'écoulement varie avec le temps pendant l'étalement. Sur la figure III.15, pour chaque tensioactif testé, nous pouvons voir $r_t(t)$ augmenter lorsque l'injection débute. $r_t(t)$ atteint un état stationnaire au bout de 30 secondes environ qui perdure pendant plusieurs dizaines de secondes et au final, décroît jusqu'à ce que l'écoulement s'arrête. La décroissance de $r_t(t)$ semble être due à l'accumulation des gouttelettes d'huile à l'extérieur de l'écoulement. Nous considérons que l'écoulement a atteint son état stationnaire après $t = 30$ secondes jusqu'à ce qu'il commence à se rétracter.

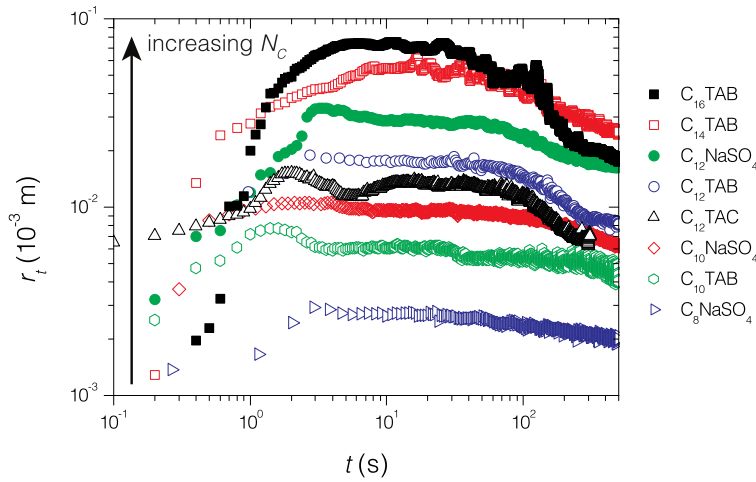


Fig. III.15 Caractérisation de l'écoulement en fonction de la structure du tensioactif. Crédit : [50]

La taille de l'écoulement est sensible à la structure du surfactant, c'est à dire à la longueur de la chaîne carbonée et à la nature de la tête hydrophile. Ainsi, pour un débit Q_a constant, le rayon stationnaire de la zone de Marangoni varie de deux ordres de grandeur lorsque le nombre de chaînes carbonnées n est doublé (voir figure III.15). Aussi, nous pouvons voir sur le graphique que le $C_{12}TAB$ créé un écoulement stationnaire de plus petite taille que le $C_{12}NaSO_4$. La vitesse de l'écoulement a aussi été mesurée (voir figure III.16(a)). Cette figure montre que la vitesse croît rapidement à partir de la source et atteint un maximum puis décroît doucement jusqu'à atteindre le front de l'écoulement. À cette frontière, où $r = R_M$ le rayon de Marangoni, la vitesse de l'écoulement chute drastiquement d'un ordre de grandeur, nous appellerons cette zone la zone tampon. Ces profils de vitesses ressemblent à ceux que Suciú *et al* [46, 47] ont mesurés auparavant. Les vitesses mesurées maximales sont de l'ordre de $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour décrire cet écoulement, Roché *et al* proposent une prédiction de la vitesse maximale de l'écoulement et de la taille de l'écoulement. Ils considèrent que la vitesse de l'écoulement dépend de la contrainte exercée par l'effet Marangoni et que tout le flux de tensioactif injecté quitte la surface pour le volume lorsque l'écoulement s'arrête en $r = R_M$. Dans ces conditions, ils obtiennent une relation entre la vitesse et la différence de tension de surface entre l'eau pure et l'eau avec tensioactifs (équation (III.9)). Ils s'aperçoivent aussi que le rayon stationnaire d'étalement r^* dépend des paramètres physicochimiques de l'écoulement, en particulier de l'intensité de la source et de la CMC notée c^* (équation (III.10)).

$$u_{rmax} \propto \left(\frac{(\gamma_w - \gamma_s)^2}{\eta \rho r^*} \right)^{1/3} \quad (\text{III.9})$$

$$r^* \propto \left(\frac{\eta \rho}{(\gamma_w - \gamma_s)^2 D^3} \right)^{1/8} \left(\frac{Q_a}{c^*} \right)^{3/4} \quad (\text{III.10})$$

γ_w est la tension superficielle de l'eau pure et γ_s est la tension de surface de la source, η est la viscosité dynamique, ρ la masse volumique de l'eau, D le coefficient de diffusion des tensioactifs dans l'eau, c^* la concentration micellaire critique du tensioactif et Q_a le débit molaire d'injection. Sur la figure III.16(b), les auteurs comparent les mesures expérimentales de la vitesse maximum u_{max} à la prédiction réalisée par l'équation (III.9). Il faut remarquer que u_{max} varie beaucoup pour les petits rayons, par contre lorsque r^* augmente, la vitesse u_{max} décroît vers un plateau. Sur la figure III.16(c) est tracé le rayon $r^* = r_{max} - r_s$, rayon maximal de l'écoulement moins l'extension de la source d'injection par rapport au débit molaire d'injection. Nous voyons apparaître la loi de puissance $r^* \propto Q_a^{3/4}$ qui vérifie la relation (III.10) et de la

même manière sur la figure III.16(d), nous pouvons voir apparaître la variation de r^* en fonction de la CMC du tensioactif.

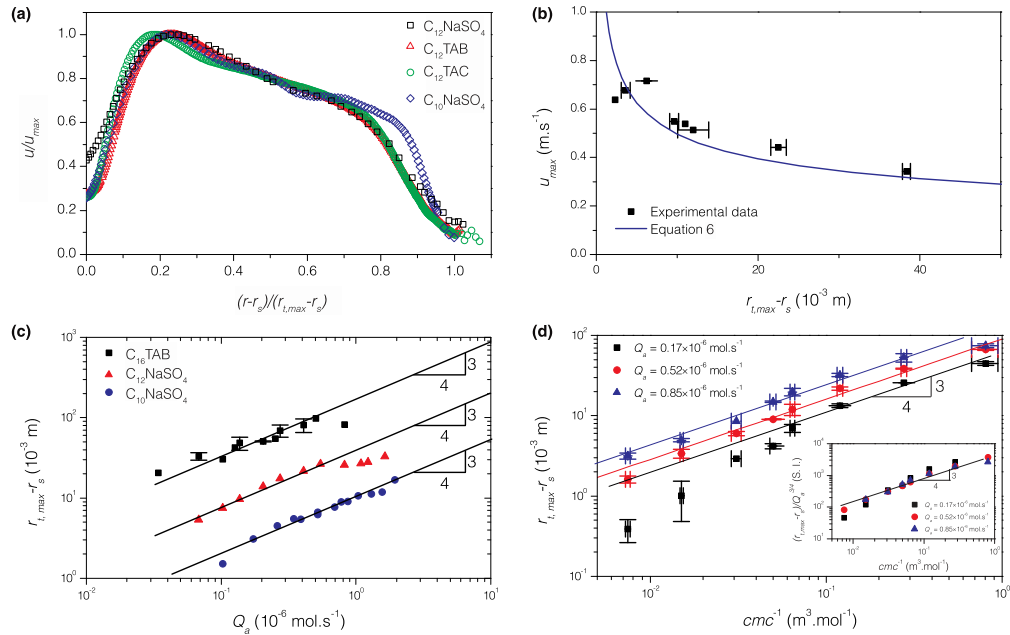


Fig. III.16 (a)-Profil de vitesse u/u_{\max} en fonction de la position radiale adimensionnée $(r - r_s)/(r_t - r_s)$ pour un même débit. (b)-Comparaison entre l'équation (III.9) et leurs données expérimentales. (c)-Comparaison entre l'équation (III.10) et les données expérimentales. (d)- Variation du rayon de la tache en fonction de la CMC du tensioactif.

Ces résultats peuvent être comparés à une autre étude expérimentale similaire menée par Bandi *et al* [52] pour des régimes de concentration différents. Ils étudient un écoulement très semblable généré par du SDS injecté à très faible concentration à la surface d'une couche d'eau. Leur étude est complémentaire à celle de [50], car ils s'intéressent à la décroissance de la vitesse radiale. Ils distinguent deux régimes d'écoulement, le premier est un régime dominé par l'adsorption des tensioactifs (faible concentration) et le deuxième dominé par la dissolution des tensioactifs (grande concentration). Leurs résultats semblent montrer que la vitesse varie spatialement suivant deux lois d'échelles différentes $v_{\text{adsorption}}(r) \propto r^{-3/5}$ ou $v_{\text{dissous}}(r) \propto r^{-1}$. Shreyas Mandre retrouve ces résultats numériquement [53]. Il explique que chacun correspond à un régime différent. $v \propto r^{-4/5}$ correspondrait à un régime pour la dynamique des tensioactifs dominé par la phase adsorbée à la surface, tandis que $v \propto r^{-1}$ correspondrait plutôt à un régime dominé par la phase dissoute dans le volume de liquide. Le premier régime plus rapide correspond à un régime où il n'y a pas beaucoup d'échanges entre la surface et le volume à cause de l'effet Marangoni et où les temps caractéristiques sont bien plus courts que ceux de la dynamique de sorption. Le deuxième régime correspondrait alors plutôt à un régime à l'équilibre entre la surface et le volume.

Outre l'aspect étude de la structure de l'écoulement stationnaire de Marangoni soluto-capillaire, ce travail propose une nouvelle façon simple et rapide de mesurer des caractériser des propriétés du tensioactif utilisé. En mesurant la taille de l'écoulement stationnaire (avec une règle par exemple) et en utilisant l'équation (III.10), nous pouvons directement avoir une mesure de la CMC en connaissant les autres paramètres de l'équation.

L'article de Sébastien Le Roux *et al* [51] insiste plus sur cet aspect. Ils abordent plusieurs points qui sont décrits dans [50] notamment le phénomène de réduction de la taille de l'écoulement par l'accumulation

des gouttelettes d'huile. Pour tester les causes de ce phénomène ils réalisent des manipulations sur une surface d'eau qui est sur le point de déborder du récipient. Dans un premier temps les gouttelettes d'huiles s'accumulent à la surface et au fur et à mesure que le temps passe, la taille de l'écoulement réduit jusqu'à ce que la surface déborde par accumulation de liquide. À ce moment-là, la surface contaminée est éliminée et l'écoulement de Marangoni reprend sa taille stationnaire maximale.

Ils proposent cette fois une description de l'écoulement en couplant les équations de Navier Stokes (III.1) et le transport des molécules tensioactives à la surface (III.5) et (III.5). Les conditions aux limites à la surface sont celles que nous avons décrit dans l'équation (III.6). La résolution de ce système d'équation dans la configuration axisymétrique donne la prédiction suivante pour le rayon et la vitesse maximale de l'écoulement :

Rayon maximal stationnaire de l'écoulement de Marangoni soluto-capillaire :

$$R_{\max}^a \propto \left(\frac{Q}{c^*}\right)^{3/4} \left(\frac{\eta\rho}{\Delta\gamma^2 D^3}\right)^{1/8}.$$

Vitesse maximale de l'écoulement de Marangoni soluto-capillaire :

$$V_{\max}^a \propto \left(\frac{c^* \Delta\gamma^3}{Q}\right)^{1/4} \left(\frac{D}{(\eta\rho)^3}\right)^{1/8}.$$

c^* est la concentration micellaire critique, $\Delta\gamma$ est la différence de tension de surface entre la source et l'eau pure loin de la source, Q est le débit molaire d'injection de surfactant, D est le coefficient de diffusion dans l'eau des tensioactifs, η la viscosité dynamique, et ρ la masse volumique de l'eau. Nous retrouvons la dépendance du rayon du tourbillon avec le flux de tensioactif avec une loi de puissance en $r \propto Q^{3/4}$ comme le montrait le raisonnement de [50]. Plus le débit d'injection augmente plus la taille de l'écoulement est grande, tandis que la vitesse de l'écoulement diminue avec le débit $U \propto Q^{-1/4}$ et inversement avec la CMC. Enfin ils ont vérifié ce modèle pour les différents paramètres de ces équations avec à chaque fois un très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ils mesurent également la pression surfacique $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ (γ_0 est la tension superficielle de l'eau pure et γ est la tension de surface à un instant t) lors de l'accumulation des gouttelettes d'huile hors de l'écoulement de Marangoni. Pour cela ils utilisent un tensiomètre à plaque de Wilhelmy, qui consiste à mesurer la tension superficielle d'un liquide à l'équilibre. La mesure est obtenue en mesurant la force exercée par le liquide sur une plaque que l'expérimentateur tire vers le haut perpendiculairement à la surface du liquide. Π augmente au cours du temps que ce soit en présence des gouttelettes d'huile ou de la solution de tensioactif seule. Par conséquent, l'augmentation de la pression surfacique résulte des impuretés insolubles qui sont toujours présentes dans les solutions de tensioactifs.

Une façon de voir si les insolubles ont un effet sur l'écoulement de Marangoni généré est d'ajouter de façon contrôlée des insolubles. Les expériences que Le Roux *et al* ont menés montrent que pour différentes concentrations en acide myristique la taille de l'écoulement stationnaire ne change pas. Les insolubles ont donc pas ou très peu d'influence sur la structure de l'écoulement de Marangoni. Nous pouvons aussi remarquer que les images de l'écoulement généré par les tensioactifs hydrosolubles présentent aussi des motifs tourbillonnaires.

Ce que nous retenons :

L'écoulement à l'interface entre deux fluides générés par effet Marangoni a été longtemps étudié pour différents types de tensioactifs, solubles et non-solubles. C'est un écoulement radial à la surface d'un liquide dont la taille et la vitesse dépendent de l'intensité de la source qu'elle soit sous forme de chaleur ou de quantité de tensioactifs injectés par unité de temps, de la nature des molécules tensioactives ainsi que de l'état de la surface du liquide.

Cet écoulement fait partie de la famille des écoulements rapides axisymétriques. Ces écoulements sont sujets à l'instabilité divergente qui peut être déclenché lorsque la source de l'écoulement est suffisamment intense. Malgré tout, l'instabilité que nous observons diffère de l'instabilité divergente. Dans la partie 2, nous cherchons à comprendre quel est le mécanisme à l'origine de la génération des tourbillons.

Chapitre IV

Auto-propulsion par effet Marangoni

IV.1 Propulsion d'insectes à la surface de l'eau

Dans la nature, nous pouvons observer des insectes qui profitent de la tension de surface pour survivre, se déplacer et se nourrir à la surface de l'eau [54]. Parmi les plus connus et étudiés citons les *gerris*, ce sont des araignées d'eau qui mesurent environ 5 mm. Elles peuvent se déplacer aisément à la surface des mares comme illustré sur la figure IV.1(a). Elles sont capables de rester sur la surface de l'eau grâce aux poils présents sur leurs pattes qui leur confèrent de l'hydrophobicité et leur permet de s'appuyer sur l'eau sans couler [55, 56]. De cette façon, les *gerris* peuvent se déplacer en ramant avec leurs longues pattes.

Lorsqu'un gerris rame avec sa jambe, il frappe la surface à une vitesse suffisante pour déformer la surface sans traverser la surface de l'eau. Et surtout sans casser le ménisque liquide formé entre la jambe et la surface de l'eau. Le ménisque sert au gerris comme une lame de pagaie pour se propulser en avant. La propulsion du gerris résulte de la combinaison de la force générée par la courbure de l'interface et du frottement de la jambe avec la surface libre. Ces deux forces peuvent être comparées via le nombre de Weber qui traduit la compétition entre les forces d'inertie $\rho v L$ et les forces liées à la courbure γ .

$$W_e = \frac{\rho v L}{\gamma}$$

La vitesse du mouvement des pattes du gerris est telle que le nombre de Weber est évalué égal à $W_e = 0.1$ [57]. Ceci suggère que les forces de courbures prédominent sur les frottements. Dans le cas où $W_e > 1$, la vitesse du mouvement de la jambe serait telle que qu'elle pénétrerait la surface de l'eau. L'énergie transférée par le mouvement de la jambe du gerris à la surface de l'eau est dissipée de deux manières : par la génération de vagues et de tourbillons sous l'eau, au voisinage de la surface. Nous pouvons d'ailleurs voir ces tourbillons sur la figure IV.1(b). Hu *et al* attribuent la majeure partie de la dissipation aux tourbillons dont la quantité de mouvement mesurée est comparable à celle nécessaire au déplacement du gerris. Les vagues seraient seulement un produit dérivé inévitable de la propulsion du gerris et ne contribueraient que pour 1/3 de la dissipation d'énergie [58].

Certains insectes sont capables de se propulser à de très grandes vitesses à la surface de l'eau grâce à l'effet Marangoni [57]. La première observation de la propulsion d'un insecte par effet Marangoni a été relevée par Billard et Bruyant en 1905 : un *stenus* (insecte terrestre) lâché sur une mare, est capable de rejoindre la terre ferme rapidement sans aide extérieure, sans nager ou ramer. Ils parviennent à s'auto-propulser en lâchant des tensioactifs sur l'eau.

Ce phénomène a été observé chez des insectes de la famille des coléoptères, ou d'autres insectes semi-aquatiques comme la *microvelia*. C'est un insecte qui mesure 2 mm de long qui est capable de se propulser

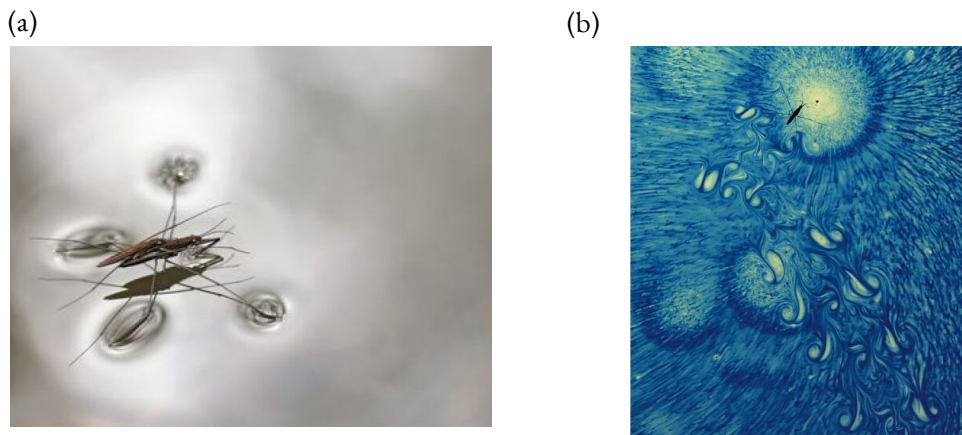


Fig. IV.1 (a) Photo de *gerris* à la surface de l'eau. Nous pouvons voir la déformation de la surface de l'eau sous les jambes de l'araignée d'eau. (b) Visualisation des tourbillons générés par le gerris pendant son déplacement [58].

à des vitesses de l'ordre de $v_{\text{prop}} \approx 20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Cet insecte est visible sur la figure IV.1(b). L'insecte vient de se propulser sur de l'eau et la trajectoire est visible, car les impuretés sur l'eau ont été écartées lors de son passage laissant apparaître une eau plus claire et plus propre.

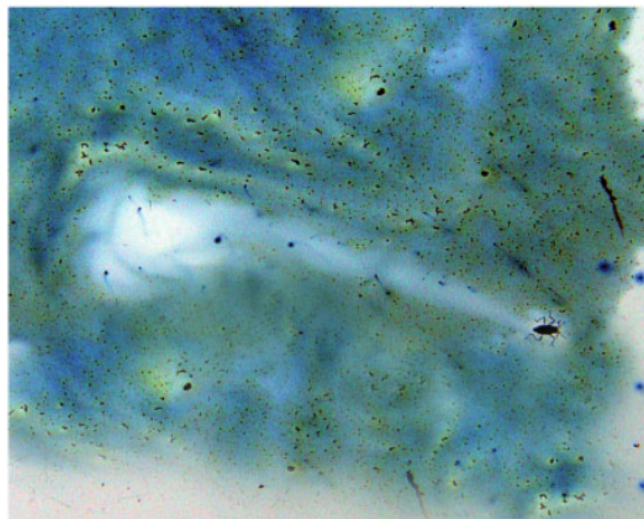


Fig. IV.2 Auto-propulsion de la *Microvelia* sur de l'eau. La traînée du parcours de l'insecte est visible, car en relargant les tensioactifs elle a écarté les impuretés à la surface de l'eau. (Photo prise par Andersen en 1982)

Le mécanisme utilisé par ces insectes a inspiré les chercheurs pour créer des systèmes capables de s'auto-propulser à la surface d'un liquide par effet Marangoni. Burton *et al* [59] ont montré qu'ils pouvaient propulser des petits objets appelés les bateaux de Marangoni à des vitesses similaires à celles de la *microvelia*. Le bateau consiste en un morceau de plastique découpé sur lequel ils accrochent un petit bloc de tensioactif à base d'éthanol. Nous allons voir dans les sections suivantes qu'une large gamme de systèmes très différents capables de s'auto-propulser ont vu le jour. En particulier des billes liquides, des gouttes et des bateaux de camphre. Ces systèmes présentent des dynamiques variées dépendant à la fois du volume de la goutte, de la géométrie du bateau, de la concentration en tensioactifs et de leur environnement.

IV.2 Gouttes et billes liquides

IV.2.1 Les billes liquides

Les gouttes, les billes liquides ou encore des microbulles font partie des systèmes capables de s'auto-propulser. Les premières expériences que nous trouvons dans la littérature concernent la propulsion de gouttes de mercure. Ces expériences consistent à placer une goutte de mercure et un morceau de cristal de dichromate de potassium $Kr_2Cr_2O_7$ dans un récipient rempli d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 . Lorsque le cristal se dissout et atteint la goutte de mercure, celle-ci s'allonge et se déplace vers le cristal. Le mouvement de la goutte de mercure est dû à une force générée par le gradient de concentration du dichromate de potassium autour de la goutte de mercure qui entraîne une anisotropie de la tension de surface autour du mercure et de l'angle de contact [60].

Récemment, les billes liquides ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales comme théoriques [61, 62, 63, 64, 65]. Les billes liquides sont composées d'une solution de tensioactif (SDS) ou de camphre encapsulé dans une couche de poudre de fluorosilicate (voir figure IV.3(a)). Cette enveloppe lui confère de l'hydrophobicité permettant à la bille de rester à la surface de l'eau sans mouiller. La surface de la bille est tout de même perméable, donc la solution de tensioactif peut se dissoudre dans l'eau à travers la paroi de la bille. En se dissolvant dans l'eau le tensioactif génère l'effet Marangoni suffisant pour la propulser. Ces billes sont sensibles à leur environnement chimique comme le montre Pumera *et al* en piégeant une bille dans un labyrinthe où certaines sections sont occupées par du tensioactif. Cette situation est présentée sur la figure IV.3(b). Le tensioactif en orange empêche la bille d'explorer la section qu'il occupe dans le labyrinthe, alors la bille explore le canal en faisant des mouvements de va et vient indiqués par les traits noirs. Ces billes liquides sont étudiées notamment dans le but d'encapsuler des molécules et de les délivrer dans l'organisme [66]. Nous pouvons aussi trouver des exemples des systèmes de bulles auto-propulsées dans la littérature [67, 68].

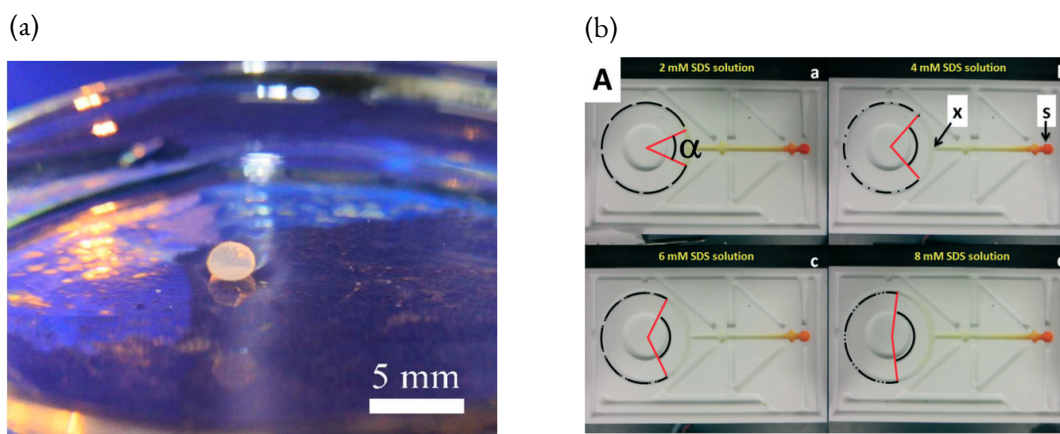


Fig. IV.3 (a) La bille contient une solution de camphre entourée de poudre de fluorosilicate [64]. (b) Une bille est placée dans un labyrinthe dans lequel une solution de tensioactif (en orange) a été placée. La bille explore le labyrinthe tout en évitant la zone occupée par le tensioactif. Elle reste donc piégée dans le chemin tracé en noir [69].

IV.2.2 Les gouttes

Les gouttes sont capables de s'auto-propulser à plusieurs centimètres par seconde comme le montre Sumino *et al* en déposant une goutte d'huile sur une boîte de pétri dont le fond est recouvert d'une

solution de tensioactif (chlorure d'hexadécyltriméthylammonium CTAC) [70]. Lorsque la goutte est posée sur la boîte de petri, les tensioactifs se dissolvent dans la goutte. La tension de surface change autour de la goutte créant une contrainte de Marangoni qui met en mouvement la goutte.

Les études montrent que la trajectoire des gouttes auto-propulsées peut dépendre des conditions initiales (position de la goutte au départ et direction de déplacement) [71]. Si la goutte est placée loin des bords, elle réalise des trajectoires rectilignes tout en rebondissant sur les parois. Si la goutte est placée au bord de la boîte de petri, la goutte suit une trajectoire circulaire le long du bord tout en gardant une distance constante entre la paroi et la goutte. Il semble que cette distance s'explique par l'accumulation de tensioactifs entre la paroi et la goutte. La concentration en tensioactif augmente, ce qui crée une contrainte de Marangoni dirigée vers le centre du récipient et contre-balance la force centrifuge du mouvement circulaire de la goutte. La contrainte de Marangoni explique l'accélération de la goutte pendant les rebonds de la goutte au cours des trajectoires rectilignes. Ils montrent que la vitesse de la goutte dépend de la concentration en tensioactifs et de son volume. À concentration fixée lorsque le volume augmente la goutte ralentit. Pour un volume donné, la vitesse diminue lorsque la concentration augmente.

Outre cela, les gouttes auto-propulsées présentent différents modes de propulsion [72, 73]. Nagai *et al* en déposant des gouttes d'éthanol sur une solution aqueuse de penthanol, montrent que le déplacement de la goutte change avec son volume. Pour des gouttes très petites $V < 0.1 \mu\text{L}$, le mouvement est irrégulier tandis que pour des volumes plus importants $V > 30 \mu\text{L}$, la goutte ne parvient pas à garder sa forme initiale et se brise en plusieurs gouttelettes. Dans le cas de volume intermédiaires $0.1 < V < 200 \mu\text{L}$ les gouttes se déforment et se déplacent rectilinéairement en maintenant la déformation comme illustré sur la figure IV.4.

Pimienta *et al* présentent d'autres résultats en déposant des gouttes de dichlorométhane sur une phase aqueuse de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) [74]. Ils montrent qu'en fonction de la concentration et du temps, différentes dynamiques apparaissent. Pour les plus faibles concentrations, la goutte commence par s'étaler puis se brise continuellement en plusieurs gouttelettes. Dans un second temps elle se met en mouvement en faisant des va et vient latéralement, à chaque changement de direction elle éjecte des gouttelettes. Enfin, en ralentissant, elle suit une orbite circulaire et finit par disparaître.

Lorsque la concentration augmente, un mouvement de rotation s'ajoute au mécanisme décrit précédemment et la goutte se met à tourner sur elle-même comme la figure IV.5 l'illustre (à $c = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). Pour les plus grandes concentrations, nous pouvons même observer différentes formes polygonales au fur et à mesure que le temps passe.

Dans une autre configuration, Piroird *et al* ont montré qu'il est possible de propulser une goutte d'huile dans un capillaire plongé dans une solution aqueuse. Du tensioactif injecté à une extrémité du capillaire met en mouvement la goutte d'huile. Si le capillaire est en silicone, la goutte d'huile de silicone

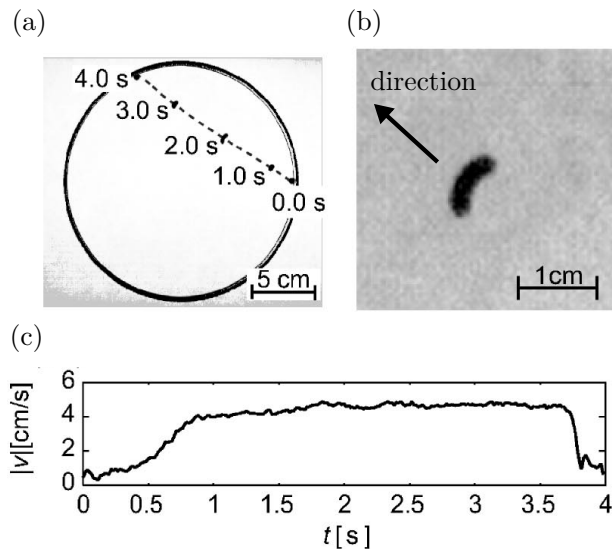


Fig. IV.4 (a) - Trajectoire d'une goutte de volume $V = 10 \mu\text{L}$. (b) - Goutte déformée à $t = 1 \text{ s}$. (c) - Vitesse de la goutte pendant les 4 s [72].

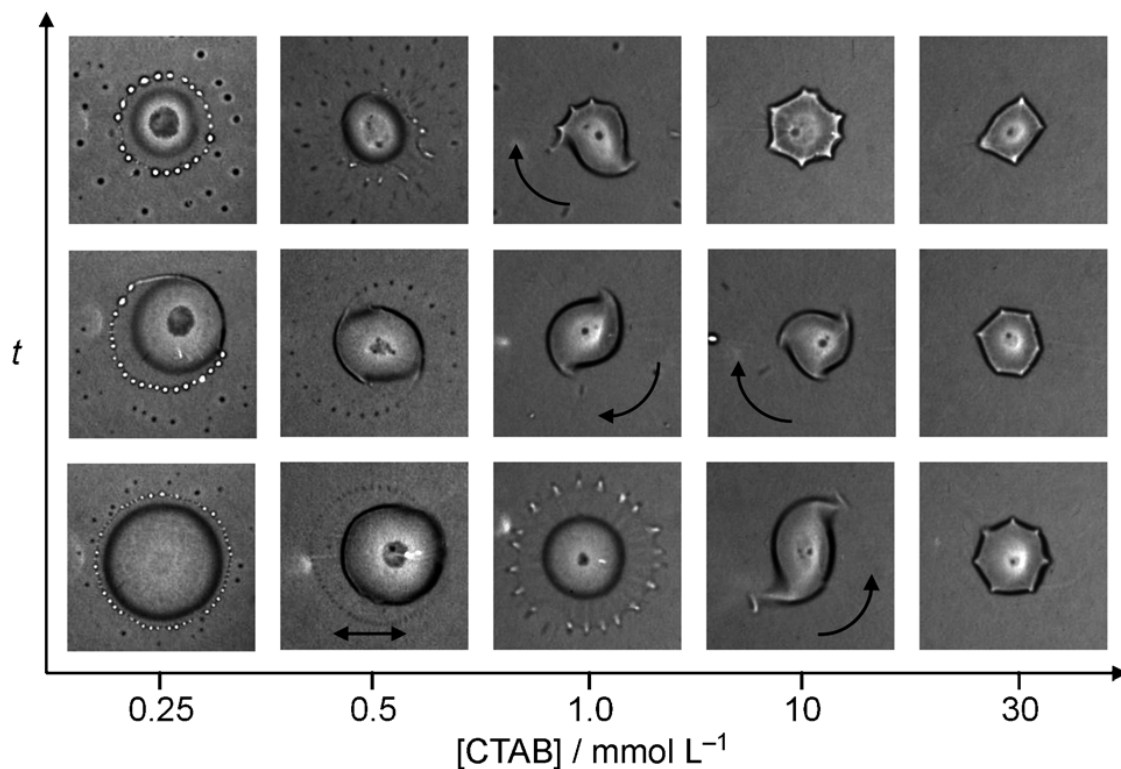


Fig. IV.5 Diagramme de phase de la goutte mise en mouvement par effet Marangoni [74]

mouille la paroi comme illustré sur la figure IV.6(a) alors la goutte s'éloigne de l'extrémité où le tensioactif est injecté à une vitesse de l'ordre de $v \approx 4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Si la goutte d'huile est dans un capillaire en verre, la goutte ne mouille pas la paroi et la solution entoure la goutte dans le capillaire comme illustré sur la figure IV.6(b). Alors la goutte se rapproche de la solution de tensioactifs à une vitesse de l'ordre de $v \approx 30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce phénomène s'explique par un raisonnement sur le gradient de pression créé le long de la goutte par le changement de tension superficielle à une extrémité du capillaire. Le signe de ce gradient de pression dépend du signe de la courbure de la goutte. Dans le premier cas, la courbure est dirigée vers l'extérieur de la goutte où la pression est plus grande, donc la différence de pression de signe positif la pousse vers la droite. Dans le deuxième cas c'est l'inverse qui se déroule.

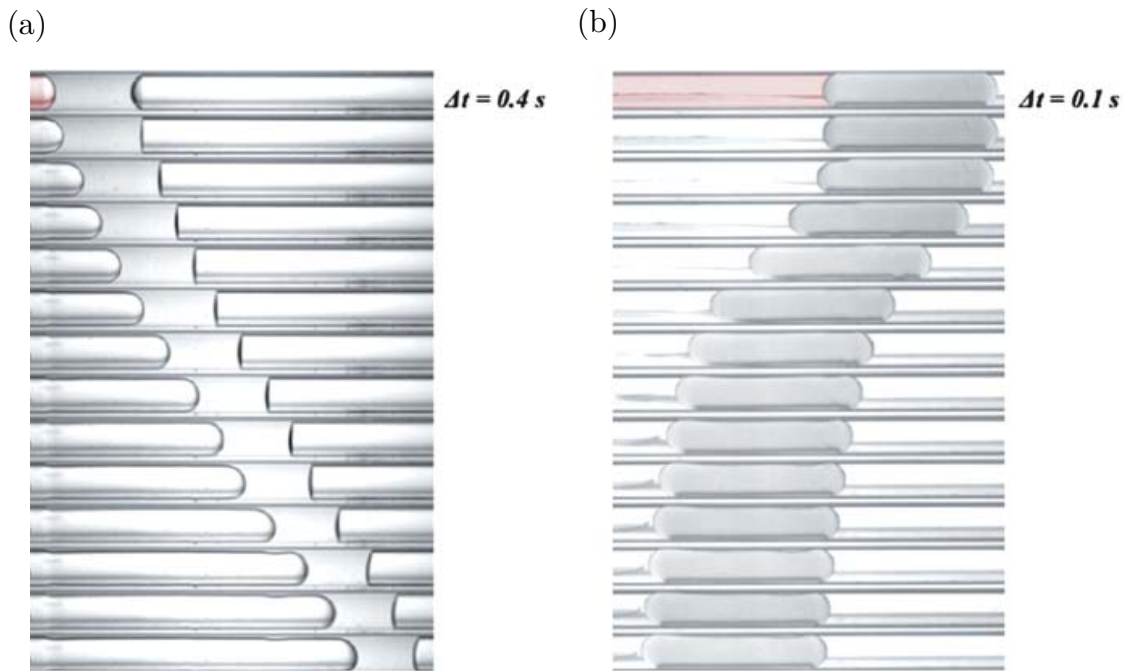


Fig. IV.6 Le tensioactif est injecté à l'extrémité gauche du capillaire. (a) - La goutte dans le capillaire en silicone s'éloigne lentement vers la source de tensioactif. (b) - La goutte dans le capillaire en verre se déplace rapidement vers la source de tensioactif.[75]

Ce que nous retenons :

Nous avons vu dans cette section qu'il était possible de propulser des gouttes et des billes liquides grâce à l'effet Marangoni. Ces systèmes présentent un large panel de dynamiques différentes qui dépendent de plusieurs facteurs : géométrie, concentration en tensioactif, volume et de leur environnement. Tous ces facteurs influencent leurs trajectoires et vitesses de déplacement. Dans la section suivante nous allons présenter un autre système qui a été très largement étudié : les bateaux de camphre.

IV.3 Les bateaux de camphre

Les bateaux de camphre apparaissent dans la littérature dès le XVII^e siècle, utilisés comme jouets pour enfants et encore aujourd'hui comme le montre cet article de Science et Vie Junior [76]. Les premiers articles scientifiques sur ce type de systèmes apparaissent au XIX^e siècle, Charles Tomlinson les évoque en 1862 [77] suivi de Lord Rayleigh en 1890 [78]. Ils sont utilisés pour étudier des phénomènes ayant lieu aux interfaces entre fluides. Le camphre est un composé organique volatile issu de la distillation des racines, tiges et écorces du camphrier. Bien qu'insoluble dans l'eau, il peut s'étaler à sa surface, et changer la tension interfaciale de l'eau avec l'air. La combinaison de l'évaporation et de l'étalement conduit à la possibilité de disperser du camphre à la surface de l'eau sans jamais saturer cette dernière.

Les bateaux de camphre peuvent prendre plusieurs formes et configurations où la géométrie de l'objet change mais aussi la manière avec laquelle le surfactant s'étale à la surface de l'eau. Dans la littérature, les bateaux de camphre peuvent être trouvés sous la forme de bloc de grains de camphre qu'il est possible de sculpter, par exemple en forme de disques axisymétriques. La trajectoire comme la dynamique du bateau

change en fonction de la géométrie du bateau [79] ce qui souligne l'importance de comprendre comment les tensioactifs s'étalent à la surface de l'eau. Pour briser la symétrie et favoriser la propulsion dans un sens privilégié, il suffit de fixer un morceau de camphre à l'arrière d'une structure flottante comme un morceau de plastique [80] comme illustré sur la figure IV.7.

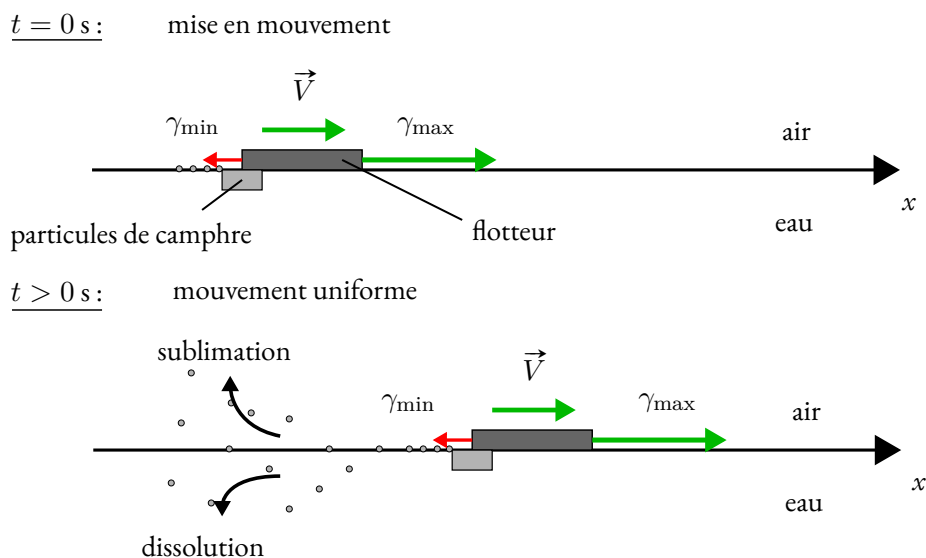


Fig. IV.7 Schéma de la propulsion des bateaux de camphre. À $t = 0$ s le bateau est posé à la surface de l'eau. Les particules de camphre s'étalent asymétriquement, car le flotteur empêche le tensioactif de s'étaler vers l'avant. Il en résulte une différence de tension de surface entre l'avant et l'arrière du bateau, laquelle le propulse vers l'avant. À $t > 0$ s Le bateau se déplace à vitesse constante ($v_b = \text{constante}$), car les particules de camphre s'évaporent dans l'air et laissent la surface propre. Ce schéma est inspiré de [80].

À $t = 0$ s, le bateau est posé sur la surface de l'eau. Les particules de camphre entrent en contact avec l'interface eau-air et s'étalent. L'étalement des particules est asymétrique, car le plastique du flotteur empêche les particules de s'étendre. L'asymétrie établit une différence de tension interfaciale entre la proue et la poupe du bateau. À l'arrière, où les tensioactifs sont plus concentrés, la tension de surface γ diminue jusqu'à γ_{\min} tandis qu'à l'avant, elle reste maximale γ_{\max} . Cette différence de tension de surface génère une force capillaire qui permet de propulser le bateau vers l'avant. Comme le camphre est peu soluble et volatil, il s'évapore dans l'air. Par conséquent l'interface entre l'eau et l'air ne se sature jamais et la différence de tension de surface perdure dans le temps jusqu'à ce que le camphre se soit volatilisé [81].

Ces objets pourtant très simples présentent des comportements très variés suivant les conditions expérimentales : leur forme, la géométrie du récipient, l'environnement chimique ainsi que la présence d'autres objets du même type à la surface de l'eau. Il a été démontré qu'il est possible de contrôler le déplacement des bateaux en changeant la forme de celui-ci [79]. Une pastille de camphre en forme disque a une trajectoire circulaire, mais si nous déformons un peu le disque, l'asymétrie lui fournit une direction privilégiée par rapport à la rotation. Cet effet est illustré sur les figures IV.8(a) et (b). En lui donnant une forme qui présente un axe de symétrie, le bateau de camphre peut se déplacer rectilignement comme sur la figure IV.8(c).

La trajectoire et la nature du mouvement sont aussi définies par l'environnement chimique dans lequel les bateaux se trouvent. Nous avons constaté cela lors de la propulsion des billes et des gouttes. En effet, si le pH de la solution sur laquelle le bateau se déplace change, alors son mouvement est modifié. Suivant le pH, le mouvement du bateau peut être intermittent, uniforme ou peut être arrêté [82].

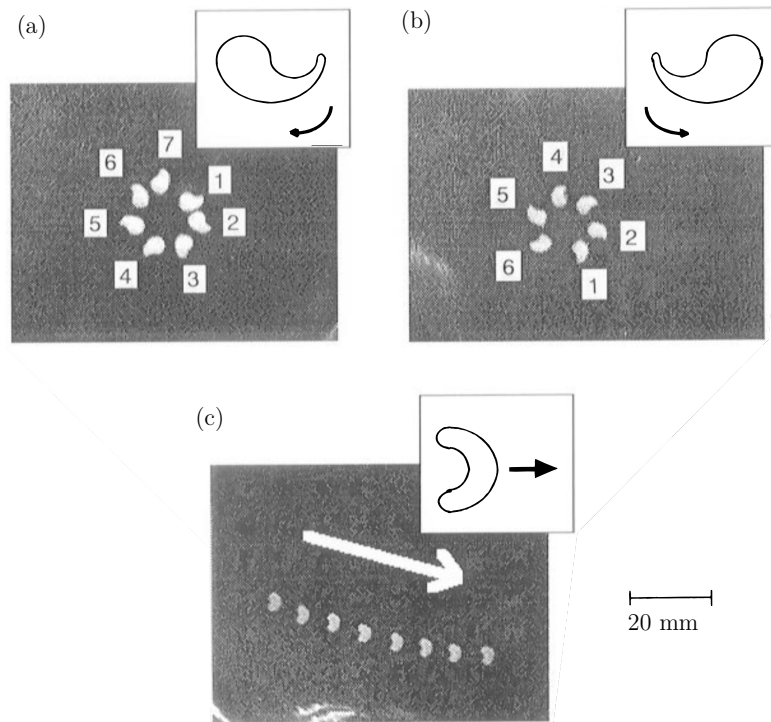


Fig. IV.8 Effet de la forme sur la trajectoire du bateau de camphre. (a) Le bateau tourne dans le sens des aiguilles d'une montre. (b) Le bateau tourne dans le sens trigonométrique. (c) Le bateau va tout droit. Source [79].

Lorsque plusieurs bateaux sont placés dans un même canal, nous pouvons observer des mouvements synchronisés après quelques secondes. Différents modes de propulsion synchrones sont mis en évidence dans la littérature [83, 84, 85, 86]. Les bateaux se synchronisent via la modulation de leur vitesse. Pendant que le premier bateau accélère le deuxième décélère et inversement créant un mouvement oscillatoire périodique en opposition de phase [83]. Les bateaux interagissent via le dépôt de tensioactifs qu'ils laissent derrière eux lors de leur passage sur la surface de l'eau. Le mouvement du bateau suivant est perturbé par le changement de la tension interfaciale. La figure IV.9 recense plusieurs modes de synchronisation entre bateaux. (i.a) Nous pouvons trouver un mode stationnaire où deux bateaux se suivent séparés par une distance fixe. (i.b) Des modes réciproques où les bateaux s'éloignent et se rapprochent successivement dans le canal. (i.c) Des modes intermittents où deux bateaux se suivent en se rapprochant et s'éloignant périodiquement. (i.d) Lorsqu'un nombre plus important de bateaux a été posé dans le canal, nous pouvons observer des modes de collisions en chaîne ou encore (i.e) des modes de bouchons. Dans ce dernier mode, nous pouvons même observer l'apparition d'ondes de chocs qui se propagent dans le système. Ces ondes sont semblables à ce qui est observé sur les autoroutes lorsque le trafic est dense [84, 85].

Si les bateaux sont libres de se déplacer sur une surface large, nous observons des mouvements collectifs lorsqu'un nombre suffisant de bateaux est posé sur le liquide [86, 87]. En effet, à partir d'un nombre suffisant de bateaux posés sur la surface, ils se déplacent en groupe et dans une même direction (voir figure IV.9(ii.b)) jusqu'à même former des motifs stationnaires (voir figure IV.9(ii.c)).

Ces observations suggèrent des analogies possibles avec des systèmes de matière active vivante où les

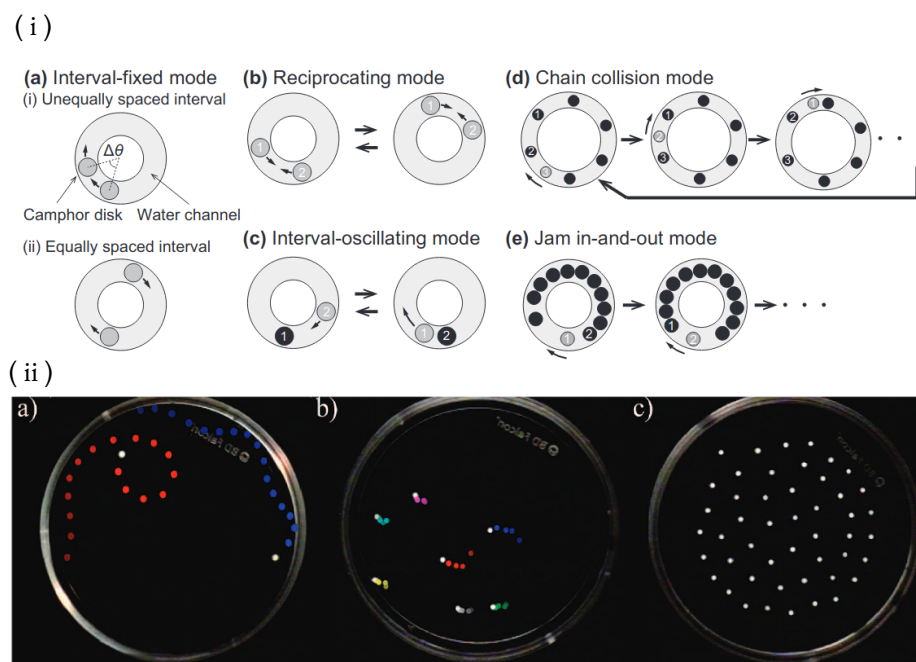


Fig. IV.9 (i) Schéma des différents types de comportements collectifs des disques de camphre dans un canal circulaire [85]. (i.a) Deux disques se déplacent à la même vitesse soit avec un espacement fixe soit oscillant. (i.b) Des mouvements réciproques. (i.c) Mouvement oscillant. (i.d) Mouvement en chaîne. (i.e) Modes de bouchons avec propagation d'une onde de choc. (ii) Des images de bateaux de Marangoni. [86] (ii.a) Deux bateaux se déplacent indépendamment l'un de l'autre. (ii.b) Sept bateaux se déplacent dans une même direction. (ii.c) 48 bateaux sont posés dans la cuve, et forment un motif stationnaire.

acteurs peuvent prendre des décisions comme des vols d'oiseau ou des bancs de poissons. D'un point de vue industriel, ces objets semblent avoir des applications intéressantes. Par exemple, des cohortes de bateaux de Marangoni ont été utilisés comme moyen de créer du mélange et du démixage [88]. Certains chercheurs s'intéressent à ce type de système dans le but de développer des micro-robots [89], tandis que d'autres voient dans ce type de système un moyen de générer de l'énergie, par exemple en créant un courant électrique grâce à un aimant placé sur le dos du bateau [90].

IV.4 Modélisation de la propulsion des bateaux de Marangoni

IV.4.1 Modélisation de la propulsion des bateaux de camphre

Plusieurs modèles tentent d'expliquer la propulsion de ce type d'objets grâce à l'effet Marangoni. Premièrement, le camphre diffuse depuis le morceau attaché au flotteur vers la surface de l'eau et diminue la tension interfaciale de l'eau autour du camphre. À cause de la forme asymétrique de l'objet, la couche de camphre s'étale de façon hétérogène ce qui entraîne l'apparition d'un gradient de concentration et un gradient de tension de surface autour du bateau. C'est alors que le bateau est propulsé en direction de la région où la tension de surface est la plus grande pour réduire la différence de tension de surface. En considérant ce mécanisme en trois étapes, nous pouvons essayer de modéliser la situation décrite sur la figure IV.10. Il s'agit d'un bateau de camphre formé d'un morceau de camphre taillé en forme de disque et posé dans un canal rempli d'eau distillée. Le bateau est propulsé par l'effet Marangoni.

Sachant cela, Hayashima *et al* [92, 93, 94, 91] modélisent le mouvement d'un bateau de camphre réduit à son barycentre. Le mouvement de la particule est décrit par la deuxième loi de Newton. La variation de

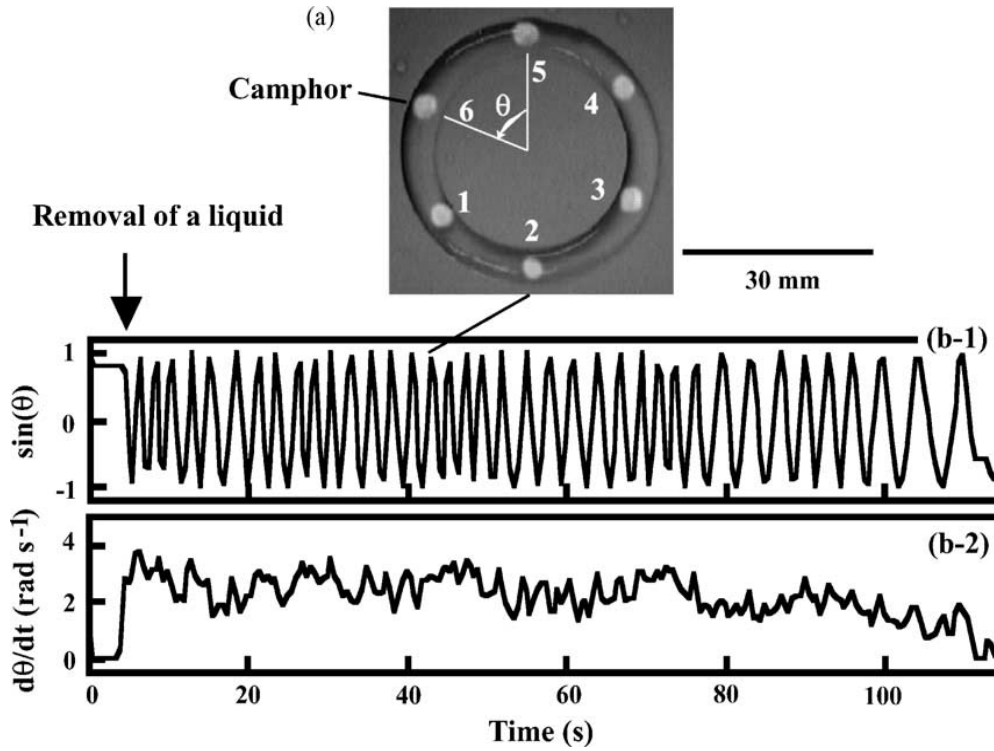


Fig. IV.10 (a) Bateau de camphre en mouvement le long du canal circulaire. (b) Mesure de la vitesse de rotation du bateau autour du centre du cercle $d\theta/dt$. Source [91]

la quantité de mouvement du bateau est la somme d'une **force de propulsion**, qui correspond à une force capillaire générée par la différence de tension de surface autour du bateau et d'une **force de frottement** qui s'oppose au mouvement : la force de Stokes ηv .

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{\nabla} \gamma(\vec{c}(\vec{r}, t), t) L - \eta \vec{v}(t). \quad (\text{IV.1})$$

\vec{v} correspond au vecteur vitesse du centre de masse du bateau de Marangoni, $c(\vec{r}, t)$ est la concentration en tensioactifs qui a diffusé, ρ pour la masse volumique du morceau de camphre et η pour la viscosité de l'eau. La difficulté dans cette équation réside dans l'expression de la force de propulsion de Marangoni. $\Delta\gamma$ dépend du profil de la concentration en tensioactif autour du nageur. Or le profil de concentration dépend de comment les molécules s'étaient sur la surface et de leur affinité avec les fluides de part et d'autre de l'interface. Le camphre est peu soluble donc il se dissout peu dans l'eau mais est très volatile. Par conséquent, le profil de concentration sera affecté par le taux d'évaporation du camphre dans l'air. De plus, le profil de concentration risque d'être affecté par l'écoulement de Marangoni qui peut transporter les molécules. En effet, nous avons vu dans le chapitre III sur la dynamique d'étalement d'une goutte de tensioactif que l'écoulement de Marangoni peut altérer la dynamique d'étalement d'une goutte de tensio-actif. Cela pose la question de comment le réservoir se vide, est-ce par la diffusion des molécules ou est-ce que l'écoulement de Marangoni génère une succion supplémentaire du réservoir vers l'eau.

Dans le cas des bateaux de camphre, l'effet Marangoni semble entretenir la propulsion du bateau à une vitesse constante. Au démarrage les bateaux accélèrent jusqu'à atteindre des vitesses de l'ordre $5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,

donc le réservoir se vide peu à peu au cours du temps tout en permettant de conserver la différence de tension de surface autour du bateau. Les auteurs écrivent la relation entre γ la tension superficielle de l'eau et la concentration en tensioactif à partir de mesures expérimentales :

$$\gamma(c(r, t)) = \frac{\gamma_0}{\alpha c(r, t) + 1} [93]. \quad (\text{IV.2})$$

Avec α une constante et γ_0 la tension superficielle de l'eau pure. Grâce aux équations (IV.1) et (IV.2) et si nous connaissons le profil de concentration le long de l'interface, nous sommes capables de déterminer l'évolution de la vitesse du bateau. $c(r, t)$ est déterminé par l'équation de transport des tensioactifs sur l'interface. L'étalement diffusif des molécules de camphre sur la surface est contrebalancé par son évaporation et par sa dissolution dans l'eau. L'équation qui prend en compte ces mécanismes est la suivante :

$$\frac{\partial \vec{c}}{\partial t} = D \Delta \vec{c} - k \vec{c} + F.$$

D est le coefficient de diffusion du camphre vers la surface de l'eau, $k = k_1 + k_2$ est la somme des ratios de l'évaporation et de la dissolution de la couche de camphre à l'interface entre le liquide et l'air. F est une fonction liée à la diffusion d'un grain de la couche de camphre vers l'interface entre l'eau et l'air. Le profil de concentration qui est le moteur de la diminution de la tension de surface est obtenu numériquement et résulte en un mouvement uniforme du bateau (IV.1). Les solutions de ce système d'équations montrent que pour des valeurs de la viscosité de η au-dessus d'un seuil critique η_c , le bateau de camphre cesse de bouger. Et la vitesse maximale du bateau augmente avec la diminution de la viscosité.

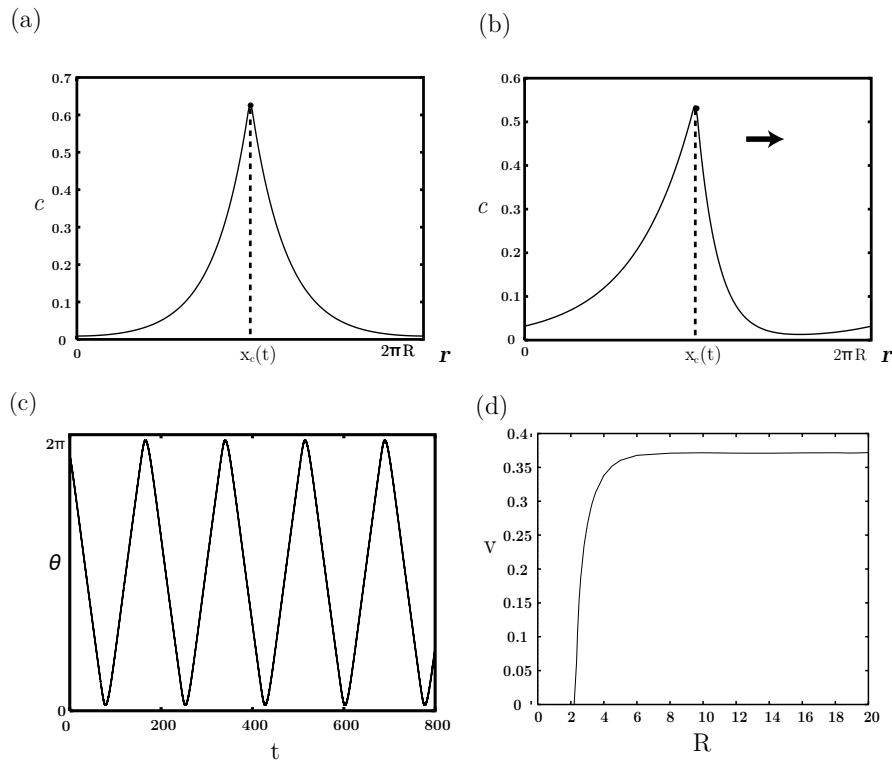


Fig. IV.11 Résultats numériques des modèles. (a) Profil spatial de la concentration surfacique de camphre pour un disque de camphre immobile. x_c est la position du barycentre du bateau de camphre. (b) Pour un disque en mouvement, le profil de concentration est asymétrique. La direction de propulsion est indiquée par la flèche. (c) Mouvement uniforme du bateau dans le canal circulaire. (d) Profil de vitesse du bateau en fonction du rayon du canal circulaire. Source [91]

Jusqu'ici nous n'avons pris en compte dans le modèle le fait que la force capillaire apparaît lorsqu'il existe une différence de tension de surface autour du bateau. En revanche, nous avons vu que l'effet Marangoni s'accompagne souvent d'un écoulement généré par la différence de tension de surface. Cet écoulement n'a pas été pris en compte dans la modélisation jusqu'à présent.

IV.4.2 Modélisation de la propulsion avec l'écoulement de Marangoni

E. Lauga *et al* ont montré qu'il fallait, en plus des arguments avancés précédemment, prendre en compte les effets de l'écoulement de Marangoni dans le problème [95]. Ils modélisent le système par un disque rigide relarguant des tensioactifs insolubles à la surface d'un liquide visqueux comme illustré par le schéma suivant IV.12.

Le modèle décrit par Lauga *et al* se base sur une équation d'état linéarisée qui fait le lien entre la variation de la tension de surface et le profil de concentration en tensioactifs à la surface du liquide. En se plaçant dans la limite des faibles nombres de Reynolds, capillaire et de Péclet, il est alors possible d'estimer les profils de concentration en tensioactifs, de pression dans le liquide et de vitesse de propulsion du disque. Ils montrent à travers leurs calculs que négliger le frottement visqueux dû à l'écoulement de Marangoni sur le flotteur surestime la vitesse de propulsion du bateau de 50%. Par conséquent, l'écoulement de Marangoni semble jouer un rôle important dans l'étude de la propulsion des Bateaux de Marangoni/camphre.

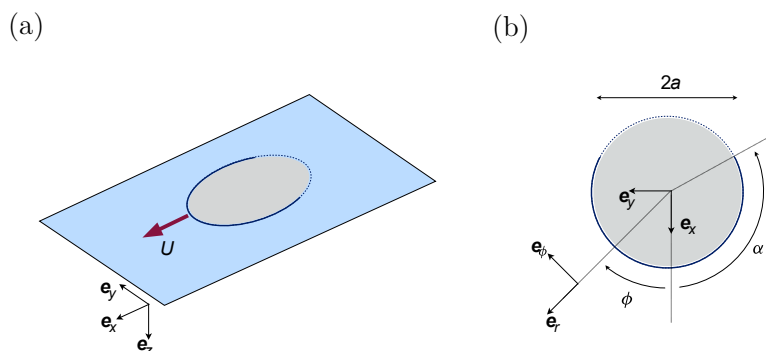


Fig. IV.12 Un disque solide localisé à la surface semi-infinie. La partie avant du disque est supposé imperméable aux tensioactifs tandis que l'arrière relargue des tensioactifs (entre π et α) entraînant la propulsion vers l'avant du disque. Source [95]

L'importance de l'écoulement de Marangoni est également soulevée par l'étude de Hendrik Ender et Jan Kierfeld [96] plus récente. Cette étude numérique considère une sphère symétrique dans un écoulement de Stokes qui relargue avec un flux continu des molécules tensioactives. Ender *et. al* à travers leur étude numérique à faible nombre de Reynolds montrent l'existence de deux régimes principaux de propulsion des Bateaux de Marangoni.

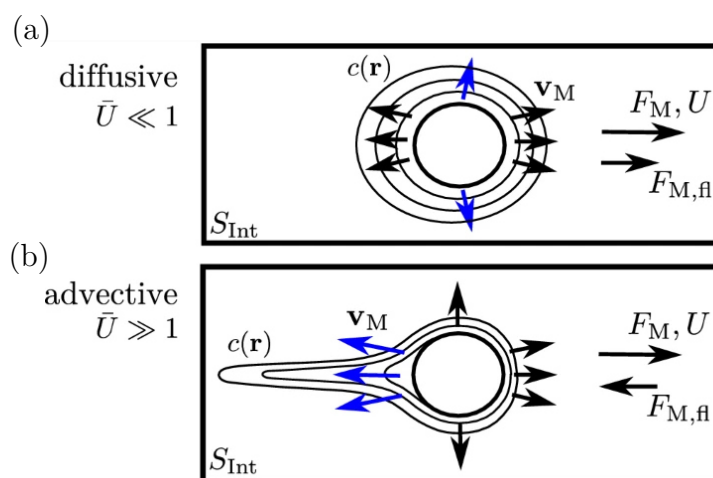


Fig. IV.13 Schéma des champs de concentration autour d'un bateau de Marangoni. (a) - Régime diffusif de l'étalement des tensioactifs. L'écoulement de Marangoni favorise la propulsion du flotteur. (b) - Régime d'étalement dominé par le transport des molécules par l'écoulement de Marangoni. L'écoulement de Marangoni s'oppose au mouvement du flotteur. Source : [96]

Le premier régime correspond à une situation où le profil de concentration en tensioactif est dominé par la diffusion, même s'il est légèrement perturbé par l'écoulement. Nous pouvons voir sur l'image que le champ de concentration est légèrement étiré vers l'arrière. Dans ce cas, l'écoulement de Marangoni est dirigé vers l'avant à cause de la petite asymétrie du profil de concentration comme illustré sur la figure IV.13. Ce régime correspond à des faibles vitesses de propulsion du bateau. Ender *et al* considèrent la force de propulsion de Marangoni comme la somme de deux forces : la force de Marangoni directe, qui est une force capillaire notée F_M et la force de frottement de l'écoulement de Marangoni $F_{M,flow}$ tel que

$F_{M,totale} = F_M + F_{M,flow}$. Dans le cas du régime diffusif, $F_{M,flow}$ est positive et augmente la force totale de propulsion, car l'écoulement de Marangoni est dirigé dans le sens de la propulsion du bateau.

Le second régime correspond au cas où le bateau se déplace à grande vitesse. Dans ce cas-ci, l'écoulement de Marangoni est perturbé car les molécules sont advectées par l'écoulement et entraîne l'étirement du champ de concentration comme illustrée sur la figure IV.13(b). Ce profil de concentration entraîne plusieurs conséquences. La première change la direction de l'écoulement de Marangoni et son impact sur la propulsion du bateau. En effet, la concentration augmente fortement à l'arrière du bateau et crée un écoulement de Marangoni radial représenté par les flèches bleues de la zone plus concentrée vers la zone moins concentrée. Dans ce cas l'écoulement de Marangoni est de sens opposé à la propulsion du bateau et agit comme une source de dissipation de l'énergie. De plus, ce phénomène génère des cellules de recirculation sous la surface entre la pointe de la trainée et le bateau. Ils remarquent aussi que l'allongement du profil de concentration donne lieu à une décroissance plus lente du gradient de tension de surface. En somme, $F_{M,flow}$ devient négatif et s'oppose à la propulsion du bateau, donc la force totale de propulsion de la sphère diminue. La compétition entre la convection par l'écoulement de Marangoni et la diffusion des molécules sur le profil de concentration des tensioactifs est décrit par le **nombre de Péclet**. Ce nombre adimensionné s'écrit :

$$Pe = \frac{LU}{D},$$

où D est le coefficient de diffusion des molécules dans le liquide, L une longueur caractéristique de l'objet et U la vitesse du bateau. Leurs simulations numériques montrent que dans le cas du régime diffusif, $F_{M,flow} = F_{M,tot} - F_M$ augmente d'un ordre de grandeur la force totale. Nous voyons cet effet sur la figure IV.14 dans la limite où $\bar{U} \ll 1$. Au contraire, dans le régime dominé par l'advection $\bar{U} \gg 1$ la force de l'écoulement $F_{M,flow}$ semble ne pas avoir d'effet et peut être considérée comme négligeable.

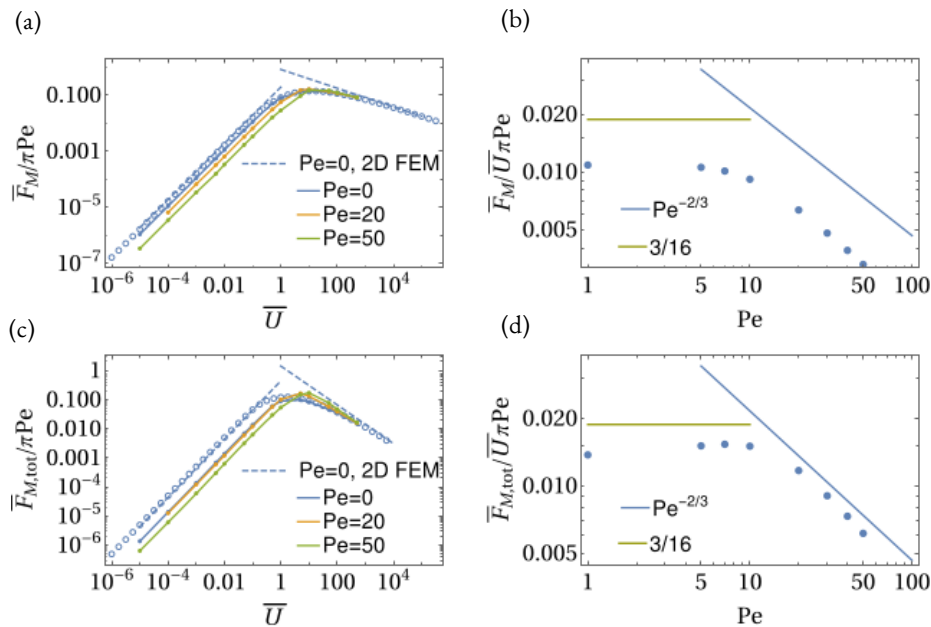


Fig. IV.14 Résultats numériques sur l'influence de l'écoulement de Marangoni sur la force totale de propulsion $F_{M,tot}$ en fonction de la vitesse de propulsion de la sphère \bar{U} et du nombre de Peclet Pe [96].

IV.5 Les bateaux de Marangoni soluto-capillaires

Nous avons montré dans la première partie de cette thèse que l'effet Marangoni peut être déclenché par des tensioactifs hydrosolubles (voir le chapitre III). Il est donc aussi possible de propulser des bateaux de Marangoni à l'aide de tensio-actifs hydrosolubles. L'usage de tensioactifs solubles ajoute un degré de complexité au problème car ces tensio-actifs solubles restent à la surface du liquide ou dans le volume pendant le voyage du bateau.

Lorsque le bateau de Marangoni se déplace à la surface de l'eau les tensioactifs contenus sur le bateau sont libérés sur la surface du liquide et s'étalent. L'étalement des tensioactifs solubles sur le liquide est une situation hors-équilibre, car les tensio-actifs peuvent désorber et s'adsorber à l'interface en plus d'être transportés par l'écoulement de Marangoni. La dynamique d'adsorption et de désorption est traduite par la relation entre la concentration surfacique des tensioactifs $\Gamma(r, t)$ et la concentration en volume des tensioactifs c ainsi que la variation de la tension interfaciale $\gamma(r, t)$ à chaque instant pendant le mouvement du bateau.

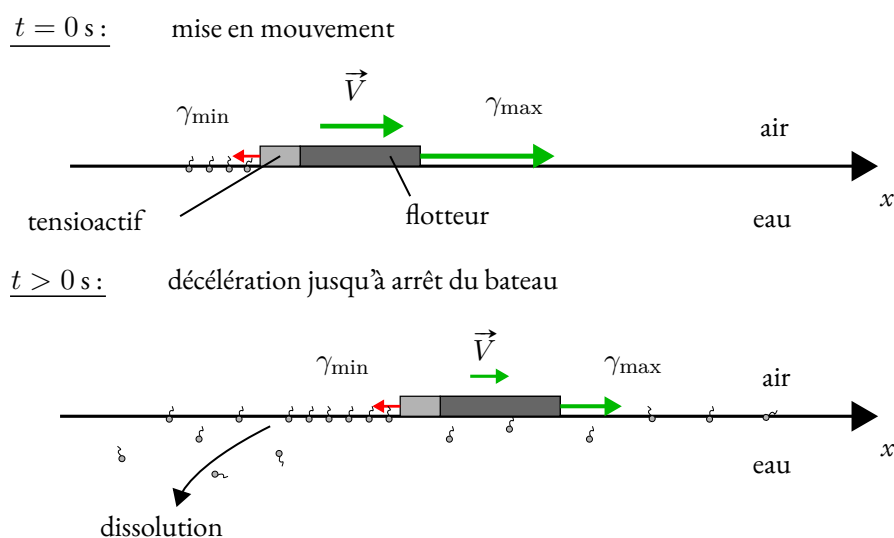


Fig. IV.15 Schéma des bateaux de Marangoni solubles

Pendant le mouvement du bateau les tensioactifs peuplent la surface et le volume de liquide, donc la tension interfaciale du liquide diminue au cours du temps jusqu'à ce que la concentration en tensioactifs au voisinage du bateau ne puisse plus créer une différence de tension de surface suffisante pour générer sa propulsion. La vitesse du bateau diminue avec la diminution de la différence de tension de surface jusqu'à son arrêt complet lorsque $\Delta\gamma = 0$ entre la proue et la poupe du bateau (voir figure IV.15).

Quelques études sur la propulsion des bateaux de Marangoni solutal ont été publiées. Parmi ces publications, il a été montré qu'il est possible de propulser un flotteur rectangulaire en plastique, en déposant des gouttes d'éthanol (soluble dans l'eau) [97]. Une très petite seringue est attachée sur le flotteur et remplie de la solution d'alcool qui s'écoule lentement par gravité à l'arrière du flotteur. Dès que l'éthanol s'étale sur l'eau, il change la tension de surface à l'arrière du bateau. Le flotteur est alors propulsé en avant. Les auteurs montrent que la trajectoire du bateau peut être choisie en changeant la direction d'étalement des tensio-actifs, par exemple en orientant la sortie de la seringue dans une direction donnée le bateau change de direction.

Plusieurs types de systèmes sont possibles, certains sont très élaborés : les micro-bateaux (larges de 4 mm) sont construits avec une résine nommée SU-8 couramment utilisée dans la fabrication de micro-systèmes. Ces flotteurs ont l'arrière plat tandis que l'avant est arrondi comme un hors-bord. Sur le flotteur en résine, ils déposent un réservoir d'isopropanol (IPA). Ces bateaux peuvent atteindre des vitesses moyennes entre $0.15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $0.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [98].

D'autres études portent sur des bateaux en forme de disque recouverts d'une solution tensioactive soluble [99]. Ils mesurent la trajectoire et la vitesse du bateau, ainsi que le champ de vitesse de l'écoulement autour de lui. Lorsque le bateau est posé sur l'eau l'effet Marangoni propulse le flotteur qui atteint sa vitesse maximale en 0.2 s puis décroît au cours du temps jusqu'à s'arrêter. Sur la figure IV.16(a) nous avons reporté leurs mesures de vitesses en fonction du temps et de la concentration. Notons que la vitesse diminue avec la concentration. De plus, avec la concentration la trajectoire change aussi : aux grandes concentrations le flotteur semble tourner plus souvent que si la concentration est faible (voir figure IV.16(b)). Ils caractérisent la transition du mouvement rectiligne à circulaire par un nombre de Reynolds critique compris entre $112 < Re_c < 180$.

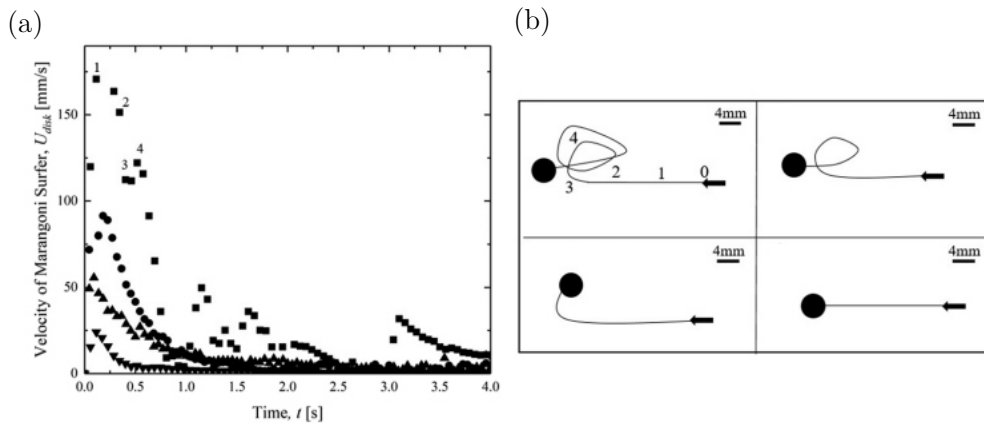


Fig. IV.16 Mesures de la vitesse de propulsion du bateau de Sur *et al* [99]. (a) Évolution de la vitesse du flotteur en fonction du temps pour différentes concentrations. ■ 100% en masse de IPA ● 50% en masse de IPA ▲ 30% en masse de IPA ▼ 20% en masse de IPA. (b) i. 100% ii. 50% iii. 30% iv. 20% en masse de IPA.

Enfin, les mesures de PIV montrent qu'au-delà de ce nombre critique des tourbillons apparaissent dans la traînée du bateau et le détournement de sa trajectoire rectiligne initiale vers une trajectoire circulaire. La figure IV.16(c) montre le champ de vitesse autour du bateau à faible concentration d'IPA, les tourbillons sont générés au départ du bateau en $(0, 0)$ puis s'évanouissent. Dans ces conditions la direction du bateau n'est pas perturbée par l'écoulement et suit une trajectoire rectiligne. Au contraire, à grande concentration, donc à grande vitesse, les tourbillons sont générés par le passage du bateau et semblent suffisamment intenses pour perturber la trajectoire rectiligne du bateau, jusqu'à l'entraîner dans un mouvement circulaire.

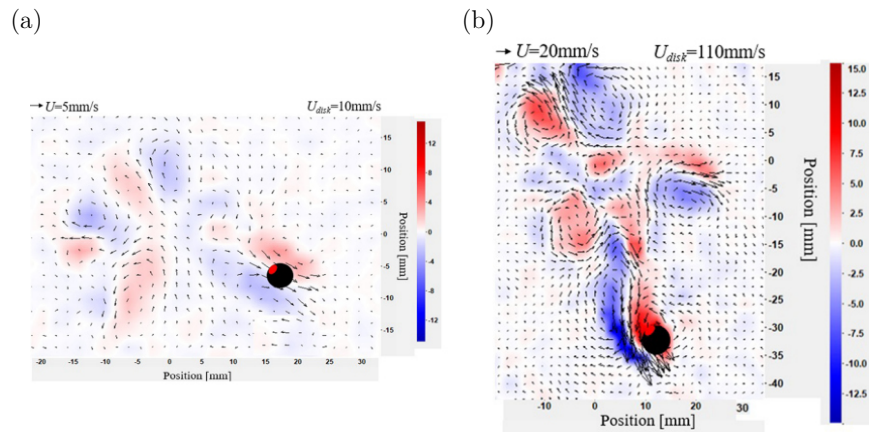


Fig. IV.17 Mesures de PIV de Sur *et al* [99].(a) - Représentation de la vélocimétrie de l'écoulement autour du flotteur pour 20% de masse en IPA. (b) - Pour 100% de masse en IPA.

Ce que nous retenons :

Dans la littérature, les études menées sur les bateaux propulsés par effet Marangoni s'intéressent particulièrement aux types de trajectoires que les bateaux peuvent suivre et surtout comment les contrôler. Les trajectoires changent en fonction de la géométrie, de la concentration en tensioactif et de l'environnement chimique dans lequel le bateau se trouve. La vitesse des bateaux semble pouvoir être contrôlée en changeant la concentration de la solution de tensioactif responsable de l'effet Marangoni.

À notre connaissance, peu d'études se sont intéressées aux effets physico-chimiques et thermodynamiques des tensio-actifs sur la propulsion des bateaux.

Chapitre V

Problématique

Génération de vorticité à la frontière de l'écoulement soluto-capillaire :

Nous avons vu que les écoulements de Marangoni (thermo ou soluto-capillaires) aux interfaces fluides-fluides produisent des motifs très variés. De l'apparition de structures ressemblant à des doigts lors du dépôt d'une goutte tensioactive sur une couche mince à la génération de cellules de recirculation ou de tourbillons lorsque l'effet Marangoni est entretenue sur couche épaisse.

Les écoulements de Marangoni sur couche épaisse sont des écoulements radiaux et axisymétriques, pour cette raison ils font partie d'une famille plus large d'écoulements sujets à l'apparition de l'instabilité divergente. Lorsque la source de l'écoulement divergent est suffisante pour briser la symétrie de l'écoulement des cellules de recirculation sont susceptibles d'apparaître. Cependant, l'écoulement de Marangoni que nous étudions diffère aussi bien par la structure de l'écoulement que par les tourbillons qui sont générés. En effet, l'écoulement est quasi-stationnaire radial et axisymétrique et la vorticité est générée à la frontière de l'écoulement, même pour des débits supérieurs au seuil de l'instabilité divergente. Au-delà duquel elle s'évanouit. De plus, les vortex sont émis par paires simultanément tout autour de l'écoulement de Marangoni. Dans la première partie de cette thèse, nous avons essayé de répondre à la question suivante : Quel est le mécanisme de génération de vorticité à la frontière de l'écoulement de Marangoni soluto-capillaire ?

Effet de la physicochimie sur la propulsion des bateaux de Marangoni :

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la propulsion de petits objets par effet Marangoni. Ce sujet a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature. Les systèmes auto-propulsés permettent de comprendre comment des insectes sont capables de se propulser à la surface de l'eau à des vitesses de l'ordre du demi-mètre par seconde. Des applications médicales existent aussi par le design de capsules auto-propulsées pour amener des molécules dans le corps humain. La robotique aussi s'intéresse à ces systèmes pour créer des microrobots propulsés par effet Marangoni. Toutes les études qui ont été menées s'intéressent aux trajectoires ainsi qu'à l'influence de l'environnement sur le déplacement des bateaux de Marangoni. Cependant l'étude systématique de la relation entre la propulsion du bateau et la physicochimie des tensioactifs a été peu explorée. Dans la seconde partie de cette thèse nous cherchons à comprendre comment la physicochimie des tensioactifs influence la propulsion des bateaux de Marangoni.

Deuxième partie

Cahier d'illustrations

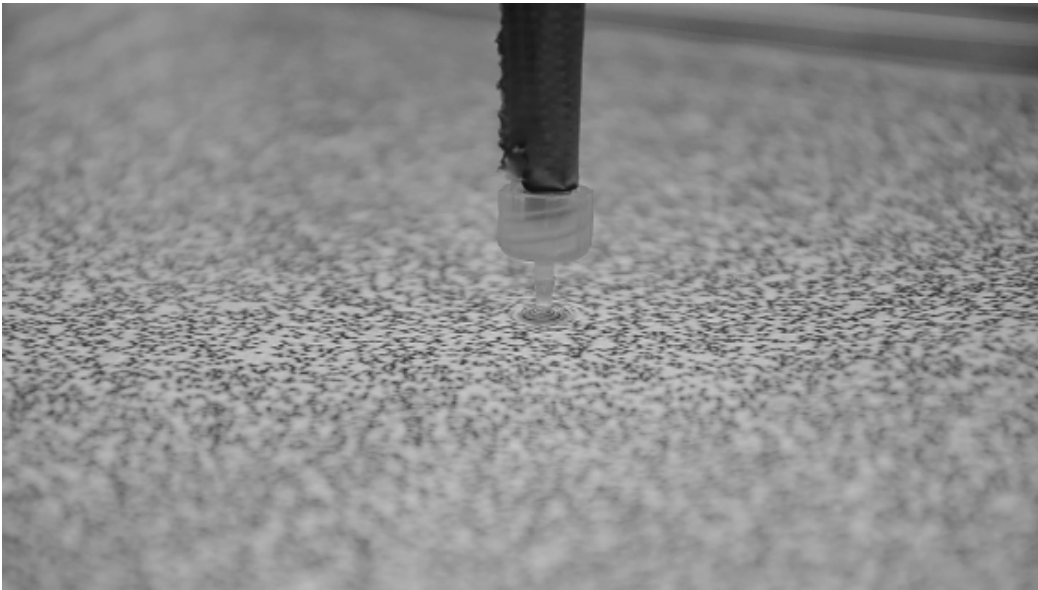


Fig. V.1 Injection de la solution de tensioactif à la surface de l'eau ultra-pure. Nous avons placé sous la cuve un motif de points noirs aléatoires permettant d'observer l'écoulement sans traceurs. Ce motif permet de mesurer la déformation de la surface de l'eau par l'écoulement grâce à la méthode de Free Surface Synthetic Schlieren [100].



Fig. V.2 Injection de l'émulsion de tensioactif à la fin d'une expérience. La surface de l'eau est saturée par l'émulsion et l'écoulement de marangoni n'existe plus.

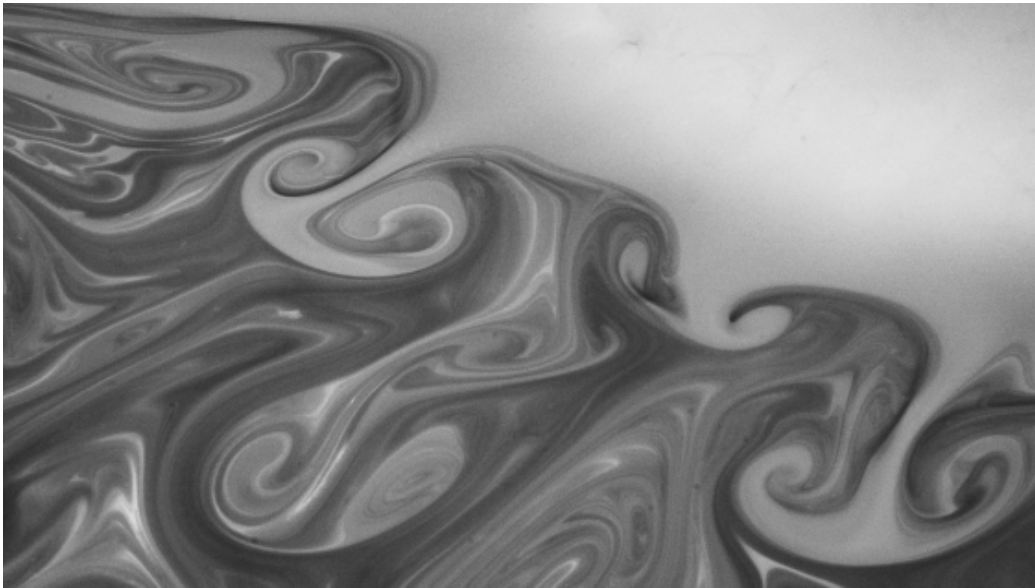


Fig. V.3 Génération de Tourbillons par l'écoulement de Marangoni, pour une épaisseur d'eau de $h = 15 \text{ mm}$ et un débit molaire de $Q_a = 1.2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

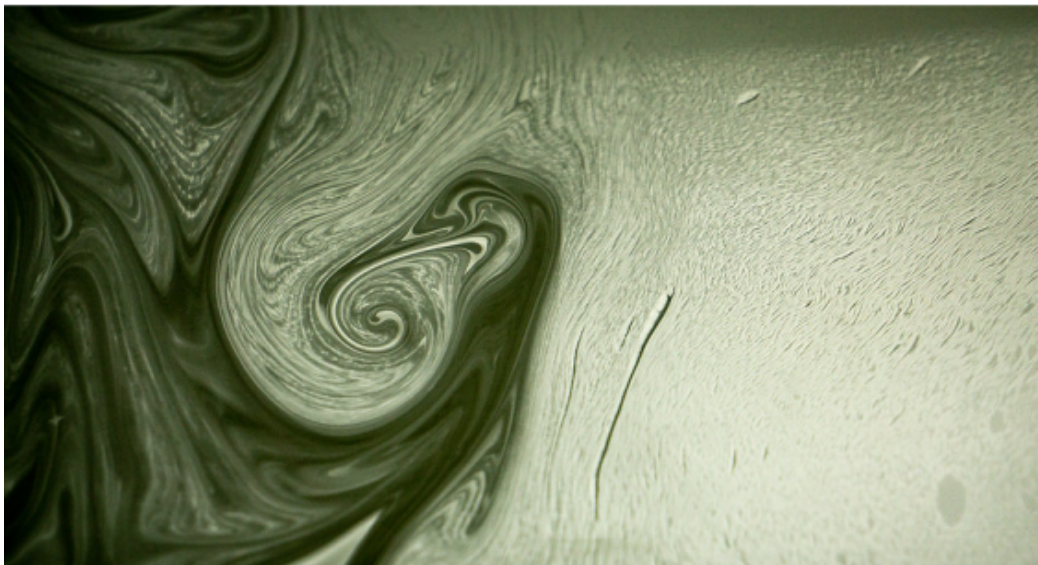


Fig. V.4 Visualisation d'un tourbillon sur la fin d'une expérience. On voit que la surface de l'eau est déjà saturée par l'émulsion.

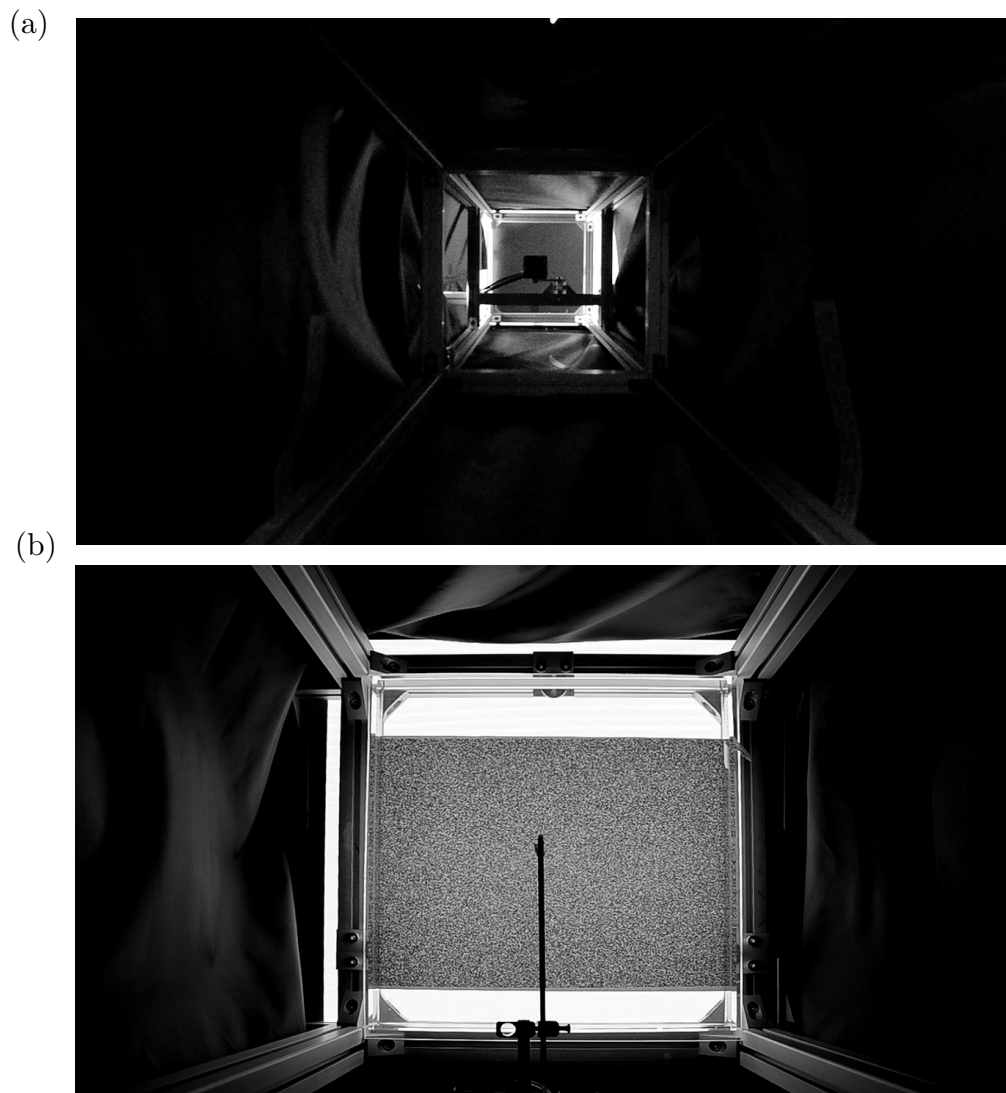


Fig. V.5 (a) - Caméra fixée à 3 m de hauteur au dessus du bassin. (b) - vue du motifs qui sera déformé par l'écoulement de Marangoni.

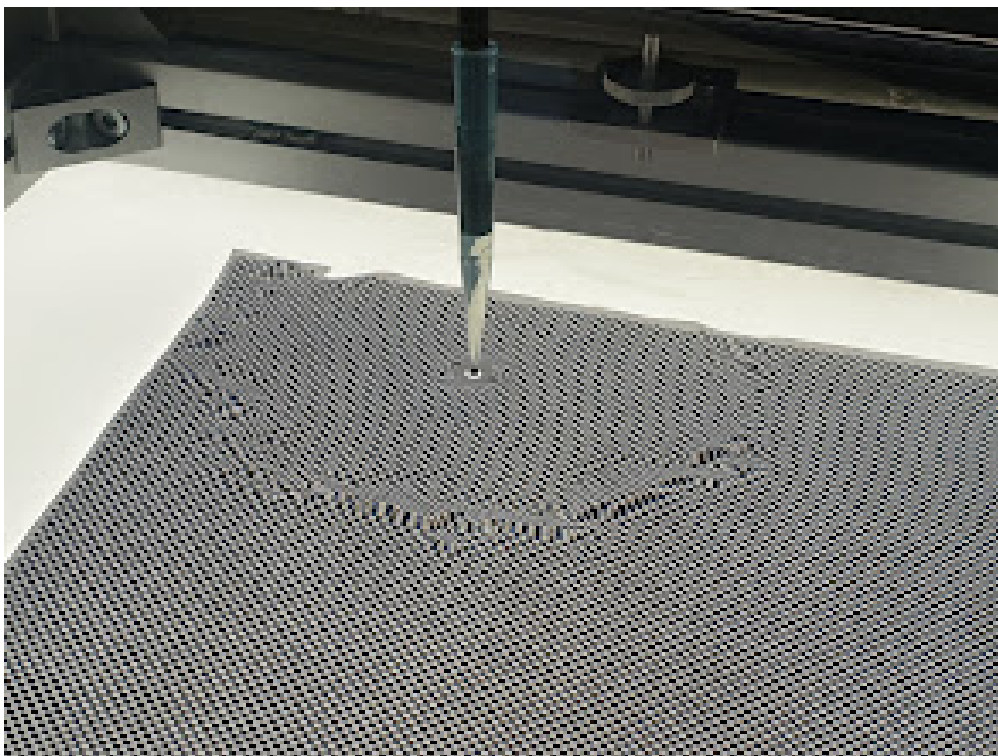


Fig. V.6 Injection de la solution de tensioactif sur une couche d'eau de 10 mm d'épaisseur.

(a)



(b)



Fig. V.7 Surface saturée en émulsion de tensioactif et d'huile d'olive à la fin des expériences. La trace des tourbillons qui ont été émis reste.



Fig. V.8 Instabilité de Crow à l'arrière d'un avion. Nous pouvons observer de droite à gauche la déstabilisation des tubes de vorticité.

Troisième partie

Génération de vorticité à l'interface

Chapitre VI

Techniques expérimentales

VI.1 Visualisation de l'écoulement de surface

VI.1.1 Génération de l'écoulement de Marangoni et visualisation

L'écoulement que nous étudions est un écoulement axisymétrique de taille finie. Il est produit en déposant une solution aqueuse de tensioactif à la surface d'une couche d'eau ultra-pure. Le tensioactif utilisé est le Tetradecyltriméthylammonium bromide (TTAB, Sigma Aldrich). La solution de tensioactif est obtenue en dissolvant une masse $m_{\text{tensioactif}} = 3.363$ g de TTAB dans un volume d'eau ultra-pure $V_0 = 50$ mL de façon à obtenir une solution concentrée ($c_0 = 200$ mM, ≈ 50 fois la CMC(TTAB)). Cette solution est déposée à la surface de l'eau avec un débit molaire constant noté Q_a (voir figure VI.2(a)) imposé par un pousse seringue Harvard Apparatus PHD Ultra. La solution de tensioactif est transparente. Par conséquent une fois déposée sur l'eau, nous ne pouvons pas distinguer l'écoulement de la surface de l'eau. Dans le but de visualiser l'écoulement, nous injectons une émulsion composée d'huile d'olive et de solution de tensioactif.

L'émulsion est préparée avec deux seringues : l'une contenant un volume d'huile d'olive de $V_{\text{olive}} = 60\%V_{\text{total}}$ et l'autre un volume de la solution de tensioactif de $V_{\text{tensioactif}} = 40\%V_{\text{total}}$. Les deux seringues sont connectées à travers un tube de longueur $L = 1$ cm en plastique et de diamètre intérieur $d = 3$ mm (voir figure VI.1). En faisant passer les liquides d'une seringue à l'autre alternativement, nous parvenons à créer une émulsion homogène, présentant des gouttelettes d'huile de diamètre de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ [50, 51, 101]. Avec cette taille de gouttes et la fraction d'huile (60%), l'émulsion peut rester stable plusieurs heures grâce aux tensioactifs qui stabilisent l'émulsion [102]. Les gouttelettes d'huile permettent de visualiser l'écoulement. Nous enregistrons les images de cet écoulement avec une caméra Imaging Source (DMKU445) avec une fréquence de dix images par secondes $f_{\text{cam}} = 10$ Hz.



Fig. VI.1 Fabrication de l'émulsion.

Lorsque l'émulsion est déposée sur la surface de l'eau pure, l'effet Marangoni déclenche l'écoulement que nous pouvons voir sur la figure VI.2(b). Cette figure montre une photo de l'écoulement au bout de

$t = 30$ s après l'injection, pour une épaisseur d'eau dans le bassin $h = 15$ mm et un débit molaire de $Q_a = 0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. L'image est obtenue par transmission, le panneau de leds est placé sous la cuve et la caméra capte les rayons lumineux transmis par la surface liquide sur laquelle l'émulsion s'étale.

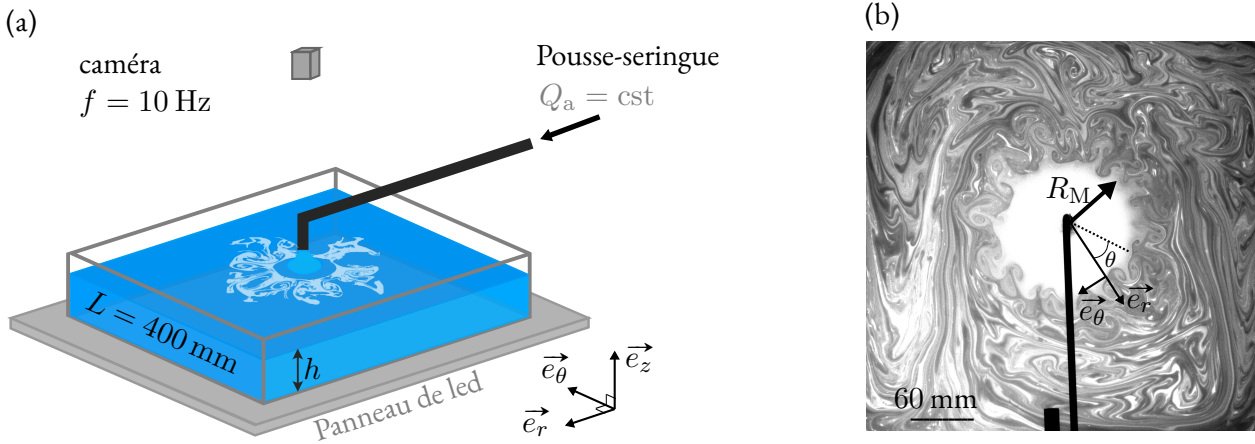


Fig. VI.2 (a) - Schéma du dispositif expérimental. Composé d'une cuve en plexiglas ($L \times L \times H = 400 \times 400 \times 40$ mm) contenant de l'eau ultra-pure posée sur un panneau de leds pour l'éclairage. (b) - Photo de l'écoulement de Marangoni quasi-stationnaire pour une épaisseur d'eau $h = 15$ mm et un débit molaire de $Q_a = 0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous observons sur cette photo les émissions de tourbillons tout autour du bord de l'écoulement.

La zone de couleur blanche correspond à une zone de faible densité de gouttes d'huile puisqu'elles sont transportées par l'écoulement de Marangoni à une vitesse de l'ordre de $v \approx 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Lorsque les particules atteignent le bord de l'écoulement en $r = R_M$, la vitesse de l'écoulement diminue rapidement (environ d'un ordre de grandeur $v \approx 0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (voir section III.5.2). Au voisinage de cette région, les gouttelettes d'huile s'accumulent et diffractent la lumière ce qui nous permet de voir l'écoulement en dehors de la zone de Marangoni. Les zones blanches correspondent à une faible concentration d'huile car elles sont transportées par l'écoulement de Marangoni tandis que les zones plus sombres correspondent à un écoulement plus faible donc à une accumulation des gouttelettes d'huile.

VI.1.2 Traitement d'image et caractérisation de l'écoulement de Marangoni

Pour étudier la structure de l'écoulement à l'extérieur de la zone de Marangoni nous procédons à un traitement d'image qui consiste à « déplier » l'image de l'écoulement. Pour cela nous faisons une transformation polaire de la configuration axisymétrique (figure VI.2) en utilisant la librairie scikit image sous Python [103]. L'image est projetée dans le plan polaire de coordonnées (r, θ) avec comme origine la source d'injection de la solution de tensioactif. Nous obtenons des figures comme celle qui présentée sur la figure VI.3(a) avec en abscisse l'angle θ autour de la source, et en ordonné la distance à la source r . En bas de la figure VI.3(a) la région de couleur noire correspond à la source, en $\theta = 2\pi$ nous pouvons reconnaître la tige qui permet d'amener l'injection jusqu'au centre du bassin en $r = 0$. La région de couleur claire qui s'étend depuis la source jusqu'à l'émission des tourbillons (R_M) correspond à l'extension de l'écoulement de Marangoni (de distance R_M). À partir de cette distance nous remarquons que l'apparition des tourbillons. Grâce à cette visualisation nous pouvons identifier clairement les paires de tourbillons qui sont émises au même instant t le long du bord de l'écoulement. Nous sommes capables de mesurer systématiquement une longueur angulaire notée α qui représente l'extension le long de laquelle nous pouvons compter N émissions de paires de tourbillons.

Une fois cette représentation obtenue, nous pouvons calculer l'autocorrélation ligne par ligne de

l'image. Le calcul de l'autocorrélation permet de déterminer la structure spatiale de l'image sur laquelle les pixels sont organisés. Si l'image présente des motifs qui se répètent nous verrons un signal périodique. Dans le cas contraire la fonction d'autocorrélation devrait être nulle. Le résultat du calcul de la fonction d'autocorrélation est présenté sur la figure VI.3(b). Il faut noter que le long de la ligne qui correspond à la frontière de l'écoulement de Marangoni, indiquée par les $\rightarrow\leftarrow$, les paires de vortex s'étalent de façon régulière le long du front de l'écoulement. Le calcul de la fonction d'autocorrélation permet de révéler la nature périodique de l'arrangement des émissions des paires de tourbillons. Ensuite, la mesure de la variation d'intensité de la fonction d'autocorrélation le long de cette ligne permet d'obtenir la figure VI.3(c) qui montre effectivement une fonction périodique décroissante en fonction de θ . La décroissance du signal est liée aux effets de bords sur le calcul de la fonction d'autocorrélation. Sur ce signal nous pouvons mesurer une distance angulaire moyenne que l'on note Θ . La comparaison entre les mesures de VI.3(a) et de VI.3(c) montrent que $\Theta = \frac{\alpha}{N}$ et donc correspond effectivement à une distance angulaire moyenne. À partir de cette quantité nous définissons λ comme la distance entre deux émissions de paires de vortex le long du bord de l'écoulement de Marangoni.

- **Distance angulaire moyenne :**

$$\Theta = \frac{\alpha}{N}. \quad (\text{VI.1})$$

- **Distance entre deux émissions de vortex :**

$$\lambda = R_M \Theta.$$

Nous utilisons cette méthode pour mesurer la période angulaire moyenne Θ à partir de laquelle nous obtenons la distance entre paires de tourbillons λ en fonction de l'épaisseur de la couche d'eau dans le bassin et du débit molaire d'injection de tensioactifs. Les résultats sont présentés dans la section VII.1.

VI.2 Schlieren

Un écoulement hydrodynamique qui a lieu près d'une interface entre deux fluides peut la déformer soit en exerçant une pression dessus soit en la cisillant par diffusion de la quantité de mouvement ou par une combinaison des deux effets. L'effet Marangoni génère un écoulement suffisamment fort pour déformer la surface de l'eau. Pourtant nous observons difficilement à l'œil nu la déformation de l'interface. Pour y parvenir nous utilisons un motif dont nous verrons la déformation à travers l'interface. C'est la méthode de Schlieren : « Synthetic Schlieren Imaging » (SSI) de Sanders Wildeman [104] que nous utilisons. C'est une méthode optique, non invasive, qui consiste à capturer des images d'un motif à travers une interface transparente. Le motif est un échiquier constitué de carreaux noirs et blancs disposés périodiquement (voir figure VI.4).

Lorsque la surface du liquide est au repos, l'image du motif à travers l'interface eau - air reste inchangée. En revanche, si un écoulement déforme l'interface alors l'image du motif à travers la surface est modifiée. En effet la surface n'étant pas plate, les rayons lumineux sont déviés par la courbure de l'interface comme illustré sur figure VI.5. En comparant une image déformée par l'écoulement et une image de référence (*i.e.* lorsque l'interface est plate, donc au repos) nous pouvons mesurer un déplacement du motif $\delta \vec{r}(x, y)$. Grâce au déplacement du motif nous pouvons calculer la pente de la déformation $\vec{\nabla} \zeta$ comme suit :

$$\vec{\nabla} \zeta = -\frac{\delta \vec{r}}{h^*}, \text{ avec } \frac{1}{h^*} = \frac{1}{\alpha h_p} - \frac{1}{H} [\text{100}]. \quad (\text{VI.2})$$

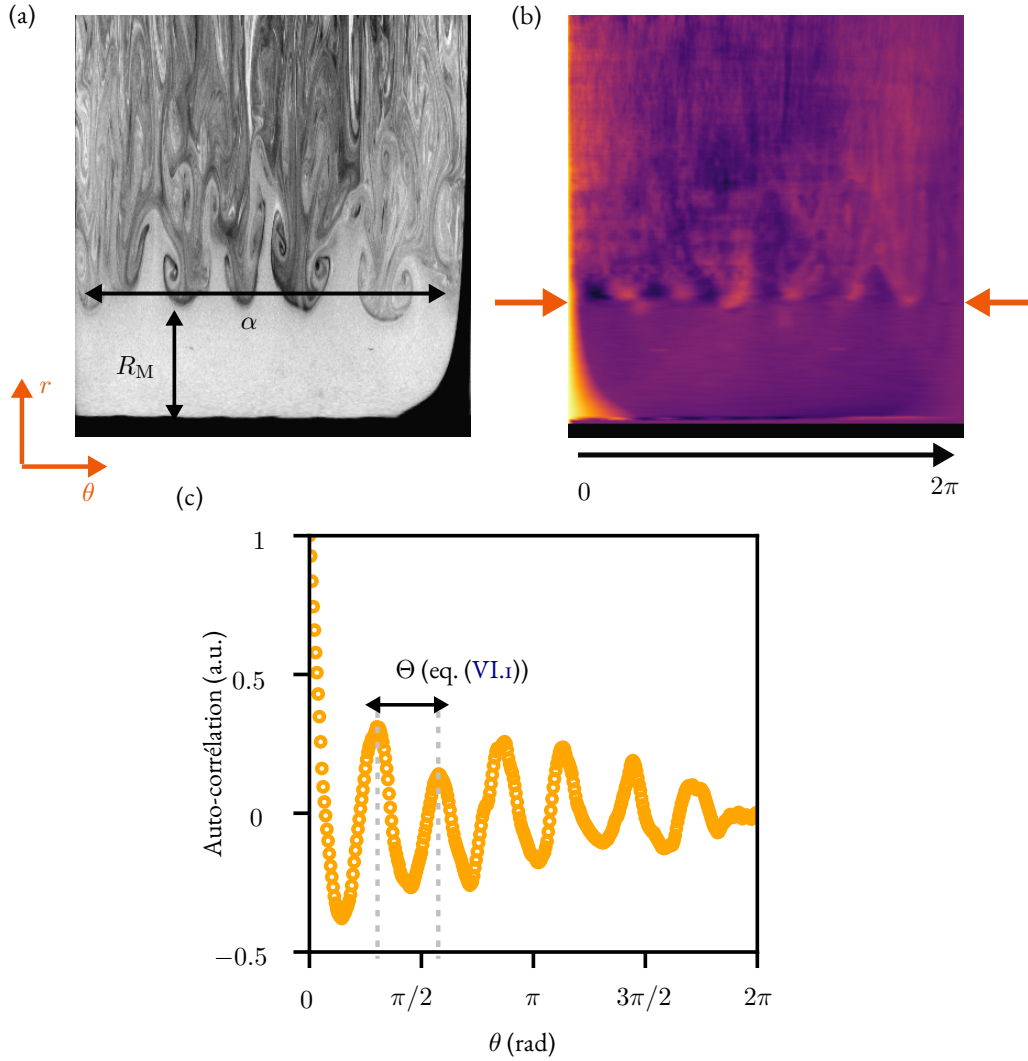


Fig. VI.3 Observation des motifs des tourbillons (a) - C'est la transformée polaire d'une photo, vue de dessus. La configuration axisymétrique est projetée dans les coordonnées polaires (r, θ) . (b) - Sur cette image est représentée l'autocorrélation ligne par ligne de l'image. (c) - Les deux flèches orange sur la (b) indiquent la ligne le long de laquelle nous traçons la fonction d'autocorrélation.

α est un coefficient basé sur les indices de réfraction n_{air} et n_{liquide} de l'air et du liquide respectivement. H est la distance entre le motif et la caméra et h_p est l'équivalent de la hauteur du liquide, calculé à partir de l'épaisseur h_i et des indices n_i des différentes couches de matière entre le motif et l'interface (voir figure VI.5). Dans notre cas, l'interface est séparée du motif par l'épaisseur d'eau $h_{\text{liquide}} \in [5; 35]$ mm dans la cuve et d'une plaque de plexiglas de $h_{\text{plexiglas}} = 2$ cm. Donc la hauteur équivalente h_p se calcule comme suit :

$$h_p = h_{\text{liquide}} + \frac{n_{\text{liquide}}}{n_{\text{plexiglas}}} h_{\text{plexiglas}}.$$

En intégrant l'équation (VI.2) nous mesurons la déformation verticale ζ de l'interface par rapport à son état au repos, ce qui permet de reconstruire le champ de déformation de l'ensemble de la surface.

Pour analyser les films d'acquisition de la déformation, nous utilisons l'algorithme proposé par Wildeman, qui est disponible sur son github (<https://github.com/swildeman/fcd>) [104]. Ces algorithmes sont basés sur une méthode spectrale pour mesurer le déplacement des pixels noirs $\delta \vec{r}$. Le

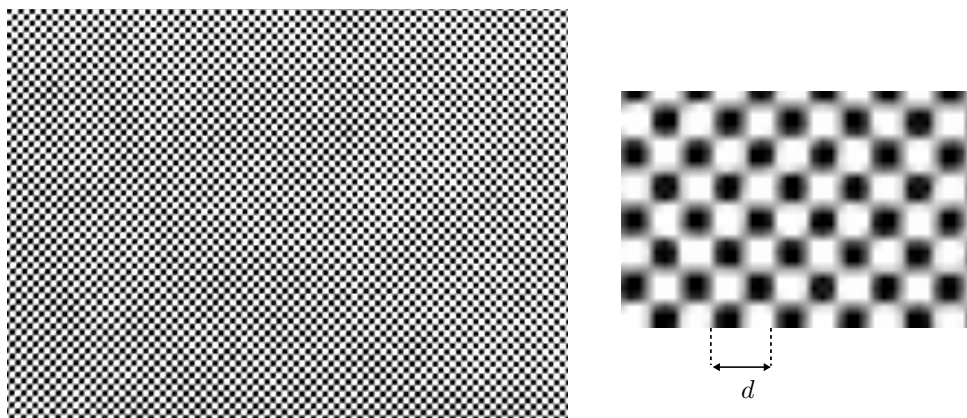


Fig. VI.4 Feuille du motif de Schlieren au repos à travers l'interface eau-air. Motif sous forme d'échiquier pour la méthode de SSI, à la caméra la période du motif est de $d = 7px = 3.6$ mm.

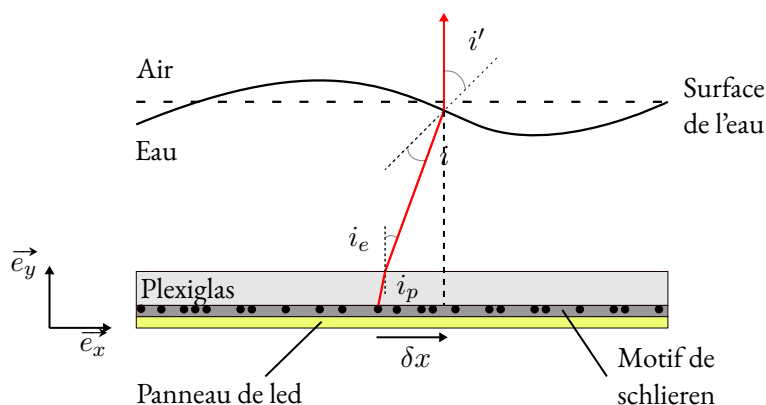


Fig. VI.5 Illustration de la méthode de Schlieren. La caméra est placée loin au-dessus de la surface de l'eau ($H \gg \alpha h_p$). Les rayons lumineux traversent deux milieux intermédiaires : le plexiglas et la couche d'eau dans la cuve ($n_a < n_{\text{plexiglas}} < n_{\text{eau}}$) et sont déviés à chaque fois qu'ils traversent une interface résultant en un déplacement apparent du motif δx .

déplacement de chaque pixel au passage d'une onde est déterminé en mesurant le décalage des carreaux du damier dont la fréquence spatiale $d = 3.6$ mm. Il faut que d soit plus grand que la fréquence spatiale des ondes pour que la mesure soit correcte à la fin. Dans le cas de l'écoulement de Marangoni c'est le cas, les ondes que l'on voit apparaître à la frontière mesurent entre 1 et 2 mm. Contre-intuitivement, si les ondes sont trop grandes, la déformation du damier est trop importante et la précision ne sera pas suffisante pour déterminer la variation de la hauteur. Pour calculer la déformation de l'interface nous avons adapté les codes proposés par Wildeman qui permettent de calculer $\delta \vec{r}$ que nous avons complétés à l'aide des algorithmes de F. Moisy *et al* [100] pour obtenir $\vec{\nabla} \zeta$ suivant l'équation (VI.2). Le script du code utilisé est en annexe (indiquer l'annexe).

De plus, il faut s'assurer que la hauteur de la caméra soit supérieure à longueur du champ de déformation observé. C'est le cas grâce à la tour que nous avons montée de 4 m de hauteur permettant de fixer la caméra à $H = 2$ m, donc $H \gg L = 40$ cm. De cette manière les rayons incidents vers la caméra seront quasi-parallèles. Il faut aussi s'assurer que le déplacement des carreaux inférieur à la période du motif, si le déplacement est trop important les carreaux peuvent se superposer auquel cas la mesure de la déformation sera fautive. Malgré ces contraintes cette technique est très pratique pour mesurer de petites déformations, d'autant plus que le résultat est obtenu presque en temps réel.

VI.3 Caractérisation de l'écoulement en volume par vélocimétrie

VI.3.1 Méthode générale

Dans cette section, nous présentons la méthode qui nous permet de caractériser l'écoulement sous la surface. Il s'agit d'une méthode de vélocimétrie qui permet de mesurer le champ de vitesse de l'écoulement, cette méthode est communément appelée « Particle Image Velocimetry » raccourcie en **PIV**. La PIV consiste à mesurer le champ de vitesse d'un écoulement en mesurant le déplacement au cours du temps de petites particules dispersées dans le fluide. Ces particules sont éclairées avec une source de lumière très forte, généralement une nappe laser. Le mouvement des particules dans le plan de la nappe laser est enregistré par une caméra rapide. Le film obtenu est analysé à l'aide d'algorithmes de corrélation d'images qui permettent de mesurer le déplacement de toutes les particules entre deux instants successifs. De cette façon nous mesurons le champ de vitesse de l'écoulement à chaque instant.

Le choix des particules est essentiel pour obtenir la mesure la plus précise possible du champ de vitesse. Les particules doivent être des traceurs passifs qui ne perturbent pas l'écoulement pendant la mesure. Pour bien choisir les particules il faut prendre en compte deux paramètres : la densité et la taille des particules. La densité doit être choisie en fonction du fluide que nous souhaitons sonder. Dans notre cas, nous voulons obtenir une mesure dans le volume du liquide, donc les particules ne doivent pas flotter ni sédimenter. Par conséquent, la densité des particules doit être la plus proche de celle du liquide. De plus, la taille des particules doit être bien choisie pour échantillonner correctement le volume et ne pas perturber l'écoulement. Pour vérifier que les particules sont bien choisies par rapport à l'écoulement, nous pouvons calculer le nombre de Stokes (équation VI.3).

Définition - Nombre de Stokes :

Le nombre de Stokes est un nombre sans dimension utilisé pour étudier le comportement d'une particule dans un fluide. C'est le rapport entre l'énergie cinétique de la particule et l'énergie dissipée par le frottement avec le fluide.

$$St = \frac{1}{18} \frac{\rho_p d_p^2 v_0}{\mu_l l_0}, \quad (\text{VI.3})$$

$\mu_l = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ est la viscosité dynamique de l'eau, v_0 est la vitesse typique de l'écoulement et l_0 est l'échelle spatiale de variation de v_0 .

Cette méthode présente cependant quelques limitations dues au système optique et à l'ensemencement des particules. Il peut arriver que les particules diffractent la lumière et apparaissent floues à l'image. Ce phénomène est connu sous le nom de la diffraction d'Airy et a comme conséquences des erreurs de mesure du champ de vitesse. Pour éviter ce problème, il faut s'assurer que les particules sont bien ponctuelles à l'image obtenue par la caméra. De plus, il faut faire attention aux problèmes de perspective, car les nappes laser ont une certaine épaisseur. Si les particules sont plus petites que cette épaisseur, elles peuvent se déplacer dans l'épaisseur de la nappe et ce mouvement ne sera pas détectable à la caméra.

VI.3.2 Dispositif de Laser-Scanning PIV

Usuellement, la méthode consiste à faire la mesure du champ de vitesse sur un seul plan. Mais pour caractériser l'écoulement sous la surface, nous souhaitons mesurer le champ de vitesse dans un volume et non un seul plan, car l'émission des tourbillons à la surface a lieu de façon aléatoire autour de l'écoulement de Marangoni et nous voulons capturer la provenance des émissions de vorticité. Par conséquent il nous faut scanner à plusieurs endroits simultanément pour pouvoir visualiser ces événements. Pour réaliser

cela, nous utilisons une nappe laser d'épaisseur $e = 500 \mu\text{m}$, de couleur verte ($\lambda = 532 \text{ nm}$). En sortie du laser, nous avons monté un miroir sur un oscillateur piézoélectrique contrôlé par un générateur à basse fréquence (GBF) qui permet de déplacer la nappe laser très rapidement [105, 106]. Le montage du laser est détaillé dans l'annexe XI. Le GBF émet un signal triangulaire asymétrique à une fréquence de 200 Hz (75%) permettant de faire 25 plans lasers au total : 20 dans le sens montant depuis la position initiale jusqu'à la position finale du miroir et 5 plans pour le retour. La nappe laser parcourt une distance azimutale de 20 mm et est centrée sur le plan médian de la cuve (voir la figure VI.6). En somme nous mesurons le champ de vitesse dans des tranches du liquide prises dans un volume de dimensions : $L \times l \times H = 50 \times 20 \times 15 \text{ mm}^3$. Les films sont acquis et enregistrés par une caméra rapide PHANTOM V1840. Grâce à cette caméra nous pouvons filmer les 25 plans LASER avec une fréquence d'acquisition de $f_{\text{Cam}} = 5 \text{ kHz}$ et une résolution de 1024×256 pixels, tel que pour une position de la nappe laser, nous capturons 100 images par seconde. Nous pouvons aussi réaliser des films d'une seule nappe LASER ce qui permet de doubler la résolution spatiale, dans ce cas nous enregistrons les films à une fréquence de $f_{\text{Cam}} = 1 \text{ kHz}$ avec une résolution de 2048×1024 pixels.

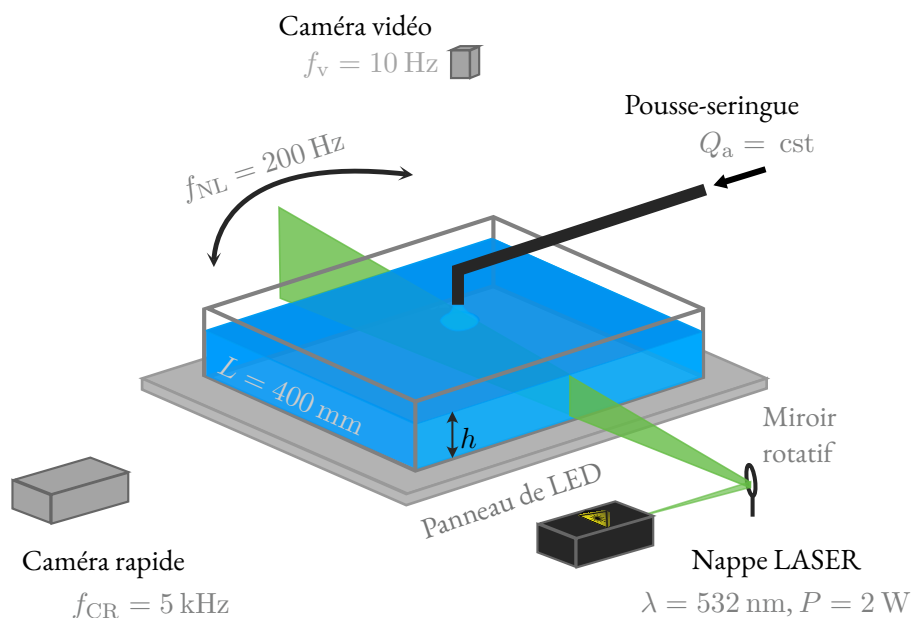


Fig. VI.6 Dispositif expérimental pour la « Particle Image Velocimetry ».

Le liquide que nous étudions est de l'eau de masse volumique $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Nous avons choisi des particules de nylon de diamètre $d_p = 50 \mu\text{m}$ et de densité $\rho_p = 1.14 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. La densité de ces particules est plus grande que celle de l'eau, donc elles sédimentent mais assez lentement pour pouvoir faire une mesure correcte du champ de vitesse sur le temps d'acquisition. En revanche, elles sont suffisamment petites pour se laisser entraîner par l'écoulement sans le perturber. Pour calculer le nombre de Stokes (éq. (VI.3)), nous évaluons la vitesse caractéristique v_0 à partir de l'écoulement de surface $v_0 \in [0.1, 0.5] \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $l_0 = 1 \text{ mm}$. Ainsi, nous mesurons un nombre de Stokes qui varie entre : $\text{St} = [0.28, 1.43]$. En somme, nous estimons que les particules sont de bons traceurs passifs pour l'écoulement que nous voulons étudier. Dans les sections suivantes, nous présentons les résultats obtenus grâce à ces techniques expérimentales. En particulier nous étudions l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur la structure de l'écoulement de Marangoni solutal. Ensuite, nous présentons les résultats des mesures de déformation d'interface par la méthode de Schlieren. Et enfin nous discuterons des résultats obtenus grâce aux mesures de PIV sur la structure de l'écoulement.

Chapitre VII

Étude expérimentale de la génération de vorticité

Dans cette section nous présentons les observations réalisées grâce aux méthodes expérimentales décrites précédemment. Dans un premier temps, nous verrons les résultats issus de la visualisation de l'écoulement de surface, ainsi que les résultats de mesure de la déformation de l'interface par la méthode optique de Schlieren. Enfin, nous analyserons les résultats de la vélocimétrie dans le volume de la couche d'eau.

VII.1 Génération de la vorticité à la surface

Dans cette section nous présentons les observations effectuées grâce à la méthode décrite dans la section VI.1. Premièrement, nous identifions les paramètres de contrôle des générations des paires de tourbillons à la surface du liquide. Et nous verrons que nous pouvons sélectionner des modes de générations des tourbillons.

Ce dispositif expérimental nous permet d'observer et de mesurer l'influence de plusieurs paramètres du système sur la structure de l'écoulement à la surface. En particulier sur la génération des tourbillons autour de l'écoulement de Marangoni (voir figure VI.2(b)). Parmi les paramètres physico-chimiques de ce système il y a : la concentration micellaire critique (CMC, ou c^*), la concentration surfacique de tension de surface (Γ), la variation de la tension de surface induite par le profil de concentration le long de l'interface ($\Delta\gamma$), la viscosité du liquide donc de l'eau (η), le coefficient de diffusion des tensioactifs dans l'eau (D), la masse volumique de l'eau (ρ) ainsi que le débit molaire d'injection de tensioactif (Q_a)   la surface de l'eau et l'épaisseur de la couche d'eau (h) placé dans le bassin. La relation entre ces paramètres physico-chimiques et la taille et l'intensité de l'écoulement ont été étudiées par notre groupe auparavant sur l'effet Marangoni [50, 51] (voir section III.5.2). En particulier, ils ont montré que la taille de l'écoulement de Marangoni R_M et la vitesse de l'écoulement à la surface sont liés à ces paramètres via les relations suivantes :

$$R_M \propto \left(\frac{Q_a}{c^*}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{\eta\rho}{\Delta\gamma^2 D^3}\right)^{\frac{1}{8}} \quad (\text{VII.1})$$

$$U_M \propto \left(\frac{c^* \Delta\gamma^3}{Q_a}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{D}{(\eta\rho)^3}\right)^{\frac{1}{8}} \quad (\text{VII.2})$$

Pour commencer nous avons choisi d'agir sur le débit molaire d'injection Q_a ainsi que sur un paramètre qui n'apparaît pas dans les équations (VII.1) et (VII.2) qui est l'épaisseur de la couche d'eau h . Pour

le débit molaire il suffit de changer le paramètre sur le pousse-seringue. Pour changer l'épaisseur d'eau dans la cuve, nous versons un volume d'eau millipore (Mili-Q) dans la cuve qui correspond à la hauteur d'eau que nous souhaitons avoir. Ainsi, nous nous apercevons que qu'en modifiant l'épaisseur d'eau, la structure de l'écoulement change drastiquement.

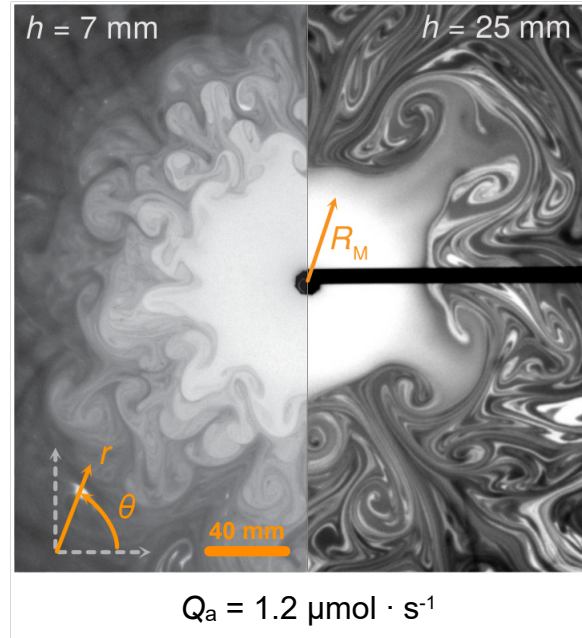


Fig. VII.1 Deux photos superposées de l'écoulement de Marangoni. (a) La première avec une épaisseur d'eau $h = 7$ mm et un débit molaire $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ et la seconde (b) avec $h = 25$ mm et $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

La figure ci-dessus (figure VII.1) montre la différence de structure de l'écoulement lorsque la hauteur de la couche d'eau passe de $h = 7$ mm à $h = 25$ mm tout en conservant $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ constant. Bien que la taille de l'écoulement de Marangoni reste constante $R_M = 50$ mm, la taille et le nombre de tourbillons a changé. Dans le cas $h = 7$ mm, nous pouvons compter sur un demi-cercle 6 paires de tourbillons émis simultanément, de taille de l'ordre de $d = 20$ mm et séparés les unes des autres d'une distance $\lambda = 15$ mm. À plus grande épaisseur, $h = 25$ mm, nous pouvons dénombrer 2 paires de tourbillons sur le demi-cercle, ils sont de plus grande taille $d = 40$ mm et sont séparés de $\lambda = 50$ mm. Les mesures de λ obtenues en suivant le protocole expérimental détaillé dans la section VI.1 permettent de tracer systématiquement l'évolution de λ en fonction de l'épaisseur de la couche d'eau et du débit molaire Q_a . Ces résultats sont présentés sur la figure ci-dessous (figure VII.2)

Tout d'abord, nous présentons le résultat des mesures de la distance angulaire moyenne Θ en fonction de l'épaisseur de la couche d'eau h . Nous pouvons remarquer que Θ semble proportionnel à h pour les différents débits Q_a testés (voir figure VII.2(a)). Aussi, cette figure montre que Θ diminue avec le débit molaire Q_a . De la même façon, nous constatons que λ est proportionnel à h , mais nous pouvons distinguer deux familles de courbes sur la figure VII.2(b). Les deux familles se distinguent au passage d'un débit critique $Q_{a,c}$ vers $1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. La régression linéaire suivante :

$$\lambda = Ah + \lambda_0,$$

donne des pentes similaires pour les deux familles, nous obtenons $A_{\text{inf}} = 1.27$ pour $Q_a < 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, et $A_{\text{sup}} = 1.34$ pour $Q_a \geq 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. En revanche les ordonnées à l'origine sont différentes, nous trouvons pour la borne inférieure $\lambda_{0, \text{sup}} = 13.5$ mm et pour la borne supérieure $\lambda_{0, \text{inf}} = 19.3$ mm.

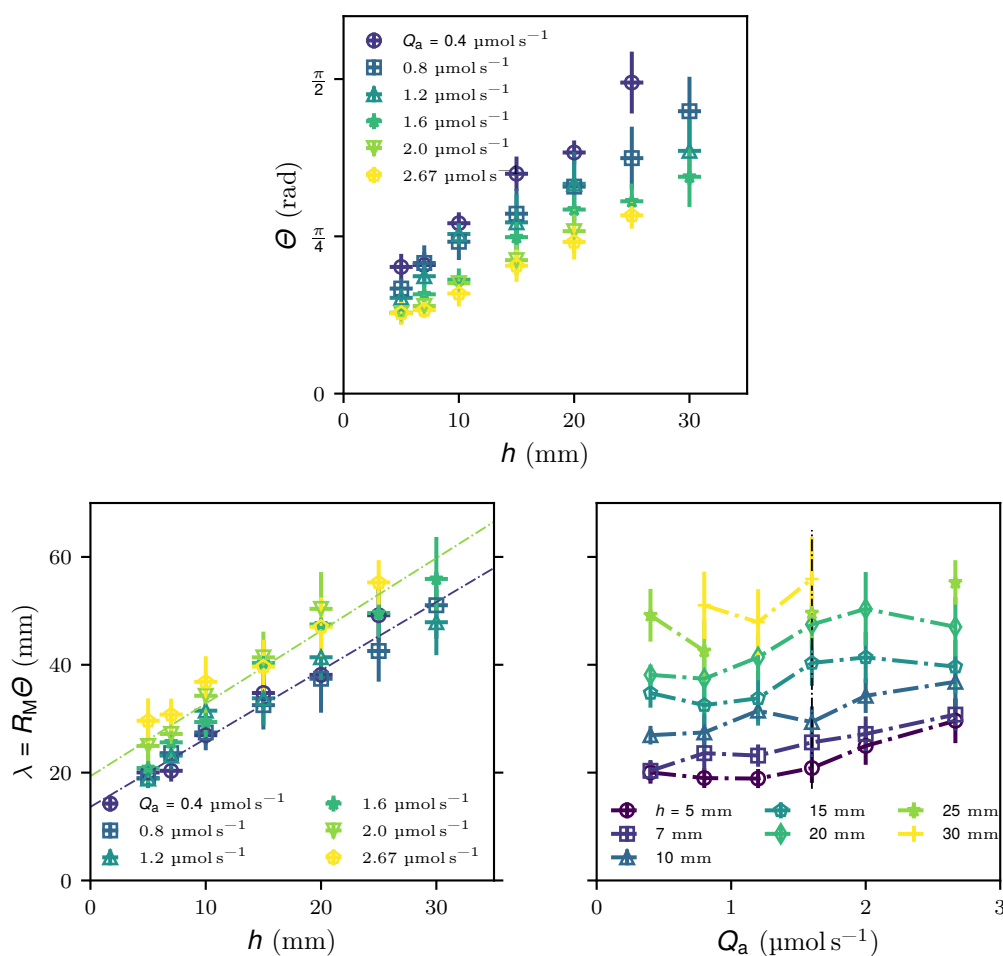


Fig. VII.2 Dépendance de la distance angulaire moyenne et la distance $\lambda = \Theta R_M$ avec l'épaisseur de la couche d'eau h et du débit molaire Q_a . (a) Dépendance de la distance angulaire moyenne Θ séparant deux paires de tourbillons sur la couche d'eau d'épaisseur h . (b) Dépendance de la distance moyenne λ séparant deux paires de tourbillons sur la couche d'eau d'épaisseur h . Les lignes en pointillés représentent une régression linéaire de la forme : $\lambda = Ah + \lambda_0$. (c) Dépendance de la distance moyenne λ en fonction du débit molaire Q_a (la ligne en pointillé est un guide pour le regard).

Lorsque nous étudions l'évolution de λ en fonction de Q_a à h constant, nous pouvons voir que λ reste constant alors que le débit augmente comme l'illustre la figure VII.2. Néanmoins, il faut remarquer que le plateau semble changer de valeur au passage de la valeur critique $Q_{a,c} = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. C'est aussi pour cette valeur de Q_a que nous pouvons observer la deuxième famille de courbes lorsque nous étudions la variation de λ avec l'épaisseur d'eau. Expérimentalement, au-delà du débit critique $Q_{a,c}$, la taille de la source devient une fonction croissante du débit d'injection [50]. Enfin, il faut remarquer que lorsque la hauteur de liquide dépasse les $h_{\text{max}} = 40$ mm l'émission de tourbillons disparaît. Nous en déduisons que la génération des tourbillons à la surface, au bord de l'écoulement solutocapillaire de Marangoni, dépend de la hauteur de liquide.

En ajustant correctement la hauteur de l'eau h dans le bassin et le débit d'injection molaire Q_a , nous pouvons réussir à sélectionner des modes d'émission de tourbillons autour de l'écoulement de Marangoni. Ainsi pour une épaisseur de h , en modifiant Q_a , nous pouvons réussir à générer N paires de tourbillons. Sur la figure VII.3, nous présentons 4 modes différents (3, 4, 5, 6) pour $h = 15$ mm et $Q_a =$

$[0.16, 0.29, 0.4, 0.65]$ $\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. En imposant un débit d'injection, nous fixons la taille de l'écoulement de Marangoni stationnaire en suivant l'équation (VII.1). En supposant que l'instabilité se partage l'espace disponible le long du périmètre de l'écoulement. Comme λ reste constant pour une épaisseur h donnée (voir figure VII.2(c)), nous devrions être en mesure de trouver un nombre N fini de paires de tourbillons tel que $2\pi R_M = N\lambda$.

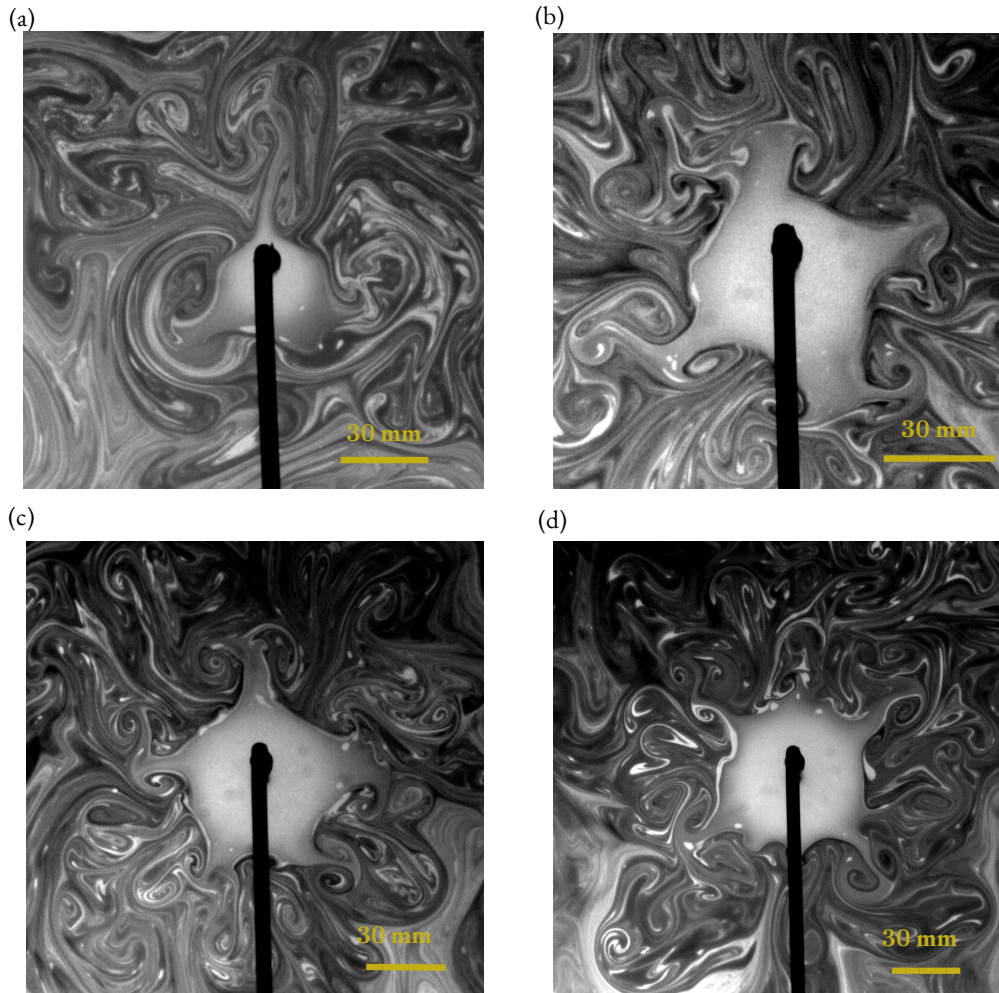


Fig. VII.3 Contrôle de l'instabilité, (a) - $Q_a = 0.16 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (b) - $Q_a = 0.29 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (c) - $Q_a = 0.46 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (d) - $Q_a = 0.65 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $h = 15 \text{ mm}$

Ce que nous retenons :

Lorsque h augmente, le nombre de tourbillons diminue et leur taille augmente. Cela peut être caractérisé par la longueur d'onde λ qui correspond à la distance entre chaque émission simultanée de paires de tourbillons. λ varie linéairement avec h et reste constant lorsque Q_a augmente. Naturellement, le système s'autoorganise distribuant les paires de tourbillons émises dans l'espace disponible autour de l'écoulement. Pour résumer, en choisissant un rayon de l'écoulement R_M , nous choisissons un nombre N de paires de tourbillons émis simultanément. L'instabilité semble dépendre de la hauteur de liquide dans la cuve, il faut sonder l'écoulement sous la surface pour déterminer le mécanisme de génération des tourbillons. Nous en décrivons l'étude dans le prochain chapitre.

VII.2 Observation de l'écoulement en volume

Dans cette section, nous étudions l'écoulement qui a lieu sous la surface de l'eau à l'aide de la méthode de vélocimétrie que nous avons détaillés dans la section VI.3. Premièrement, nous caractérisons la structure de l'écoulement tourbillonnaire qui se développe sous la surface. Ensuite, nous cherchons à identifier quelle est l'origine de l'instabilité de cet écoulement. Enfin, nous comparons la croissance du tourbillon à un modèle basé sur la conservation du flux de liquide dans le volume.

Pour décrire l'écoulement en volume, nous utilisons la méthode de la PIV dont le protocole a été présenté dans la section VI.3. Les images que nous obtenons après acquisition du film sont des images en noir et blanc. Les particules éclairées par le LASER apparaissent sous la forme de point blanc sur un fond noir. Pour faire apparaître la trajectoire des particules, nous pouvons projeter plusieurs images sur une seule à l'aide de l'outil « Z-project » de ImageJ, c'est ainsi que nous obtenons la visualisation présentée sur la figure VII.4). Sur cette figure, l'injection de tensioactif est sur la gauche de la figure proche de la surface et l'écoulement de Marangoni s'étale sur une distance R_M à la surface de l'eau (de la gauche vers la droite). Nous pouvons voir que la superposition des 100 images donne un aspect très étiré aux particules proches de la surface. Cela signifie que l'écoulement est rapide. Au contraire, nous pouvons voir que là où l'écoulement est le plus lent même sur 100 images ($t \sim 1$ s) les particules n'ont presque pas bougés. Il faut remarquer que les particules proches de la surface sont entraînées dans un mouvement circulaire au voisinage de R_M qui forme une cellule de recirculation sous la surface et qui occupe toute la hauteur de liquide. De ces résultats, nous en déduisons que l'écoulement de Marangoni en cisillant la surface de l'eau

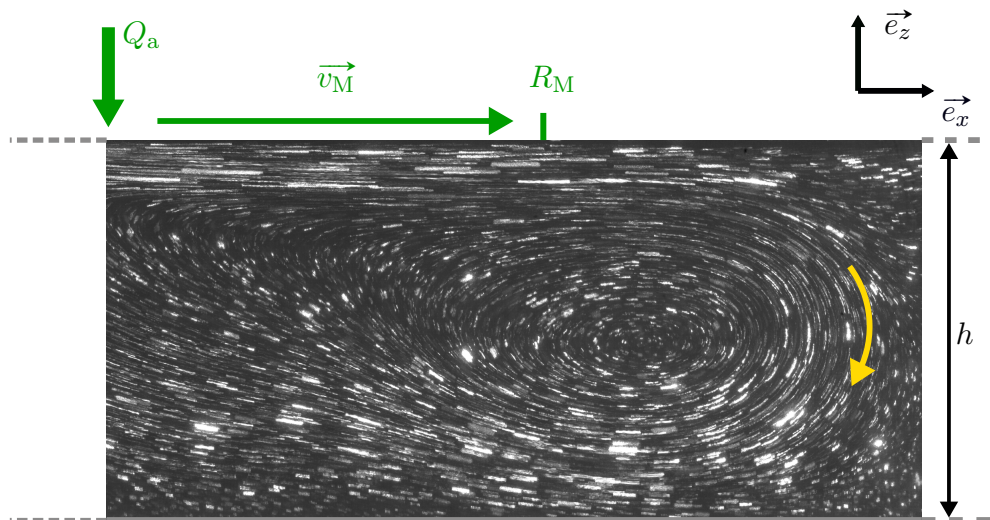


Fig. VII.4 Enroulement sous la surface par la PIV. Projection de 100 images d'un film de PIV dans les conditions expérimentales suivantes : $h = 15$ mm et $Q_a = 0.53 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

créé une couche limite de vorticité par diffusion de la quantité de mouvement. La vorticité est advectée par l'écoulement jusqu'à la région où la vitesse de l'écoulement chute brutalement (voir figure III.16(a) dans la section III.5.2). Comme la vorticité n'est plus advectée, elle met en rotation le liquide environnant par conservation du moment angulaire.

VII.2.1 Dynamique de l'écoulement

Nous utilisons ces films pour mesurer le champ de vitesse de l'écoulement en suivant le protocole décrit dans la section VI.3. À l'aide des algorithmes de la librairie PIVlab de Matlab [107] nous calculons le champ de vitesse $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_z \vec{e}_z$. À partir du champ de vitesse nous définissons le vecteur tourbillon $\vec{\omega}$ (eq. (VII.3)) calculer à partir du rotationnel de la vitesse. Dans notre cas nous avons accès à la composante de la vorticité perpendiculaire au champ de vitesse mesuré (O, x, z), ω_y (autrement dit perpendiculaire à la feuille que vous lisez). Le vecteur tourbillon est noté $\vec{\omega}$ et s'écrit comme le rotationnel du champ de vitesse \vec{v} :

$$\vec{\omega} = \text{rot} \vec{v} = \vec{\nabla} \wedge \vec{v} = \begin{pmatrix} \partial_y v_z - \partial_z v_y \\ \partial_z v_x - \partial_x v_z \\ \partial_x v_y - \partial_y v_x \end{pmatrix}. \quad (\text{VII.3})$$

Un résultat du calcul du champ de vitesse et de vorticité correspondant est présenté sur la figure VII.5 pour un débit d'injection de tensioactifs $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ et une épaisseur d'eau $h = 15 \text{ mm}$.

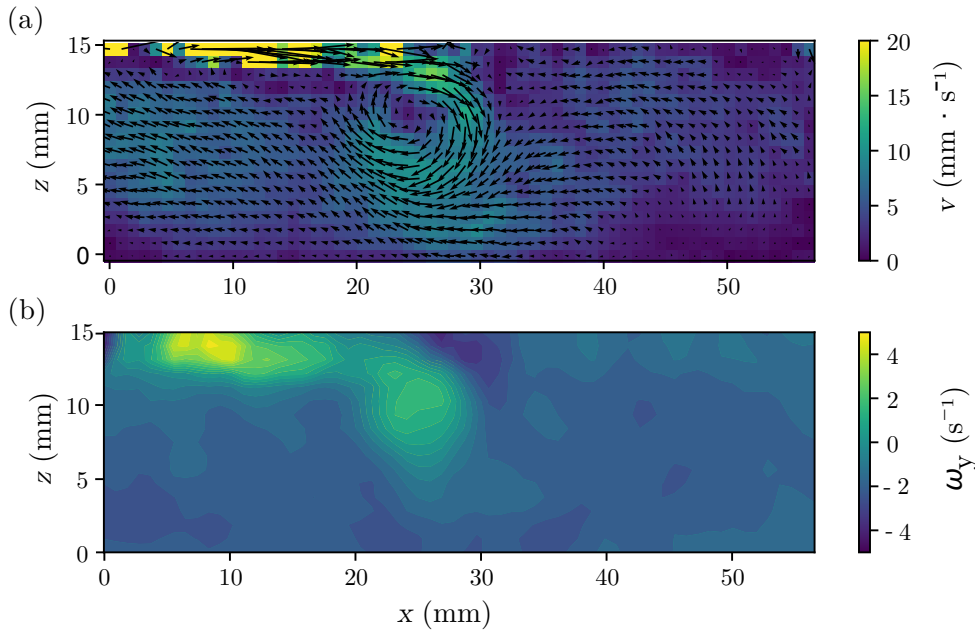


Fig. VII.5 Mesure du champ de vitesse et du champ de vorticité pour $h = 15 \text{ mm}$ et $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. (a) Mesure du champ de vitesse. (b) Mesure du champ de vorticité.

Sur la figure VII.5, nous pouvons voir que la vitesse proche de la surface est $v_{\text{max}} = 20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, tandis que dans le tourbillon la vitesse diminue jusqu'à $v_{\text{min}} = 10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le reste de la fenêtre de PIV, l'écoulement est quasi-inexistant, la mesure du champ de vorticité montre qu'elle est centrée sur le cœur du tourbillon où le maximum de ω_y est atteint. La représentation en niveaux de vorticité avec la fonction *contourf* de Matlab permet de visualiser les différentes régions sur la carte de vorticité. Nous voyons ainsi apparaître la couche limite de vorticité qui vient s'enrouler pour former le vortex. Nous remarquons parfois une petite zone de vorticité négative entre le début de l'enroulement et la surface du liquide. À partir de ce type de champ de vorticité, nous pouvons extraire le profil de vorticité de l'enroulement. Le profil de vorticité de l'enroulement est de type gaussien comme le montre la figure VII.6.

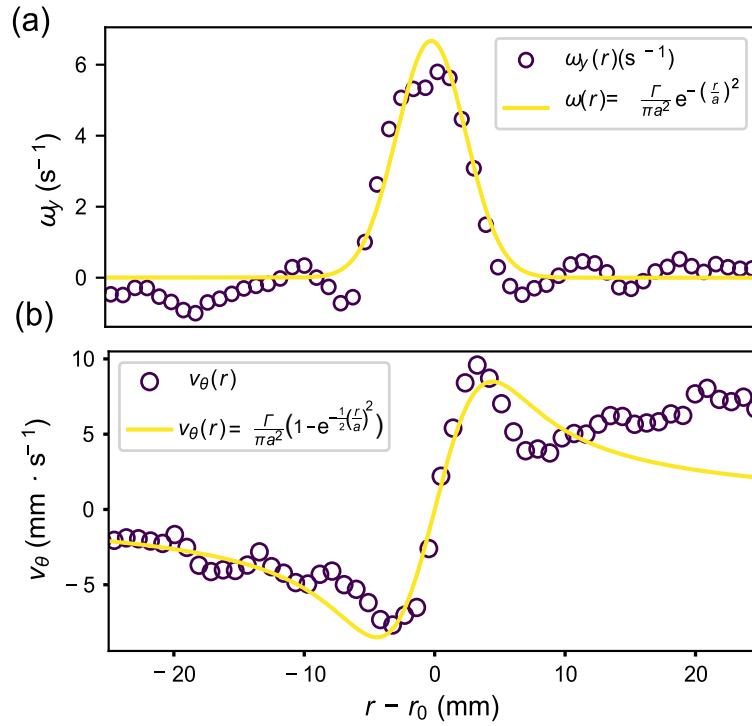


Fig. VII.6 (a) Profil de vorticité, $\Gamma = 267 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et la demi-largeur de la gaussienne $a = 3.94 \text{ mm}$. (b) Profil de la vitesse azimutale du vortex. Ces profils sont mesurés pour une épaisseur d'eau de $h = 15 \text{ mm}$ et un débit molaire d'injection $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce type de profils rappelle certaines familles de tourbillons bien connus comme les vortex de Burgers et Rott [108, 109] ou les vortex de Lamb-Oseen [110] dont la vitesse orthoradiale du tourbillon v_θ et la vorticité qui en découle ont des profils de type Gaussien. Le tourbillon de Burgers existe grâce à l'équilibre entre le cisaillement qui concentre la vorticité en un point de l'espace et sa dissipation par viscosité qui a pour effet de l'étendre dans l'espace. Le tourbillon de Lamb-Oseen est uniquement soumis à la dissipation visqueuse et son rayon augmente en suivant la loi $a = (\sigma t)^{1/2}$ alors que Γ reste constant.

$$v_\theta(r) = \frac{\Gamma}{2\pi r} \left(1 - e^{-\left(\frac{r^2}{2a^2}\right)} \right); \quad \omega(r) = \frac{\Gamma}{\pi a^2} e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2} . \text{p}$$

Ces tourbillons sont caractérisés par Γ la circulation du vortex et a le rayon du tourbillon. Dans le cas des tourbillons de Burgers $a = (\nu/\sigma)^{1/2}$ où ν est la viscosité cinématique et σ le taux de cisaillement de l'écoulement environnant le vortex ($\vec{v}_\sigma = (-\frac{1}{2}\sigma x, -\frac{1}{2}\sigma y, \sigma z)$). Nous avons tracé sur la figure VII.6(b) le profil de vitesse azimutale en fonction de la position r par rapport au centre du tourbillon ainsi que le profil de vorticité.

Sur la figure VII.7 nous avons tracé un diaporama du champ de vorticité du tourbillon entre sa naissance et sa déstabilisation. La naissance du tourbillon a lieu à $t = t_0$ qui correspond à l'épaisseur de la couche limite lorsque le tourbillon commence à s'enrouler. Le tourbillon croît au cours du temps. Il conserve un profil gaussien jusqu'à atteindre un diamètre de 80% de la hauteur d'eau dans la cuve h . À partir de cet instant, le profil de vorticité s'aplatit et se creuse jusqu'à présenter une vorticité nulle au centre de l'enroulement et une vorticité positive tout autour. La déstabilisation du vortex peut avoir lieu même avant, parfois le cœur du tourbillon se déplace vers le fond ce qui le déstabilise plus rapidement. Comme le vortex est piégé entre la surface de l'eau et le fond de la cuve, lorsqu'il interagit avec le fond, il s'étale horizontalement jusqu'à se « briser » pour recommencer à s'enrouler près de la surface et ainsi de suite. L'ouverture du cœur du vortex s'accompagne du cisaillement du liquide piégé entre la paroi du fond et le vortex. Cela entraîne la génération d'une deuxième couche limite près de la paroi que nous pouvons voir sur le diaporama à partir de $t = 3$ s (voir figure VII.7) par un signal de vorticité négative à l'arrière du tourbillon au voisinage du fond. Nous définissons un rayon du tourbillon $r(t)$ que nous mesurons à partir des profils de vorticité gaussiens, lorsque $\omega_y = 0$. Nous utilisons ce critère pour mesurer la croissance du tourbillon au cours du temps jusqu'à ce qu'il perde le profil de vorticité gaussien où le rayon du tourbillon ne peut plus être correctement défini car il ne s'agit plus d'une rotation solide comme nous pouvons le voir sur la figure VII.7 à partir de $t = 7$ s. La taille du tourbillon croît (voir figure VII.8) avec le temps jusqu'à occuper toute la hauteur de liquide disponible et sa structure change lorsqu'il entre en interaction avec le fond de la cuve.

Pendant que le vortex se déstabilise, malgré la faible résolution spatiale verticalement (1 mm/px), nous voyons des bouffées de vorticité qui s'éloignent du vortex au voisinage de la surface. Numériquement, nous pouvons reconstituer une vue grossière du dessus du volume scanné par la nappe laser en sélectionnant une hauteur et en accolant les champs de vitesse $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_z \vec{e}_z$ des 20 tranches liquide. De cette façon nous obtenons le champ de vitesse dans le plan (\mathcal{O}, x, y) à une hauteur z . Nous représentons le résultat dans le cas d'une expérience menée sur une couche d'eau d'épaisseur $h = 15$ mm et un débit $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Le résultat présenté sur la figure VII.9 correspond à $z = 10$ mm car si nous nous rapprochons trop de la surface, les mesures de v sont imprécises à causes des réflexions dues à la présence de la surface libre.

Sur la première figure, nous avons tracé la vitesse verticale $v_z(x, y)$. Le signal positif de couleur jaune signifie que les particules fluides plongent vers le fond. En bleu les particules fluides remontent. Avec ce code couleur nous pouvons voir le front de l'enroulement qui plonge vers le fond de la couche d'eau.

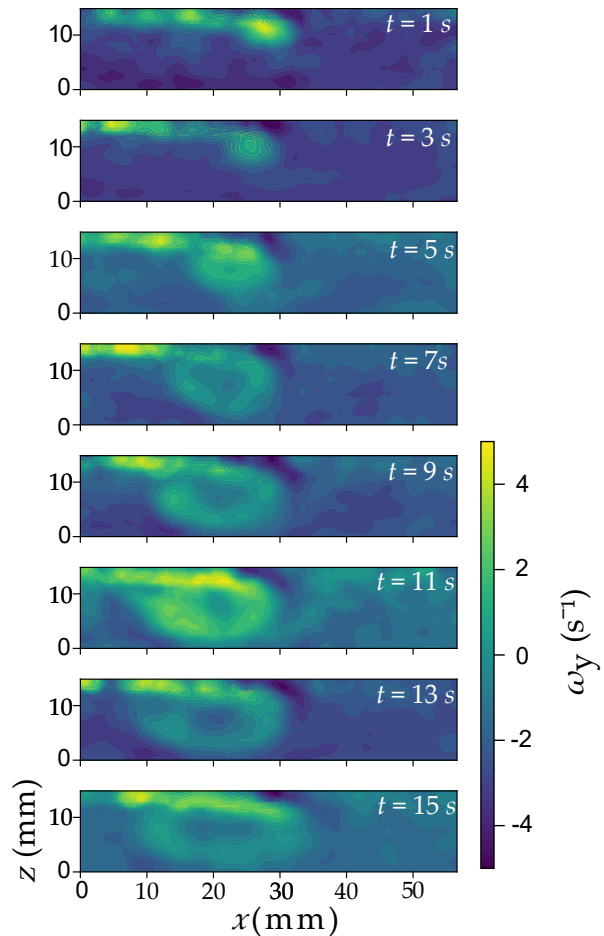


Fig. VII.7 Diaporama du champ de vorticité sous la surface pendant 8 secondes. Paramètres expérimentaux : $h = 15$ mm et $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

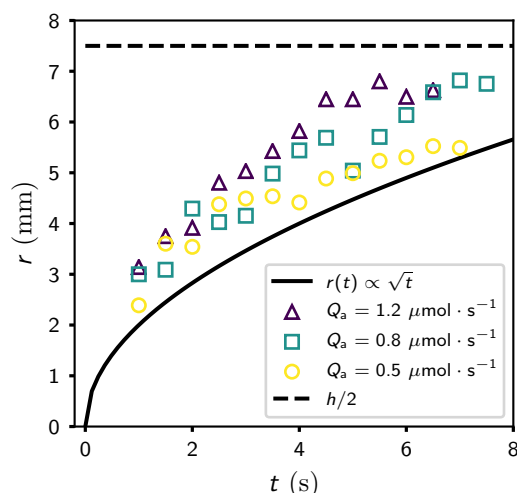


Fig. VII.8 Croissance du rayon du tourbillon. Nous avons mesuré la croissance du rayon du tourbillon pour différents débits à h fixé. Il semble que le rayon croît en racine du temps $r(t) \propto \sqrt{t}$ jusqu'à ce qu'il atteigne la paroi rigide et se déstabilise.

Aussi, nous pouvons voir où se situe l'évènement de déstabilisation sur l'enroulement. Il correspond au « jet » qui s'éloigne du vortex. Dans le cas de la vitesse $v_x(x, y)$ nous pouvons voir le même type de phénomène : un « jet » de vitesse positive entouré de vitesses de sens contraire. Cela fait penser à des cellules de recirculation dont l'axe de rotation est perpendiculaire à la surface et au vortex primaire. Cette structure ressemble à ce que nous voyons apparaître à la surface autour de l'écoulement de Marangoni (figure VII.1).

La figure VII.9 montre l'importance de la PIV_{3D}. En effet, sans le balayage latéral de la nappe LASER nous ne pourrions pas étudier l'ensemble de la dynamique de l'écoulement. Les phénomènes d'instabilité de l'enroulement apparaissent aléatoirement et il aurait fallu compter sur la chance pour les observer avec une seule nappe laser.

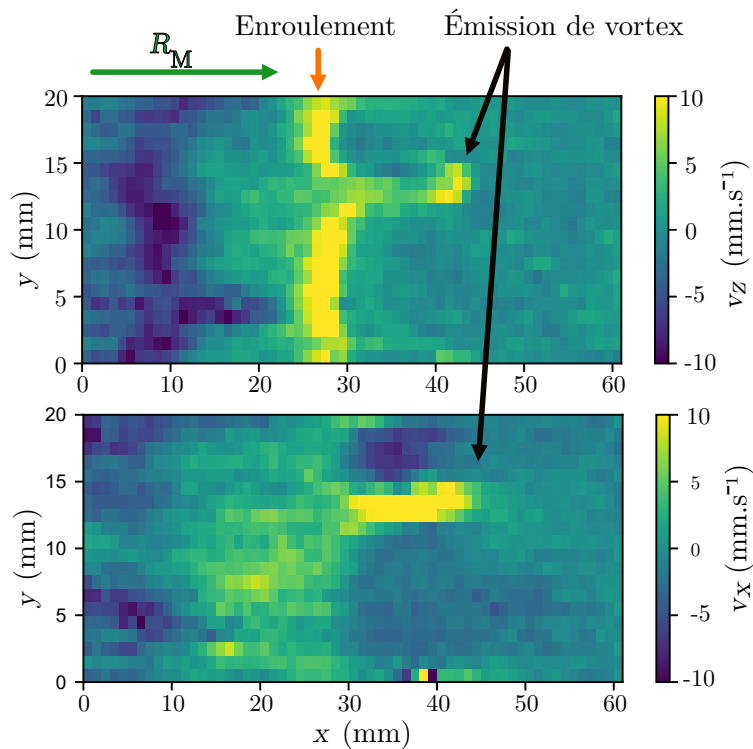


Fig. VII.9 Reconstruction d'une vue de dessus du tourbillon à $z = 10$ mm. Expérience pour $h = 15$ mm et débit molaire $Q_a = 1.2 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce que nous retenons :

Le vortex naît de l'enroulement de la couche limite de vorticité qui se développe sous la surface. Lorsque la couche limite atteint R_M , la vorticité contenue dans la couche limite n'est plus advectée et met en rotation le liquide environnant.

L'écoulement de Marangoni est stationnaire et approvisionne l'enroulement en quantité de liquide en permanence. L'accumulation de liquide dans l'enroulement fait croître le tourbillon. Il en résulte une croissance similaire à celle prévue par diffusion de la quantité de mouvement : $r(t) \propto \sqrt{t}$.

L'interaction du tourbillon avec la paroi inférieure de la cuve est responsable de la déstabilisation de l'enroulement. Lorsque le tourbillon s'approche de la paroi, le liquide piégé entre la paroi et le tourbillon est fortement cisailé. Ceci fait apparaître une couche limite proche de la paroi immobile de vorticité de signe opposé au premier vortex. La déstabilisation de ce système est accompagnée d'émissions de structure semblables à des cellules de recirculation au voisinage de la surface.

VII.3 Mesure de déformation de l'interface

Dans cette section nous présentons les résultats obtenus avec la méthode de Schlieren optique qui permet de mesurer les déformations de l'interface.

VII.3.1 Déformation de la surface

Sur la figure suivante (VII.10) nous présentons un résultat obtenu par la méthode de Sanders Wildeman [104]. Nous nous plaçons dans les conditions expérimentales suivantes : la solution de tensioactif est injectée seule (sans traceurs) et nous faisons l'hypothèse que son injection de modifie par l'indice de réfraction du liquide, le débit est de $Q_a = 0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ sur une couche liquide d'épaisseur $h = 10 \text{ mm}$.

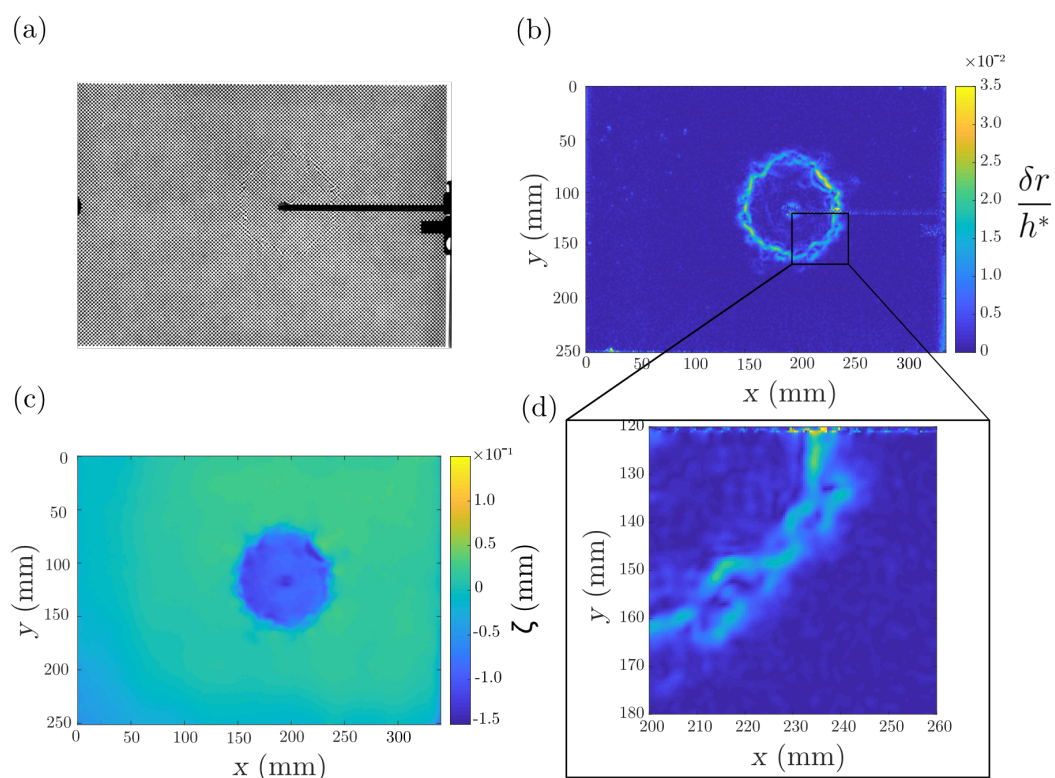


Fig. VII.10 Mesure de la déformation de la surface de l'eau par l'écoulement de Marangoni. Paramètres de l'expérience : $Q_a = 0.4 \text{ upmumol} \cdot \text{s}^{-1}$, $h = 10 \text{ mm}$ et $t = 100$ secondes. (a) Photo du motif déformé par l'écoulement de Marangoni. (b) Calcul de la pente de la surface de l'eau $\delta r(x, y)/h^*$ (c) Calcul de la déformation de la surface de l'eau $\zeta(x, y)$. (d) Zoom sur la frontière de l'écoulement où l'on peut distinguer des structures s'éloignant par paires du bord de l'écoulement de Marangoni.

Sur la figure VII.10(a) est présentée l'image prise par la caméra à $t = 100 \text{ s}$ après que l'écoulement ait démarré, lorsque l'écoulement a atteint l'état stationnaire. Nous pouvons voir sur cette photo que le motif d'échiquier est déformé principalement là où l'écoulement de Marangoni s'arrête. Sur la figure VII.10(b), nous avons représenté la pente du champ de de déformation $\delta r/h^*$. Cette représentation permet de voir où les déformations sont localisées car seules les pentes les plus fortes ressortent par rapport au bruit de la mesure. Nous voyons que les déformations sont centrées autour de l'écoulement de Marangoni à une distance $R_M \approx 30 \text{ mm}$.

Sur la figure VII.10(c) nous avons intégré $\delta r/h^*$, ce qui permet de mesurer la déformation $\zeta(x, y)$.

Nous voyons que la zone qui correspond à l'écoulement de Marangoni est affaissée par rapport à la surface au repos loin de la source. Dans la zone de l'écoulement stationnaire de Marangoni, le liquide est accéléré radialement à la surface et vide la couche d'eau sous l'écoulement. Ce phénomène participe à la génération de l'enroulement sous la surface à la frontière de l'écoulement, car delà naît un gradient de pression hydrostatique qui permet de réapprovisionner en liquide la zone sous l'écoulement. Lorsque l'écoulement atteint R_M et relaxe, la vitesse chute, donc la surface revient à sa position initiale et $\zeta = 0$. Outre cela, nous pouvons voir des signaux de l'émission des tourbillons à la surface qui se traduisent par des paires de déformations qui s'éloignent de l'écoulement de Marangoni.

Ces structures sont plus visibles sur la figure VII.10(d) où nous avons affiché un zoom de la figure (b). Si nous regardons, au cours du temps, ces structures nous pouvons voir qu'elles se déplacent par paires. Cela est visible sur la figure VII.11, sur la première figure nous voyons deux paires de tourbillons (a), qui s'éloignent puis s'évanouissent (b) lorsqu'une nouvelle paire apparaît entre les deux précédentes (c). Ces structures nous font penser aux tourbillons que nous avons pu voir à partir des visualisations de l'écoulement à la surface avec les traceurs dont la vorticité déformerait la surface.

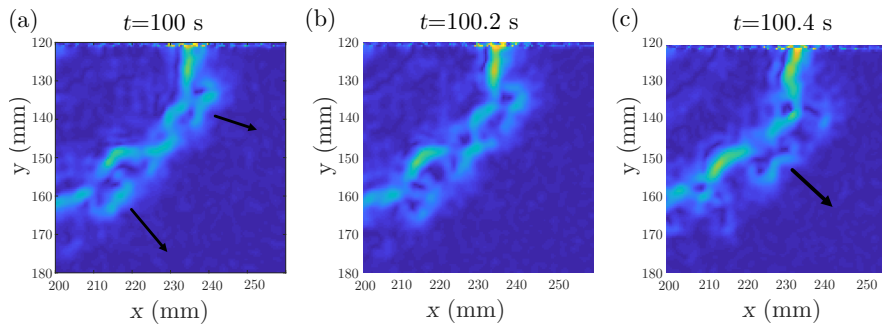


Fig. VII.11 Déformation des paires de tourbillons. Des déformations s'éloignent par paires depuis la frontière de l'écoulement de Marangoni(a) Deux paires sont émises (b) puis disparaissent et une nouvelle paire est émise entre les deux précédentes. (c) La paire s'éloigne de l'écoulement. Conditions expérimentales suivantes : $h = 10$ mm, $Q_a = 0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

VII.3.2 Influence de l'épaisseur de la couche d'eau

Nous avons vu que l'épaisseur de la couche d'eau change la structure de l'écoulement hors de l'écoulement de Marangoni. Est-ce que cela se traduit par des déformations de la surface différentes ?

Sur la figure suivante nous montrons la différence entre deux hauteurs d'eau sur la déformation de l'interface. Les figures VII.12(a), (c) correspondent aux résultats présentés dans la section précédente (VII.3.1) pour $h = 10$ mm, les figures VII.12(b) et (d) correspondent au résultat de la déformation pour le même débit d'injection $Q_a = 0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ mais à $h = 30$ mm à $t = 100$ s après le début de l'écoulement. De cette façon, nous pouvons comparer les deux expériences.

La première chose qu'il faut remarquer est que sur la photo « brute » à $h = 30$ mm, la déformation liée à l'écoulement de Marangoni est plus difficile à distinguer, donc la surface est moins déformée que pour $h = 10$ mm. Cela se traduit dans le champ de déformation par un ζ très petit pour $h = 30$ mm. En effet, la dépression liée à l'écoulement est de l'ordre de $\zeta(h = 30 \text{ mm})_{\text{max}} = -0.02$ mm tandis que pour $h = 10$ mm, $\zeta(h = 10 \text{ mm})_{\text{max}} = -0.15$ mm. De plus, nous avons du mal à distinguer la frontière de l'écoulement de Marangoni par rapport à $h = 10$ mm où la différence est très marquée entre l'intérieur et l'extérieur de l'écoulement.

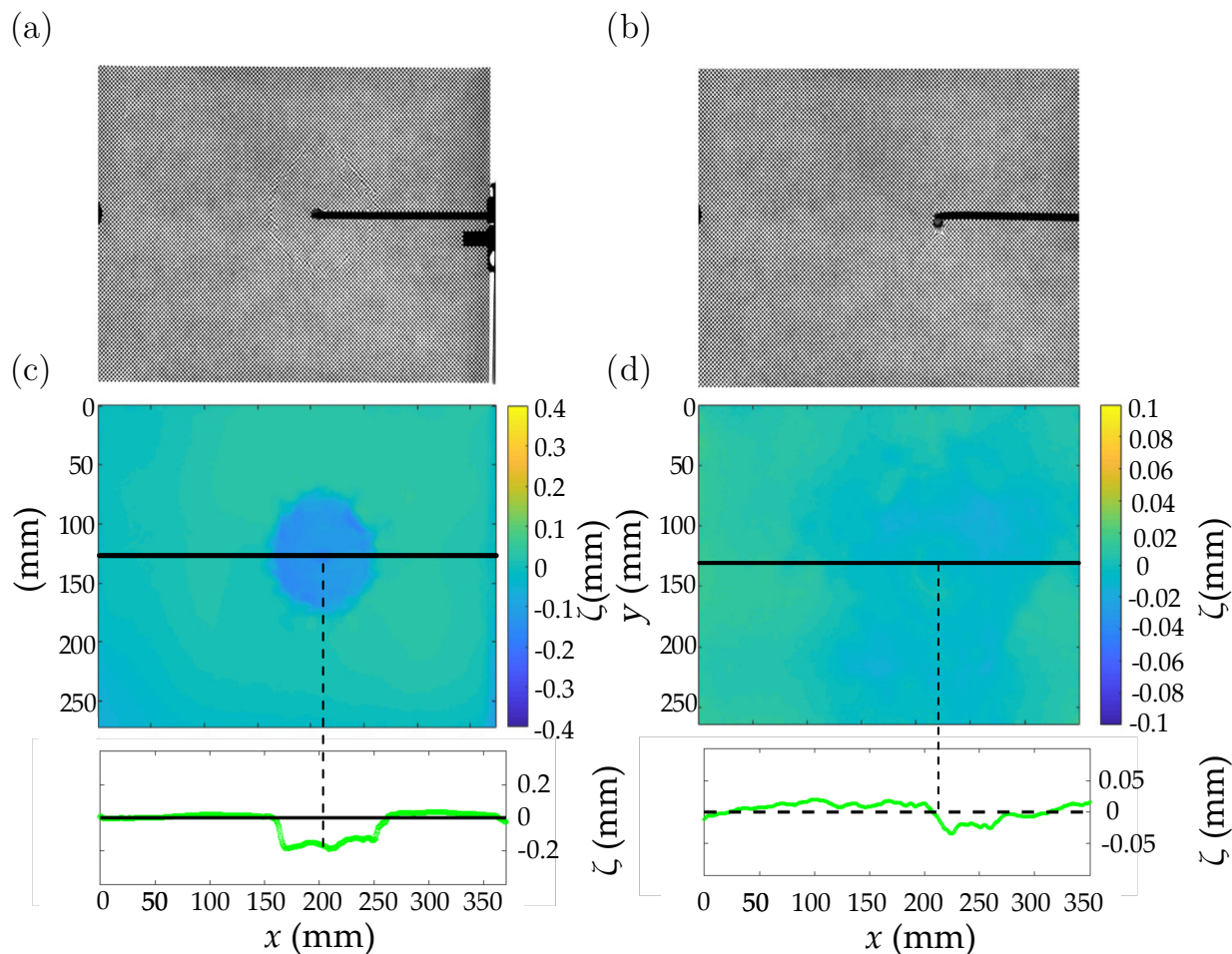


Fig. VII.12 Comparaison de la mesure de la déformation de la surface de l'eau pour différentes épaisseurs d'eau à débit molaire d'injection de tensioactif constant. (a)(c) $h = 10$ mm, $Q_a = 0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ et (b), (d) $h = 30$ mm, $Q_a = 0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

La différence de déformation s'explique par les différences de conditions aux limites à la surface, en eau profonde la gravité est non négligeable et fournit au liquide une force stabilisante qui empêche la déformation du liquide. Dans ce cas un écoulement irrotationnel avec une vitesse verticale est induit sous la couche limite de façon à créer un écoulement de recirculation entre le bord de l'écoulement surfacique et les régions étirées par l'écoulement. Le liquide est transporté vers le fond du bassin au bord de la zone de Marangoni et remonte dans la zone de l'écoulement. Au contraire dans le cas d'eau peu profonde, la force de gravité est négligeable, par conséquent il n'y a pas de mécanisme qui permet la génération d'écoulement vertical [24].

Toutefois, nous pouvons deviner de larges structures qui s'éloignent du centre autour du bord de l'écoulement de Marangoni. Cela semble correspondre à la signature de l'émission des paires de tourbillons, car ces déformations se déplacent par paires en s'éloignant de la zone de l'écoulement de Marangoni. De plus, lorsqu'un vortex tourne autour d'un axe perpendiculaire à la surface de l'eau il déforme la surface en la creusant comme le montre [111]. D'ailleurs, nous pouvons comparer qualitativement ces mesures de déformation (figure VII.12) à la figure VII.1. À faible épaisseur, nous observons de très nombreuses paires de tourbillons de petite taille tandis qu'à grande épaisseur les tourbillons sont moins nombreux mais plus grands. Cela correspond aux caractéristiques des déformations que nous voyons sur ces

figures. À $h = 10$ mm, nous voyons de nombreuses émissions de petite taille tandis qu'à $h = 30$ mm, nous pouvons en distinguer 4 de grandes tailles.

Outre cela, ces mesures nous permettent de visualiser l'écoulement sans traceurs, donc sans un ajout de molécules qui pourraient provoquer des phénomènes parasites. Malgré cela, nous pouvons voir la génération de paires de tourbillons autour de l'écoulement de Marangoni. C'est une preuve qui s'ajoute aux études que Sébastien Le Roux *et al* [51] ont réalisés pour montrer que les gouttelettes d'huile n'influencent pas l'écoulement de Marangoni et la génération des tourbillons.

Chapitre VIII

Mécanisme de génération de vorticité

VIII.1 Modélisation de la croissance du tourbillon

Ici, nous proposons un modèle pour décrire la croissance de l'enroulement construit sur nos observations expérimentales tant que le vortex n'interagit pas avec le fond du bassin. Nous considérons un écoulement dans une couche d'eau d'épaisseur h , de masse volumique $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et de viscosité dynamique $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. L'écoulement de Marangoni cisaille la surface de ce liquide avec une vitesse v_M dont la quantité de mouvement diffuse sur épaisseur δ , la couche limite de vorticité. La fin de l'écoulement de Marangoni et la modification du profil de l'écoulement entraîne l'enroulement de la couche limite sous la surface. Cet enroulement est toujours en contact avec la couche limite générée par l'écoulement stationnaire de Marangoni qui l'approvisionne en masse de liquide. Le vortex est caractérisé par son rayon r et sa fréquence angulaire ω . Afin de prédire la croissance de l'enroulement nous écrivons la conservation de la masse, de l'impulsion, et du moment angulaire.   l'état actuel nous négligeons la dissipation visqueuse.

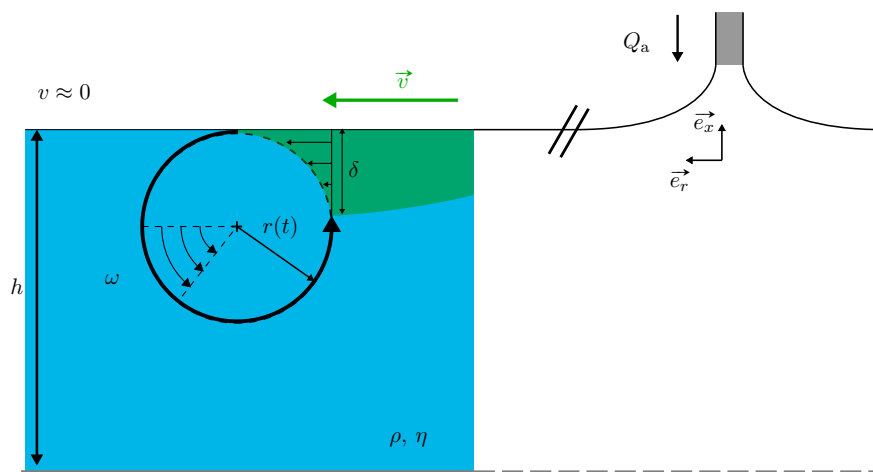


Fig. VIII.1 Schéma du vortex

Nous faisons l'hypothèse que la couche limite δ arrivant sur le vortex est complètement absorbée par ce dernier et qu'il n'y a pas de liquide sortant de l'enroulement, ce qui est observé grâce aux expériences de PIV. Il en résulte, une accumulation de liquide qui n'est possible que s'il y a une différence de hauteur entre les régions avant et après le vortex. Cette différence de hauteur entraîne une recirculation de liquide ayant lieu entre le fond du bassin et le liquide ce que l'on peut observer sur les mesures de champ de vitesse présentées figure VII.5(a). Pour simplifier les calculs, nous considérons une section de l'enroulement donc

les équations que nous allons décrire sont définies sur une surface coupant le vortex. Dans ce contexte, nous écrivons la masse surfacique (par unité de longueur) du vortex tel que $m = \pi \rho r^2$. La variation de la masse du vortex avec le temps provient du flux de liquide advecté par l'écoulement surfacique à travers la couche limite δ . Nous écrivons le flux de masse entrant dans le vortex tel que $j_m = \rho_l v \delta$. La conservation de la masse traduit la variation de la masse au cours du temps \dot{m} en fonction du flux entrant dans le vortex j_m et du flux sortant qui est supposé nul d'après les observations expérimentales. Nous aboutissons à l'équation différentielle suivante :

$$\dot{m} = j_m \quad \Leftrightarrow \quad 2r\dot{r} = v\delta.$$

Après intégration, nous obtenons :

$$r^2(t) = \frac{1}{2\pi} \delta v t + C.$$

La constante d'intégration C correspond à la valeur initiale du rayon du tourbillon. Le rayon initial doit être de l'ordre de l'épaisseur de la couche limite. On suppose donc que : $r(t = 0 \text{ s}) = \delta$. Ce qui nous amène à l'équation décrivant la croissance du rayon du vortex :

$$r(t) = \delta \sqrt{1 + \frac{vt}{2\pi\delta}}. \quad (\text{VIII.1})$$

Dans le cas où $(2\pi\delta)^{-1} vt \gg 1$, nous pouvons évaluer l'ordre de grandeur des vitesses que l'écoulement atteint *i.e.* $v = \mathcal{O}(10^{-2}) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et pour la couche limite $\delta = \mathcal{O}(10^{-3}) \text{ m}$. La simplification devient possible lorsque $t \gg 6 \cdot 10^{-1} \text{ s}$. L'équation se simplifie et s'écrit :

$$r(t) \sim \sqrt{\frac{v\delta t}{2\pi}}. \quad (\text{VIII.2})$$

δ peut être déterminé expérimentalement à partir des mesures de PIV, à ceci près que notre champ de vitesse ne possède pas une résolution spatiale verticale très importante. Une fenêtre d'interrogation correspond à 1 mm. Nous pourrions utiliser ce paramètre pour ajuster l'équation (VIII.1) de $r(t)$ avec les données expérimentales. Sur la figure VIII.2(a), nous avons tracé l'évolution du rayon du tourbillon en fonction du temps pour trois débits d'injection Q_a à la même hauteur d'eau dans la cuve. Nous comparons à ces résultats expérimentaux la prédiction de $r(t)$ (équation (VIII.1)). La comparaison entre l'expérience et le modèle présente un bon accord. À partir de l'équation (VIII.1) nous pouvons définir un temps caractéristique τ_b qui est le temps qu'il faut au tourbillon à atteindre le fond du bassin, *i.e.* : $r(\tau_b) = h/2$. Dans ce cas son équation est la suivante :

$$\tau_b = \frac{\delta}{v} \left(\frac{h^2}{4\delta^2} - 1 \right) \sim \frac{h^2}{4\delta v}. \quad (\text{VIII.3})$$

Nous pouvons remarquer que le rayon r est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. Cette observation permet d'adimensionner l'équation décrivant l'évolution de τ_b (équation (VIII.3)). Pour l'adimensionner, il faut diviser l'équation par δ^2 ce qui donne :

$$\frac{h^2}{2\delta^2} \propto \frac{v\tau_b}{\pi\delta}.$$

Nous récrivons cette équation en notant $H^2 = h^2(2\delta^2)^{-1}$ et $T = (\pi\delta)^{-1}v\tau$, nous en déduisons l'égalité suivante :

$$T = H^2. \quad (\text{VIII.4})$$

Sur la figure VIII.2(b), nous avons tracé le temps adimensionné T que met le tourbillon à interagir avec le fond de la cuve en fonction de l'épaisseur d'eau. Nous voyons sur cette figure que T est proportionnel à H^2 . Les deux hauteurs d'eau pour lesquelles nous avons étudié l'écoulement en volume sont en accord avec la prédiction, nous avons également mesuré le temps d'émission des paires de tourbillons à la surface à partir des visualisations de l'écoulement surfacique. Nous constatons que ces mesures se superposent au temps que met que met le tourbillon à se déstabiliser et à la prédiction donnée par l'équation (VIII.4). L'émission des tourbillons à la surface semble correspondre avec la déstabilisation du vortex sous la surface. Nous en déduisons que l'émission des tourbillons à la surface trouve son origine dans la déstabilisation du vortex.

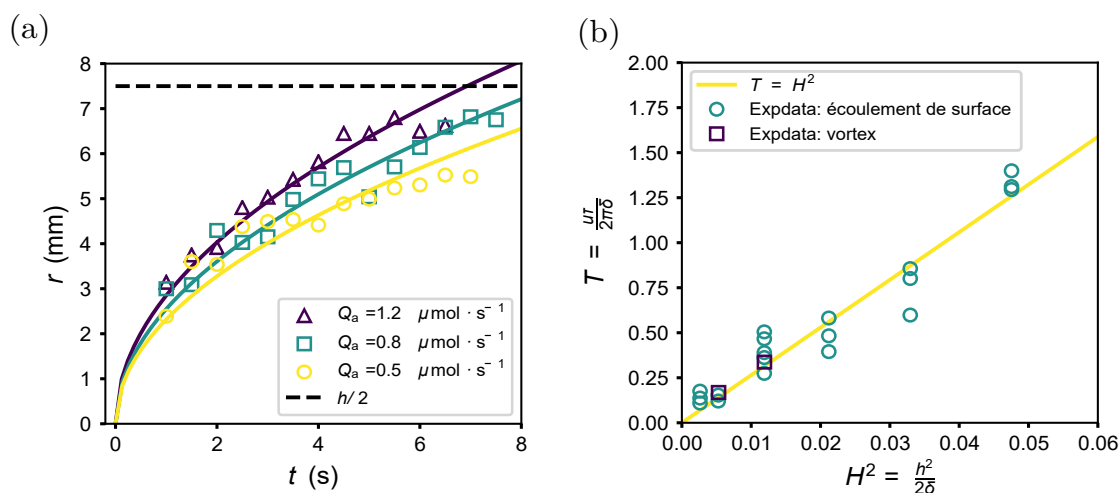


Fig. VIII.2 (a) - Mesure de la croissance du tourbillon pour $h = 15$ mm et différents débits molaires d'injection $Q_a \in [0.5, 0.8, 1.2] \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. En ligne solides, nous avons tracé la prédiction pour la croissance du tourbillon (équation (VIII.2)) (b) - Corrélation des temps d'émission des tourbillons de la surface avec le temps de de déstabilisation de l'enroulement sous la surface.

Bien que simple, ce modèle nous permet d'obtenir plusieurs informations sur notre système et sur l'origine de l'instabilité que nous observons en surface. La mesure du temps d'émission des tourbillons et du temps que met le tourbillon à se déstabiliser montre que les deux phénomènes sont étroitement liés. De plus, l'évolution du rayon du tourbillon nous donne des informations sur la nature de l'interface à l'extérieur de l'écoulement de Marangoni, c'est l'objet de la section suivante.

VIII.2 Nature de l'interface eau/air

VIII.2.1 Enroulement de couches limites

L'équation décrivant la croissance de l'enroulement au cours du temps (ég. (VIII.1)) ressemble aux travaux qui ont été menés sur l'enroulement d'une couche limite générée par un actuateur à plasma par la décharge à barrière diélectrique [112]. Elle consiste à ioniser un gaz avec un champ électrique très intense. L'actionneur à plasma est composé de deux électrodes disposées de part et d'autre d'un diélectrique. Une des deux électrodes est alimentée par un signal électrique de haute tension alternativement, l'autre électrode est reliée à la masse. Ils imposent une différence de potentiel entre les deux électrodes de quelques kilovolts qui permet la transformation du gaz en plasma. La différence de potentiel met en mouvement les particules ionisées soumises à la force de Coulomb. Ces particules entrent en collision aléatoirement

avec les particules neutres du gaz et induisent un transfert de quantité de mouvement entre le plasma et le gaz. Le gaz, initialement au repos, est mis en mouvement le long du support du diélectrique.

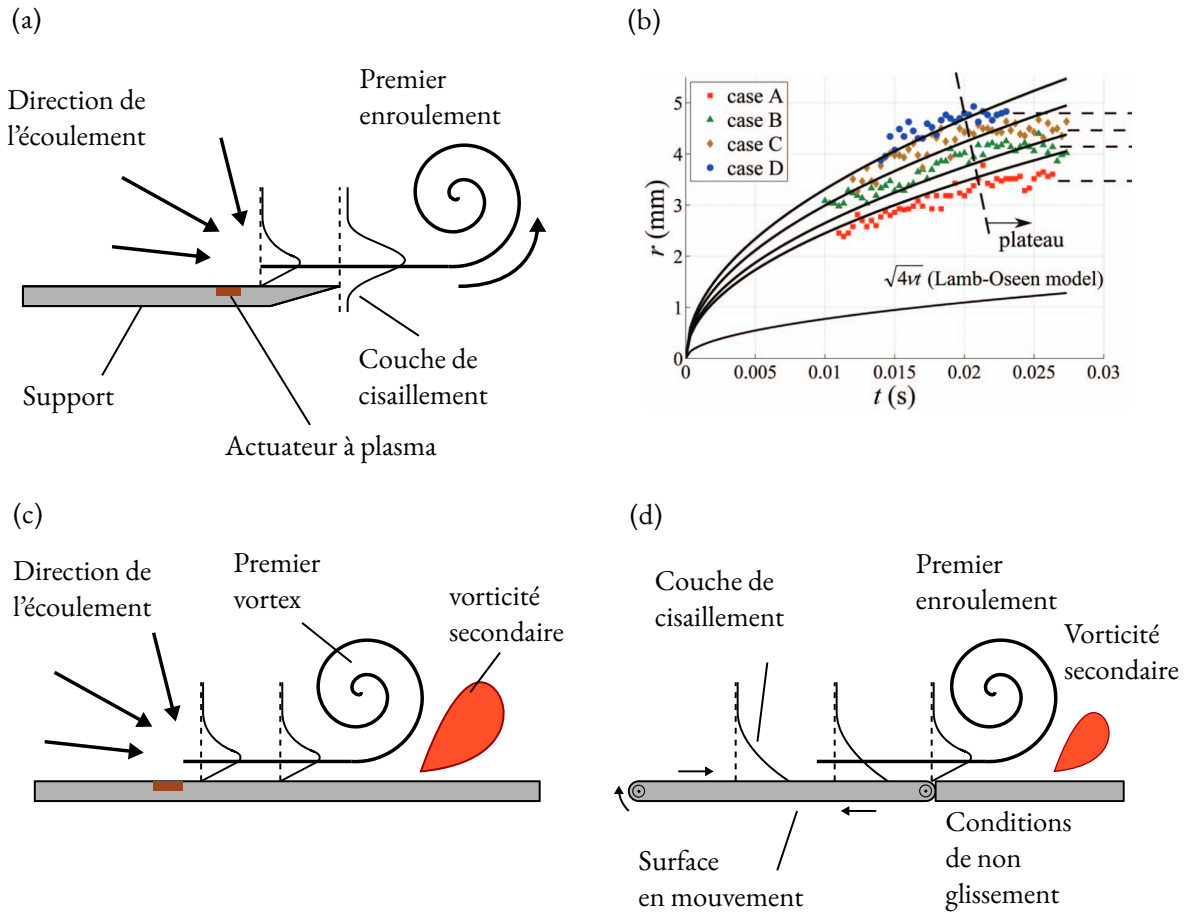


Fig. VIII.3 Enroulement de couche limite. (a) Enroulement d'une couche limite par DBD actuateur à plasma, schéma inspiré de Sattari *et al* [113] (b) Croissance de l'enroulement, résultats obtenus par Sattari dans le cas d'un enroulement qui croît sans mur au voisinage : $r \propto \sqrt{t}$. (c) Enroulement d'une couche limite générée par DBD actuateur à plasma. Ce schéma est inspiré de Whalley *et al* [114]. (d) Enroulement de couche limite à une jonction entre une plaque mouvante et immobile, inspiré de Allen *et al* [115]

Ce dispositif est utilisé pour créer des écoulements parallèles dans les gaz pour différentes configurations et offrent l'opportunité d'explorer un bon nombre de phénomènes étudiés en aérodynamique qui nécessitent de créer un écoulement au voisinage d'un objet comme par exemple pour étudier les vortex générés dans le sillage d'une aile d'avion, la structure de ces écoulements turbulents au voisinage de la surface de l'aile.

Le groupe de Sattari *et al* [113] génèrent un écoulement près de l'arête d'une plaque supportant l'actuateur à plasma et observent l'enroulement de la couche limite dans le gaz après la plaque. Nous avons illustré cette situation sur la figure VIII.3. Ils montrent que cet enroulement croît au cours du temps avec une loi semblable à la nôtre : $r \propto t^{1/2}$, le vortex s'étend par diffusion visqueuse.

En revanche, Whalley *et al* [114] réalisent une expérience similaire, à ceci près que l'enroulement de la couche limite a lieu au voisinage d'une paroi immobile schématisée sur la figure VIII.3(c). Dans ce

cas l'enroulement croît avec une loi différente : $r \propto t^{2/3}$. Il faut noter que l'enroulement de ce vortex s'accompagne de la génération de vorticité secondaire, de signe opposé, au voisinage de la paroi immobile.

Un troisième cas, concerne les écoulements appelés **  coulement de jonction**. L'écoulement est cr  e   à l'aide d'une bande déplacée à une vitesse constante v dans un liquide. Ce mouvement crée un écoulement au voisinage de la bande qui vient rencontrer une plaque immobile comme illustré sur la figure VIII.3(d). La couche limite qui cesse d'être advectée par la bande s'enroule et comme précédemment, est accompagnée de la génération de vorticité secondaire de signe opposé au voisinage de la paroi. Dans ce cas Allen *et al* [115] mesurent un rayon du tourbillon qui croît comme $r(t) \propto t^{5/6}$.

Nous en déduisons que la croissance de l'enroulement dépend fortement de son environnement qui peut imposer des conditions différentes au voisinage du tourbillon. La condition de non-glissement qu'impose la présence d'une surface rigide au voisinage du vortex entraîne l'apparition de vorticité secondaire qui perturbe la croissance du vortex primaire. La loi qui ressort de notre étude correspond à la situation que Sattari *et al* décrivent. Ceci indique que la surface à côté de laquelle notre enroulement apparaît, est une surface qui agit comme une surface libre où la quantité de mouvement est dissipée par viscosité. Bien que nous puissions distinguer la génération de vorticité négative au voisinage de la surface VII.5 elle est faible et ne semble pas perturber la croissance de l'enroulement. De plus nous avons vu que si la surface de l'eau est contaminée par des molécules tensioactives, l'accumulation des molécules peut former un film qui impose des conditions de vitesse nulle à la surface (voir III.2.2). Le fait que la surface agit comme une surface libre est intéressant car   a signifie que si contamination il y a, elle est faible et cela corrobore les observations faites par [51].

VIII.2.2 Le ridge de Reynolds et contamination de la surface

Si des contaminants s'accumulent à la surface, ils peuvent s'agréger et former un film ou un radeau d'insolubles. Ce phénomène est connu sous le nom de **ridge de Reynolds**. Sa présence permet de vérifier si oui ou non des insolubles se sont accumulés à l'interface eau-air.

Dans les rivières, lorsque des particules ou des molécules insolubles s'accumulent dans une région de la rivière stagnante, il peut se former un radeau de particules insolubles à la surface du liquide. Lorsque l'écoulement de la rivière rencontre ce film stagnant, nous pouvons voir se former un bourrelet à l'avant du film stagnant/ c'est ce que nous appelons en science le ridge de Reynolds.

Ce phénomène a été étudié en 1854 par Thoreau, mais c'est McCutchen dans les années 70 qui a caractérisé ce phénomène en déposant un film très fin sur de l'eau [116]. Lorsque l'eau s'écoule en direction du film, il observe l'élévation de la surface de l'eau le long du bord du film. Ce phénomène a ensuite été étudié par Scott en 1982 [117] qui a mesuré la taille du ridge de Reynolds en fonction de l'intensité de l'écoulement. Plus tard, Warncke et Gharib *et al* [118, 119] se sont intéressés au ridge en étudiant la génération de vorticité à la surface de l'eau en présence ou non de tensioactifs. Le ridge est illustré sur la figure suivante à partir des schémas VIII.4(a) et des mesures de la déformation de la surface de l'eau VIII.4(b), issus de [118].

Il est important de vérifier la présence ou non du ridge car il peut retarder la reconnexion de la vorticité du volume    la surface [119] et peut générer de recirculation sous le film de contaminants [49] comme nous l'avons vu dans la section III.2.2. Nous avons testé la présence de cette déformation à la surface de l'eau en mesurant le profil de hauteur de la surface de l'eau déformée par l'écoulement de Marangoni. Les résultats des mesures de la déformation de la surface sont présentés dans la section VII.3. Aucune signature d'élévation de la surface n'a pu être mesurée (voir figure VII.12). Au contraire, nous observons plutôt une dépression de la surface l   où l'écoulement est le plus fort. Si le ridge existe malgré tout, étant

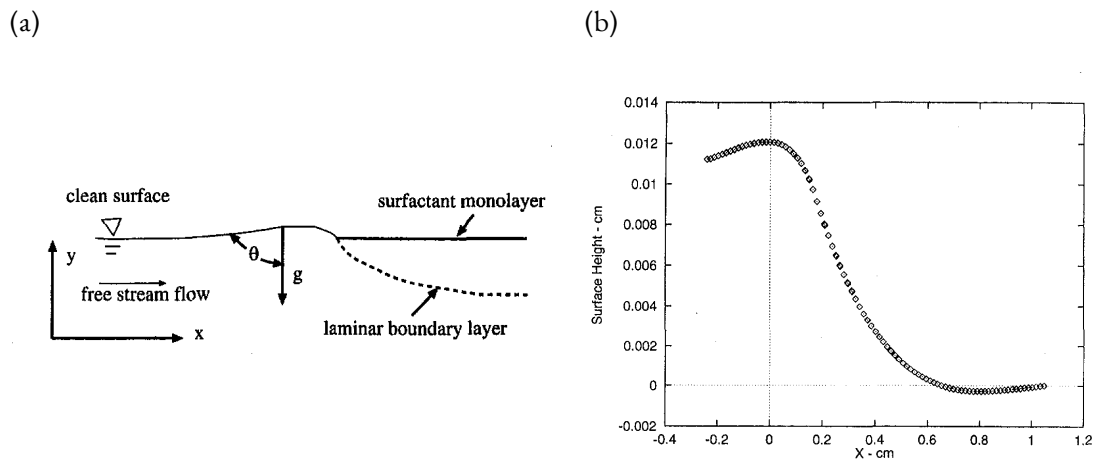


Fig. VIII.4 Le ridge de Reynolds. (a) Schéma du ridge lorsqu'un écoulement rencontre une monocouche de tensioactifs insolubles à la surface d'un liquide. (b) Mesure de la déformation de la surface de liquide le long du front de la couche d'insolubles. Source [118].

donné la résolution de notre dispositif expérimental, alors la hauteur du ridge doit être bien plus petite que le micromètre.

VIII.2.3 Reconnexion de la vorticité

Jusqu'à présent nous avons décrit comment l'écoulement de Marangoni qui cisaille la surface de l'eau génère de la vorticité sous la surface de l'eau. Le cisaillement de la surface diffuse sous la surface créant une couche limite de vorticité qui est transportée par l'écoulement de Marangoni. Il y a un décrochage de la couche limite lorsque la couche limite atteint la zone extérieure de l'écoulement. Celle-ci n'étant plus transportée, elle s'enroule sur elle-même près de la surface. Nous avons vu que la croissance d'un vortex peut dépendre de son environnement. Et nous en avons déduit que la surface de l'eau est peu contaminée et agit comme une surface libre. Cet ingrédient est essentiel au transfert de la vorticité du volume   l'interface.

L'interaction entre des tourbillons et une surface propre et contaminée a été étudié [120]. Deux paires de vortex contre-rotatifs sont émis en direction de la surface de l'eau grâce à deux volets mobiles. Ils observent la déformation de la surface avec une méthode non invasive : le shadowgraph. Cette méthode permet de visualiser les inhomog nit s des milieux transparents. Dans le cas d'une surface d'eau propre, ils constatent l'apparition de structures, des « striations » perpendiculaires aux vortex principaux qui apparaissent à la surface. La description de ces structures sont identifiées aussi par Sarpkaya *et al* [121]. Ils observent également l'apparition à la surface de paires de « blobs » noirs qui correspondent à la signature de tourbillons dont l'axe de rotation est perpendiculaire à la surface de l'eau.

Un vortex généré dans le volume d'un liquide est libre de reconnecter sa vorticité à la surface lorsque celle-ci est libre. C'est à dire lorsque les conditions aux limites à la surface permettent la diffusion de la quantité de mouvement à la surface. En se rapprochant de la surface le vortex transfère la quantité de mouvement parallèle à la surface tout en se brisant. En éliminant la section proche de la surface il forme deux lignes parallèles de vorticité en forme de « U » comme illustré sur le schéma figure VIII.5.

Si la surface est contaminée, les conditions aux limites à la surface imposent une vitesse nulle à la surface. Cette condition forte s'associe avec l'apparition d'une couche limite de vorticité à la surface em-

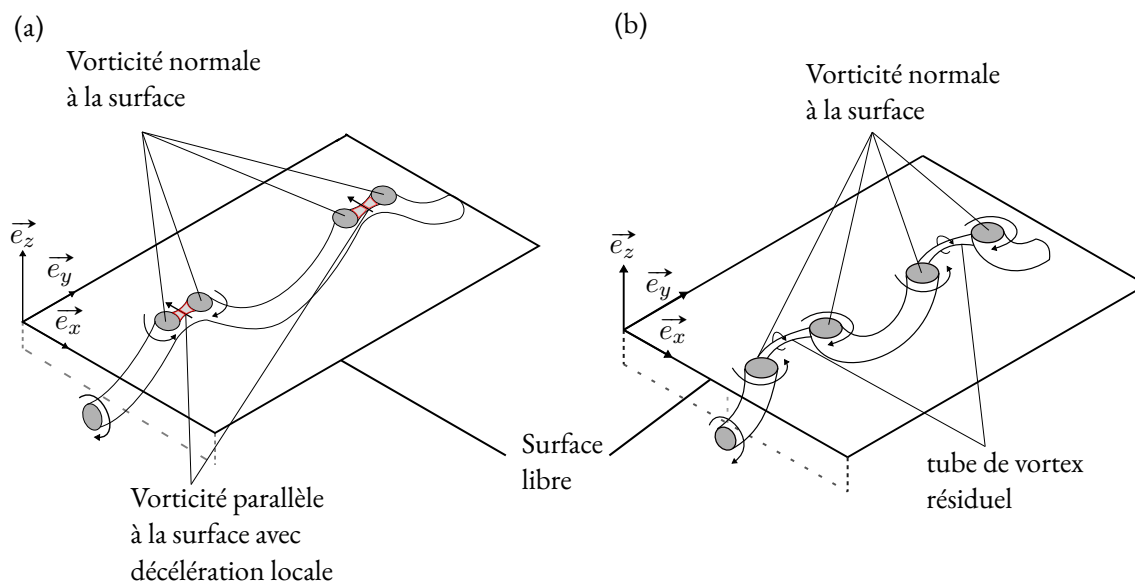


Fig. VIII.5 Schéma du mécanisme de la reconnexion de la vorticité à la surface de l'eau propre. (a) - Le tube du vortex primaire se déforme en interagissant avec la surface libre (b) - Le vortex se brise pour faire plusieurs filaments de vorticité avec la forme d'un "U" laissant à la surface des empreintes de paires de vortex dont la vorticité est perpendiculaire à la surface. Schéma inspiré de Willert *et al* [120].

p  chant le processus de reconnexion. Les molécules tensioactives forment une monocouche de molécules dont la déformation par le vortex entraîne la création de vorticité secondaire de signe opposé. Ce second vortex situé entre la surface et le vortex primaire change la dynamique du premier et peut même entraîner son rebond [122, 123, 124]. Ils montrent que la présence de vorticité secondaire peut empêcher ou retarder le transfert de la composante parallèle à la surface de la vorticité à l'interface. Si le transfert de vorticité ne peut avoir lieu, Willert *et al* montrent que la reconnexion à la surface est impossible. Ils font remarquer que la présence de contaminants—qui se traduit par la présence d'un ridge de Reynolds à la surface de l'eau—peut retarder l'apparition de structures ressemblant à des « blobs » à la surface. Si les blobs parviennent à apparaître, ils sont de taille plus petite qu'en l'absence de contaminants.

Par ailleurs, Warncke *et al* montrent que la présence de contaminants à la surface de l'eau peut restreindre le décollement des tourbillons derrière un obstacle cylindrique perçant la surface d'un écoulement [119] jusqu'à les faire disparaître. Sarpkaya montre que le transfert de la vorticité du volume d'un liquide vers la surface ne peut arriver que si la surface est libre [111], ce qui est a priori le cas hors de la région de Marangoni où l'écoulement à la surface est presque inexistant.

Sachant tout cela, nous avons testé l'effet de la contamination préexistante sur la génération des tourbillons à la surface de l'eau. Pour faire cela, nous avons injecté une solution tensioactive de Sodium Dodecylsulfate (SDS, Sigma Aldrich, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$) contenant de l'acide Myristique (Sigma Aldrich)    la surface d'eau ultra-pure. L'acide myristique est insoluble dans l'eau, mais devient soluble dans la solution de SDS car il est encapsulé dans les micelles de la solution de SDS. Nous présentons les résultats de cette expérience pour différentes concentrations d'acide myristique sur la figure VIII.7.

Lorsque la concentration en acide myristique est faible, $[\text{AcidMyr}] = 1 \text{ wt}\%$ la structure de l'écoulement est similaire à celle que nous avons vu pour le TTAB auparavant. L'écoulement de Marangoni s'étend jusqu'à une distance caractéristique R_M où les tourbillons sont émis simultanément (voir figure VIII.7(a)). Cependant, en augmentant la concentration en acide myristique, la structure de l'écoulement

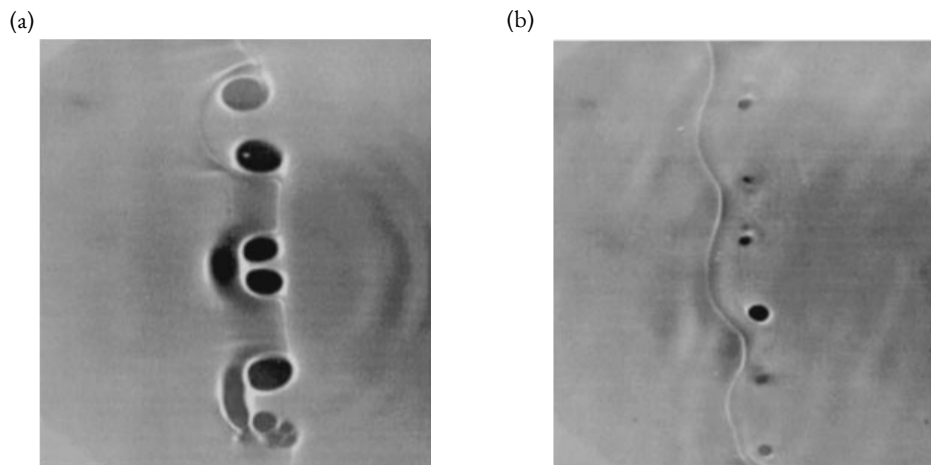
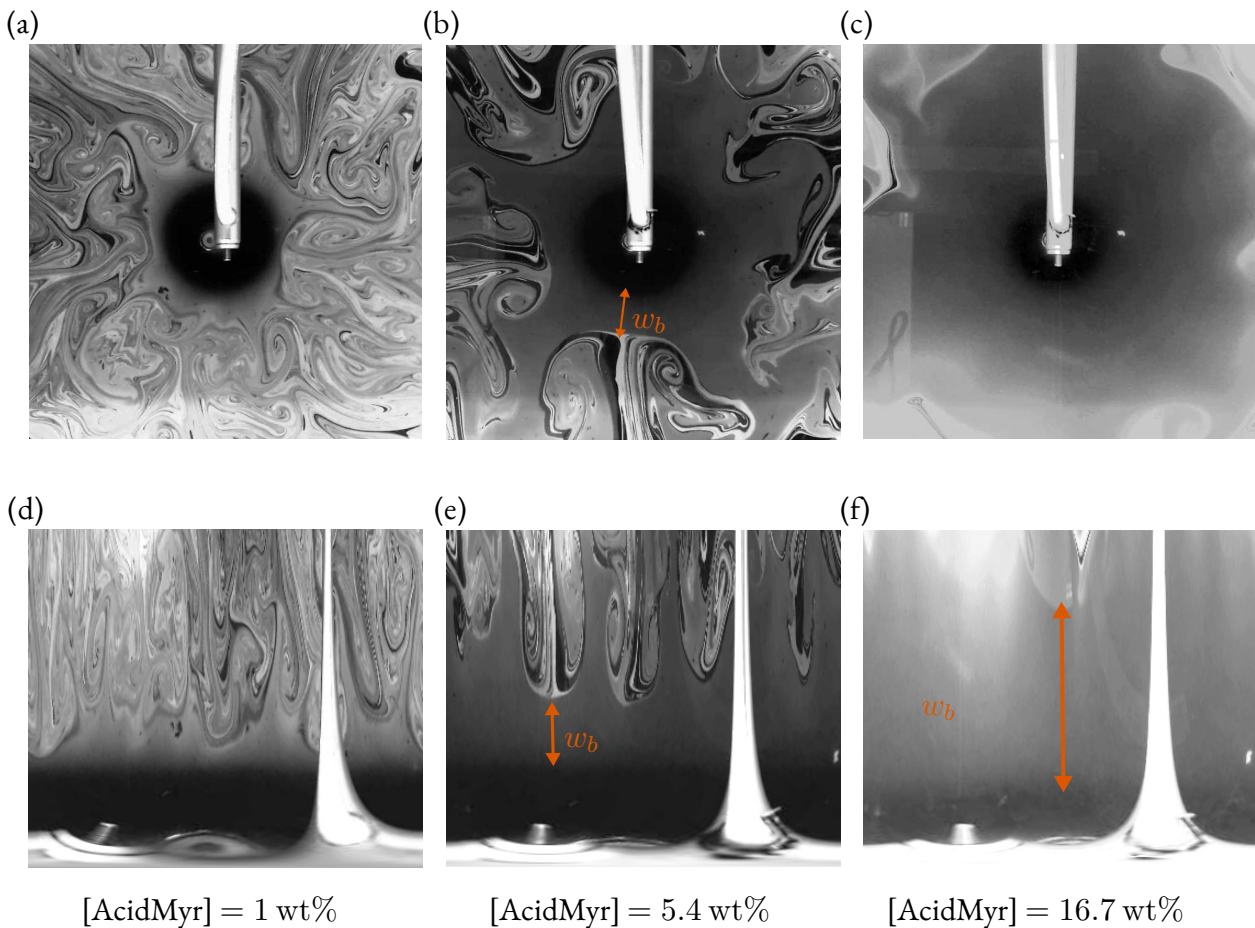


Fig. VIII.6 Paire de vortex modulée spatialement. (a) - $t = 3.83$ s une paire de vortex modulée interagit avec la surface d'eau propre. Le cœur du vortex sous la surface bouge de la gauche vers la droite. (b) - Même chose mais dans le cas d'une eau contaminée ($t = 4.50$ s). [120]



[AcidMyr] = 1 wt%

[AcidMyr] = 5.4 wt%

[AcidMyr] = 16.7 wt%

Fig. VIII.7 Influence des contaminants sur la structure de l'écoulement. De la gauche à la droite [AcidMyr] = [1, 5.4, 16.7] wt%, débit volumique $Q = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La solution injectée contient du Sodium Dodecylsulfate (SDS) à une concentration de [SDS] = 120 mM *i.e.* $15[\text{CMC}]_{\text{SDS}}$. (a) (b) (c) vue du dessus de l'écoulement. (d)(e)(f) Transformée polaires.

change. À $[\text{AcidMyr}] = 5.4 \text{ wt}\%$ une zone tampon apparaît de taille w_b de l'ordre de 10 mm qui sépare le bord de l'écoulement de Marangoni de la zone d'émission des tourbillons (voir figure VIII.7(b)). Nous pouvons voir ce phénomène distinctement sur les transformées polaires des figures (a) et (b) : les figures VIII.7(d) et VIII.7(e). Enfin à la concentration $[\text{AcidMyr}] = 16.7 \text{ wt}\%$ (VIII.7(c)), les tourbillons deviennent difficiles à voir et la taille de la zone tampon est devenue bien plus grande que la taille de l'écoulement lui-même. Il faut aussi remarquer que la zone de Marangoni a diminué dans cette dernière expérience (voir figure VIII.7(f)).

Par conséquent, la contamination de la surface libre retarde et restreint l'émission des vortex à la surface de l'eau. Nous avons vu dans la littérature que les contaminants ont cet effet sur le transfert de la vorticité du volume vers la surface. Nous tirons la conclusion que la surface de l'eau hors de l'écoulement de Marangoni est très peu contaminée lorsque nous réalisons les exp eriences de génération de tourbillons, donc la vorticité générée en volume peut être transférée vers la surface. De plus, ces dernières informations confirment que la génération des tourbillons n'est pas due à la présence de contaminants, car lorsque les contaminants sont ajoutés de façon contrôlée, les tourbillons disparaissent.

VIII.3 L'origine des tourbillons de la surface

Nous avons pu établir précédemment que la surface de l'eau hors de l'écoulement de Marangoni est très peu contaminée et que le transfert de la vorticité en volume vers la surface est possible. Par conséquent, la génération des paires de vortex à la surface semble trouver son origine dans la reconnexion de vorticité à la surface.

Nous avons remarqué que les motifs des tourbillons émis à la surface ressemblent à ce qui est observé lors de l'instabilité de paires de vortex en effet de sol. Pour expliquer l'instabilité d'un vortex en effet de sol nous devons d'abord présenter deux types d'instabilités plus générales qui décrivent comment un tube de vorticité se déstabilise. Cette famille d'instabilités permet notamment d'expliquer les phénomènes que nous pouvons observer dans le ciel à l'arrière des avions.

VIII.3.1 Instabilité de Crow

L'instabilité de Crow est un phénomène que nous pouvons observer assez fréquemment dans le ciel à l'arrière d'un avion à haute altitude. Le passage de l'avion génère deux tubes de vorticité contre-rotatifs, qui s'observent souvent par trainées de condensation (en haut à gauche de la figure VIII.8(a)). Lorsque la vapeur d'eau se condense et rend le sillage des tourbillons visible nous pouvons assister à la déstabilisation de la paire de tourbillons (milieu de la photo VIII.8(a)). Les tubes de vorticité commencent par onduler sinusoïdalement puis se brisent en plusieurs anneaux (visible en bas à droite de la figure VIII.8(a)).

Crow décrit le mécanisme de déstabilisation via les trois éléments schématisés sur la figure VIII.9. Premièrement, la déstabilisation des tubes de vorticité survient lorsqu'ils subissent des perturbations sinusoïdales de grande échelle. Ces perturbations viennent déplacer les vortex localement par blocs sans modifier le champ de vorticité dans le cœur de l'enroulement. Nous pouvons voir ces perturbations apparaître sur la figure VIII.8(a). Ces perturbations possèdent généralement une longueur d'onde caractéristique très grande en comparaison avec le rayon interne du tourbillon. De plus, le plan d'oscillation du tube de vorticité auto-induit une rotation (contraire à la vorticité du vortex) autour de l'axe de rotation du tube de vorticité. (voir figures VIII.8(b) et VIII.9(a)).

Ensuite, les deux tubes de vorticité interagissent entre eux. Leur interaction résulte en un étirement des vortex dans la direction portée par l'axe d'angle $\theta = 45^\circ$ par rapport à l'horizontale (voir figure VIII.9(b)).

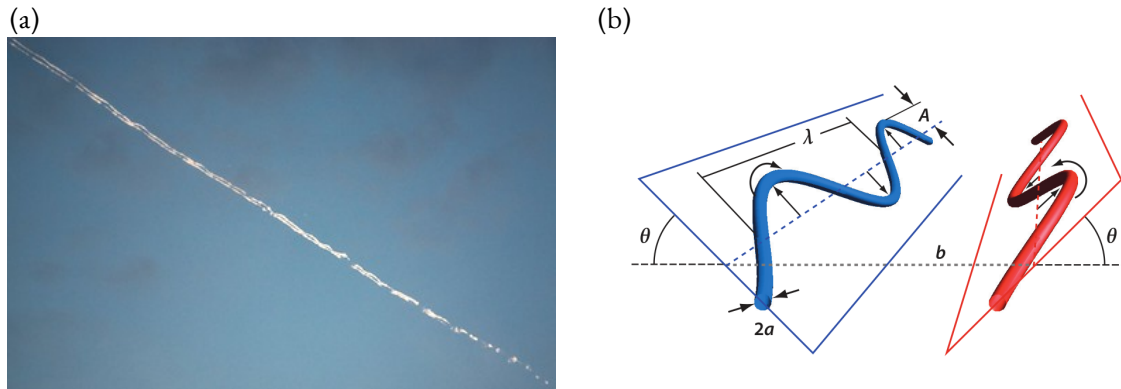


Fig. VIII.8 Instabilité de Crow à l'arrière d'un avion. (a) Nous pouvons observer de droite à gauche la déstabilisation des tubes de vorticité. Photo prise à Villejuif, 94800, Sony α 6000, ouverture $f/6.3$, et $t_{exp} = 1/80$ s avec un objectif de 210 mm. (b) Les deux tubes de vorticité de rayon a modulés sinusoidalement par les perturbations de longueur d'onde λ avec l'inclinaison de $\theta = 45^\circ$. Schéma de la perturbation sinusoidale des tubes de vorticité extrait de la revue de Leweke *et al* [125].

Enfin, le troisième élément dépend du mouvement d  à la combinaison des perturbations des deux vortex qui induit également une rotation et un étirement du tourbillon (voir figure VIII.9(c)). L'instabilité survient pour une combinaison adéquate du rayon du tourbillon a , de la longueur d'onde λ et de l'inclinaison du plan d'oscillation θ , alors les trois mécanismes s'annulent entre eux et la perturbation sinusoidale est maintenue avec un certain angle θ où le taux d'accroissement de l'instabilité est positif. Cette perturbation s'amplifie avec le temps jusqu'à ce que les cœurs des deux vortex se touchent et se superposent périodiquement. La reconnexion des vortex transforme les deux premiers vortex longitudinaux en une série d'anneaux de vorticité qui vont perdurer pendant un certain temps et possèdent leurs propre dynamique oscillatoire. Nous pouvons voir les anneaux en bas à droite sur la figure VIII.8(a). C'est l'instabilité de Crow (Crow 1970 [126])

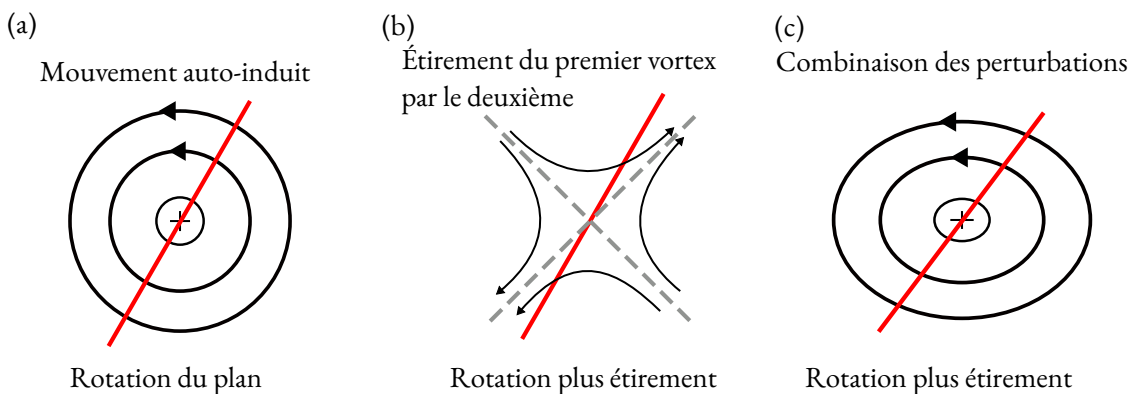


Fig. VIII.9 Instabilité de Crow. Illustration des trois mécanismes intervenant par rotation et étirement du plan contenant l'oscillation du vortex. Schéma inspiré de Leweke *et al* [125]

VIII.3.2 Instabilité elliptique ou de Widnall

Les paires de vortex peuvent aussi développer des perturbations de courte longueur d'onde au sein de leur cœur et de taille comparable au rayon du vortex. Ces perturbations ont été étudiées dans de nombreuses publications, notamment par Leweke et Williamson ainsi que Meunier, Le Diz s et Leweke en

1998 et 2005 [127, 128] pour les paires de vortex contre-rotatifs et co-rotatifs que nous pouvons visualiser sur la figure suivante. Le mécanisme qui déclenche cette instabilité a été étudié dans les années 70 par Moore et Saffman [129], puis par Tsai et Widnall [130]. C'est Widnall qui a proposé une analyse de l'instabilité en 1974 [131]. L'instabilité de Widnall s'explique par deux perturbations (modes de Kelvin) qui entrent en résonance modifiant la structure axisymétrique de chacun des deux vortex et de leurs écoulements de base. Cette résonance entraîne l'amplification exponentielle de ces modes de Kelvin donnant lieu à l'instabilité que nous pouvons voir sur les photos. Cette instabilité apparaît dans de nombreux systèmes comme le montre la revue de Kerswell en 2002 [132] tels que les anneaux de vorticité [133], cylindres elliptiques [134] ou les ellipsoïdes triaxiaux en rotation [135].

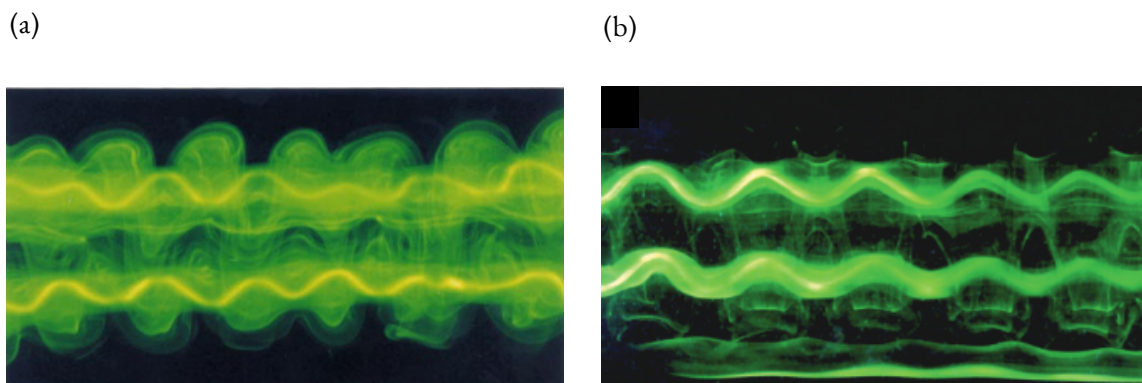


Fig. VIII.10 Visualisation de l'instabilité elliptique de paires de tourbillons (a) - Figure extraite de Leweke 1998 (Figure 5 (a)) [127], nous pouvons voir la perturbation de courte longueur d'onde qui déforme le cœur des deux tourbillons $Re = 2750$. (b) - Photo de Meunier et Leweke 2005 $Re = 4140$ (2001)

Definition - Modes de Kelvin :

Le champ de vitesse de l'écoulement défini par Kelvin s'écrit comme suit :

$$\vec{u}(r) \cdot e^{i(kz+m\theta-\omega t)}.$$

k est le nombre d'onde axial, m est le nombre d'onde azimutal, et ω est la fréquence complexe du mode (à ne pas confondre avec la vorticité).

La perturbation elliptique induite par l'étirement du vortex voisin est caractérisée par un nombre d'onde azimutal $m = 2$. Donc la condition pour avoir une résonance pour cette perturbation pour deux modes de Kelvin (k_1, m_1, ω_1) et (k_2, m_2, ω_2) est donnée par :

$$k_1 = k_2; |m_1 - m_2| = 2, \omega_1 = \omega_2.$$

Ceci offre la possibilité de plusieurs combinaisons de nombres d'ondes azimutaux mais l'expérience a montré que l'instabilité est de plus grande amplitude si les modes sont égaux. Dans le cas de paires de vortex contre-rotatifs à des Reynolds suffisamment grands, les instabilités de Crow et de Widnall peuvent se développer simultanément. L'instabilité de Widnall va se développer rapidement dans les sites où l'instabilité de Crow force les deux vortex à se rapprocher favorisant la perturbation d'un vortex par l'autre.

VIII.3.3 Vortex en effet de sol

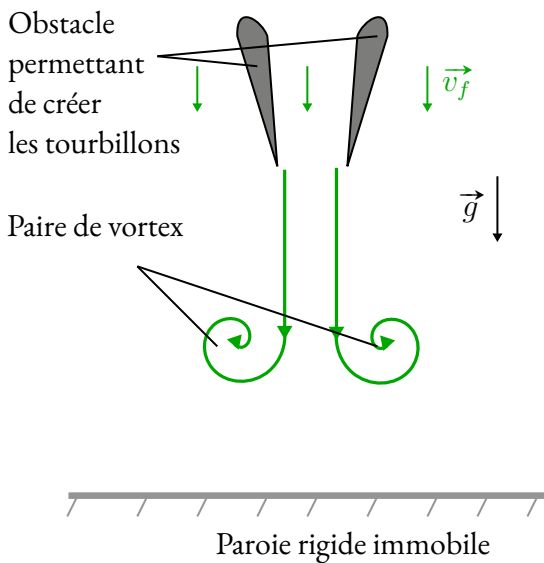


Fig. VIII.11 Schéma d'une paire de vortex en effet de Sol. Une paire de vortex est créée par le battement de deux volets parallèles. Les vortex se déplacent en direction du fond du bassin.

Par conséquent, un deuxième vortex est créé s'enroulant autour du vortex primaire. L'interaction entre le vortex primaire et le second impose une vitesse opposée à la vitesse initiale du vortex primaire, responsable de l'effet de rebond identifié par Dee et Nicolas [137].

Le second vortex est connu pour être très instable [139]. En effet, Harris et Williamson [140] montrent que le tube du second vortex se met à osciller sinusoidalement et parallèlement à l'axe de rotation du vortex secondaire. L'instabilité est amplifiée jusqu'à générer des motifs périodiques qui ressemblent à des paires de vortex dont l'axe est perpendiculaire au vortex primaire comme le montre la figure VIII.12.

Dans leur étude ils analysent la stabilité des seconds vortex, car ils présentent des modes antisymétriques qui nous font penser à l'instabilité elliptique. L'analyse de stabilité du second vortex par Harris et Williamson montrent que la longueur d'onde de l'instabilité est proportionnelle à la distance d la distance entre le cœur du vortex primaire et secondaire ($\lambda \propto d$). De plus, elle est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde prédite pour les modes les plus instables d'une instabilité de type Crow. Ils associent donc l'instabilité des vortex en effet de sol à une instabilité de type Crow mais de courte longueur d'onde.

La structure des motifs qu'ils observent ressemble aux paires de tourbillons émis de part et d'autre de l'écoulement de Marangoni. De plus, d'après nos mesures expérimentales, la longueur d'onde caractéristique de l'instabilité à la surface est proportionnelle à la hauteur d'eau ($\lambda \propto h$). En considérant que le tourbillon primaire est confiné entre la surface libre et le fond de la cuve, nous pensons que la distance entre le cœur du vortex primaire et le second est de l'ordre de h . Ces deux arguments, nous font penser que les motifs tourbillonnaires présents à la surface résultent de la déstabilisation d'un vortex en effet de sol sous la surface.

En somme, nous avons un vortex primaire toroïdal qui se forme par enroulement d'une couche limite sous la surface. L'écoulement de marangoni approvisionne le vortex en quantité de liquide. Comme peu ou pas de liquide quitte l'enroulement, il croît au cours du temps jusqu'à interagir avec le fond de la cuve.

Dans cette section, nous considérons le cas où une paire de vortex entre en collision avec un mur immobile. Cette configuration trouve son intérêt lorsque les avions sont proches du sol, au décollage ou à l'atterrissage près des pistes de l'aéroport. Cette situation permet aussi d'étudier les écoulements de jonction dont on a discuté la croissance du tourbillon par rapport à notre modèle. L'approche d'une paire de vortex contrarotatifs vers un mur a été étudiée par plusieurs auteurs. Notamment Lamb en 1932 [136] qui a montré que les vortex se séparent en suivant une trajectoire hyperbolique. Dee et Nicolas en 1968 ont montré expérimentalement que les vortex rebondissent en s'approchant de la surface immobile [137]. Cet effet a été ensuite expliqué en détail par Peace et Riley en 1983 [138]. Lorsqu'une paire de vortex s'approche d'une paroi, le cisaillement de la couche liquide entre le mur et le vortex génère une couche limite de vorticités de signe opposé près du mur. Si le vortex primaire est suffisamment fort il peut entraîner

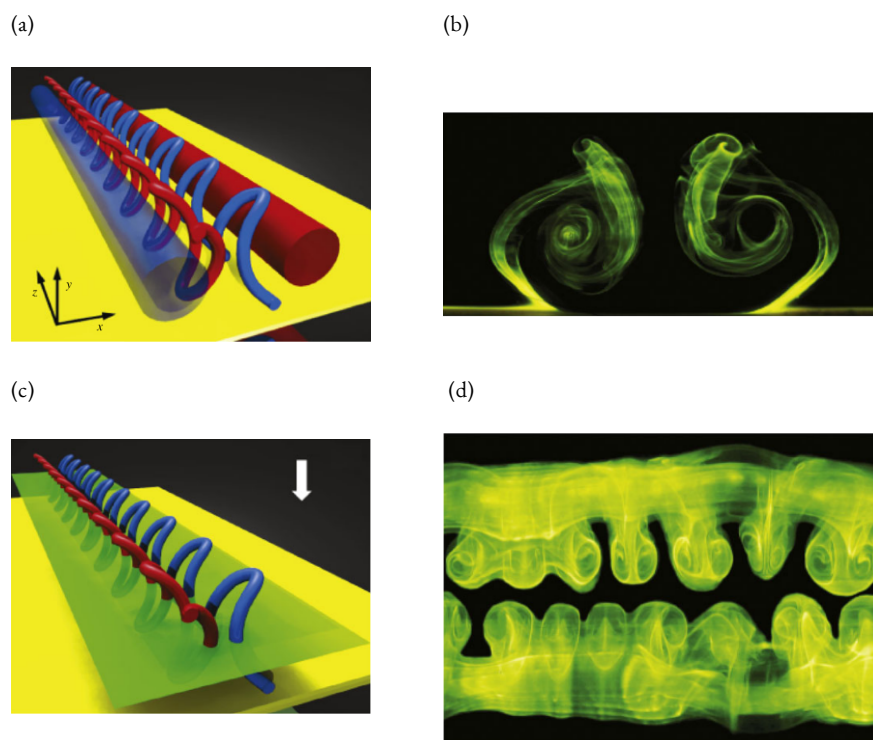


Fig. VIII.12 Harris and Williamson (a) - Simulation de l'enroulement du second vortex lors de la collision du vortex primaire avec la paroi. (b) - Vue de côté de deux paires de vortex qui entrent en collision avec un mur. Nous pouvons voir l'enroulement du deuxième vortex autour du premier. (c) - Plan de PIV horizontal au niveau du second vortex. (d) - Visualisation du plan de PIV (vue de dessus) nous remarquons que le second vortex se déstabilise en paires de tourbillons. [140]

Les conditions aux limites imposées par le mur rigide immobile entraînent la génération d'une vorticité secondaire instable qui génère des motifs similaires à l'instabilité des vortex en effet de sol.

La surface du liquide étant peu contaminée permet la reconnexion de la vorticité en volume à la surface faisant apparaître l'instabilité du vortex en effet de sol à la surface du liquide. Nous identifions cette instabilité à une instabilité de déplacement de type Crow de courte longueur d'onde ($\lambda \propto h$) d'un vortex sous la surface de l'eau.

VIII.4 Un mot sur l'instabilité divergente

Nous avons vu que l'écoulement de Marangoni s'inscrit dans une famille d'écoulement que nous appelons les écoulements divergents. Ces écoulements sont connus pour générer une instabilité caractérisée par l'apparition de cellules de recirculation. Cette instabilité a été longtemps étudiée dans le but de trouver son origine et son mécanisme. Finalement Shtern *et al* attribuent le mécanisme de cette instabilité à l'apparition d'un gradient de pression—entre la source et le fluide environnant l'écoulement—qui redirige les lignes de courant divergentes en direction de la source. Il en résulte des cellules de recirculation que Pshenichnikov 1974 et Yatsenko ont observé (voir figure III.11).

L'écoulement que nous créons en injectant des tensioactifs solubles est très différent en aspect, car nous obtenons un écoulement axisymétrique qui s'étale sur une distance R_M . L'instabilité est uniquement observée à l'extérieur de l'écoulement de Marangoni. Bien que Mizev associe l'apparition des tourbillons à l'accumulation d'impuretés, nous avons vu qu'en présence de contaminant les tourbillons dans

notre cas, disparaissent. De plus, nous nous sommes aperçus que les motifs changent en fonction de l'épaisseur de l'eau jusqu'à disparaître lorsque h devient trop grand. Au contraire dans le cas des écoulements divergents, thermo-capillaires ou soluto-capillaires, l'instabilité ne semble pas dépendre de la hauteur d'eau.

Ceci dit, nous pouvons tout de même comparer les paramètres expérimentaux grâce aux nombres adimensionnés que Shtern *et al* utilisent pour caractériser ce type d'écoulements. Le premier est le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{r \langle v_r \rangle}{\nu}.$$

Le nombre de Schmidt (Sc, équation (VIII.5)) caractérise la compétition entre la diffusion de la quantité de mouvement et la diffusivité massique.

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D}. \quad (\text{VIII.5})$$

Le nombre de Marangoni (Ma, équation (VIII.6)) qui permet à Bratukhin et Maurin [38, 39] de caractériser l'écoulement thermo-capillaire (voir section III.5.1).

$$\text{Ma} = \frac{Q_a}{2\pi\nu\eta D} \frac{d\gamma}{dc}. \quad (\text{VIII.6})$$

ν est la viscosité cinématique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D la diffusion du tensioactif ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), Q_a le débit molaire de tensioactif ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), η la viscosité dynamique ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), γ la tension de surface de l'interface eau/air ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$), c la concentration de tensioactif dans la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et r est la position radiale (m) où la vitesse moyenne $\langle v_r \rangle$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) est évaluée. Ces trois nombres sont reliés par la relation suivante :

$$\text{Ma}^2 = 2\pi\text{ScRe}^3.$$

Le nombre de Marangoni met en jeu la variation de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif $d\gamma/dc$. Cette quantité est très importante car elle caractérise l'efficacité du tensioactif à changer la tension de surface du liquide. Nous avons calculé cette quantité ci-dessous pour le TTAB que nous utilisons pour générer l'effet Marangoni et l'éthanol que Pschenischnikov et Yatsenko ont utilisé dans leurs expériences. Nous pouvons voir sur la figure VIII.13(b) que $|\partial_c \gamma|_{\text{TTAB}} = 10^3 |\partial_c \gamma|_{\text{EtOH}}$. Cette différence est importante, et se répercute sur le calcul du nombre de Marangoni Ma.

Sur le tableau ci-dessous nous comparons les valeurs typiques des nombres adimensionnés que nous avons évoqué plus haut. Nous voyons que pour chaque nombre adimensionné, le tensioactif que nous utilisons (TTAB) présente des valeurs plus grande l'éthanol. En particulier le nombre de Marangoni pour le TTAB est 10^5 fois plus grand que pour l'éthanol.

	Schmidt number	Reynolds number	Marangoni number
expression	$\text{Sc} = \frac{\nu}{D}$	$\text{Re} = \frac{r \langle v_r \rangle}{\nu}$	$\text{Ma} = \frac{Q_a}{2\pi\nu\eta D} \frac{d\gamma}{dc}$
PY	10^3	10^2	10^5
LD	10^4	10^5	10^{10}

Shtern *et al* montrent que pour des nombres de Reynolds de l'ordre de 10^2 , ils observent un faible nombre de tourbillons émis depuis la source d'injection. Dans notre cas le nombre de Reynolds $\sim 10^3$ suggère que nous devrions être en mesure d'observer un très grand nombre de tourbillons. Si nous suivons son modèle, nous pouvons estimer le nombre de tourbillons émis à travers la relation suivante :

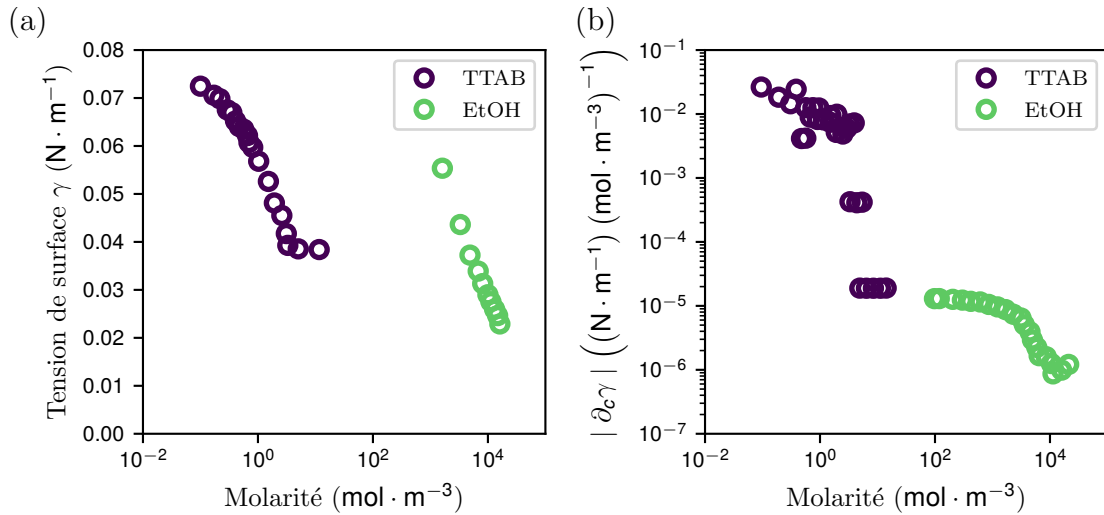


Fig. VIII.13 Calcul et comparaison de la variation de la tension de surface en fonction de la molarité. Nous observons que $|\partial_c \gamma|_{\text{TTAB}} = 10^3 |\partial_c \gamma|_{\text{EtOH}}$.

$$Re^* = 3.44m^2;$$

où Re^* est le nombre critique de Reynolds pour un taux d'accroissement de l'instabilité positif pour lequel $2m$ tourbillons devraient être générés. Si nous faisons le calcul du nombre de paires de tourbillons m que nous devrions observer alors nous obtenons $m \sim 184$ et donc un nombre de cellules de recirculation de $2m = 368$ ce qui est bien au-delà de toutes nos observations. Cela correspondrait à un tourbillon pour chaque degré d'angle autour de la source, ce que nous n'avons pas observé jusqu'ici. Il faut cependant remarquer que Pschenischnikov et Yatsenko indiquent que leur écoulement devient axisymétrique et purement radial au-delà de $2m = 10$ modes. Nous pensons que notre écoulement est similaire à celui-ci.

VIII.5 Conclusion partielle

Pour conclure, nous avons montré à travers plusieurs techniques que la génération des tourbillons à la surface près de l'écoulement de Marangoni trouve son origine dans la déstabilisation d'un vortex toroïdal en effet de sol sous la surface de l'eau.

Grâce à une méthode de visualisation de l'écoulement à la surface, nous avons pu caractériser la génération des tourbillons. Cette instabilité se caractérise par une longueur d'onde λ qui correspond à la distance séparant des émissions simultanées de tourbillons. Nous avons montré que λ est proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'eau dans la cuve. Par conséquent à h fixé, si le débit d'injection augmente et la taille de l'écoulement par la même occasion, le nombre de tourbillons générés augmente.

La visualisation de l'écoulement sous la surface par la PIV a montré que l'écoulement de Marangoni génère une couche limite de vorticité. Celle-ci s'enroule lorsque l'écoulement de Marangoni atteint sa distance maximale. L'enroulement génère un vortex toroïdal sous la surface qui en interagissant avec la paroi du fond génère de la vorticité secondaire. Par similarité avec les vortex en effets de sol, nous attribuons la déstabilisation du système à une instabilité de Crow de courte longueur d'onde. Cette instabilité s'accompagne de motifs de paires de tourbillons émis perpendiculaire à la vorticité du vortex primaire.

Nos expériences nous donnent des indications sur la nature de l'interface hors de l'écoulement de Marangoni. La croissance du tourbillon en racine du temps suggère que la surface de l'eau se comporte comme une surface libre, c'est à dire sans la présence de contaminant, ce qui est conforté par l'absence de ridge de Reynolds à la surface de l'eau. Le fait que la surface de l'eau soit peu contaminée offre la possibilité à la vorticité générée en volume de se reconnecter à la surface. Par conséquent, nous attribuons la génération de vorticité à la surface à la reconnexion de la vorticité du volume à la surface.

L'écoulement de Marangoni soluto-capillaire offre la possibilité d'étudier la génération et la dynamique de tourbillons près d'une paroi ou d'une surface déformable. En particulier, grâce à sa stabilité et sa reproductibilité.

Quatrième partie

Auto-propulsion des bateaux de Marangoni

Chapitre IX

Propulsion des bateaux de Marangoni

L'étude que nous présentons dans ce chapitre a été menée avec la contribution de Marie Saulgeot et Alexis Chanyabanchachai que j'ai eu la chance d'encadrer pendant leurs stages.

« AA prit le voilier des mains de Cheng Xin et poussa un cri d'admiration. Puis elle demanda à Cheng Xin de la suivre dans la salle de bains. Avec un petit couteau, elle découpa un minuscule morceau de savon et elle fit un trou à l'arrière du voilier dans lequel elle coinça le fragment de savon. Elle releva la tête et adressa un sourire mystérieux à Cheng Xin, puis elle déposa délicatement le voilier sur la surface tranquille de l'eau.

Le voilier se déplaça de lui-même et gagna l'autre extrémité de la baignoire. Chen Xin comprit immédiatement la cause de ce phénomène : une fois le savon dissous dans l'eau, il avait diminué la tension superficielle de l'eau à l'arrière du voilier, tandis que celle à l'avant était restée inchangée. Le bateau s'était ainsi retrouvé propulsé vers l'avant.

Un éclair illumina subitement ses pensées. Dans ses yeux, la surface paisible de l'eau de la baignoire était devenue l'espace obscur, et le petit voilier en papier, un vaisseau naviguant à la vitesse de la lumière dans un néant sans fin... »

Liu Cixin

(Le problème à trois corps)

IX.1 Méthodes expérimentales

IX.1.1 Dispositif expérimental

a) La cuve fleurie

Le dispositif expérimental construit pour étudier la propulsion des bateaux par effet Marangoni est composé d'une cuve en forme de fleur (voir figure IX.2(a)) posée sur une plateforme permettant d'en assurer l'horizontalité. Un panneau de leds permet d'éclairer le tout par en-dessous. Les expériences sont enregistrées par-dessus avec une caméra (Imagine Source DMK 23U445) à une fréquence de 10 images par secondes pour suivre la trajectoire du bateau. La forme particulière de la cuve est primordiale pour ces expériences. Si la cuve est cylindrique, le bateau peut être piégé par le ménisque formé entre la surface de l'eau et les bords de la cuve. En conséquence, le bateau ralentit plus rapidement à cause des frottements avec la paroi. Si la cuve est de forme carrée le bateau peut se bloquer dans les coins de la cuve. Une solution à ces problèmes est de s'inspirer des cuves utilisées pour étudier les mouvements collectifs de robots marcheurs [141]. Nous avons dessiné le modèle de la cuve avec l'aide de l'atelier du laboratoire. Le bloc de plexiglas a été usiné par l'entreprise Aplastik en suivant le modèle schématisé sur la figure IX.1. Le fond de la cuve est vissé dans le bloc qui a été usiné et un joint en caoutchouc noir assure l'étanchéité entre le bloc usiné et le fond de la cuve.

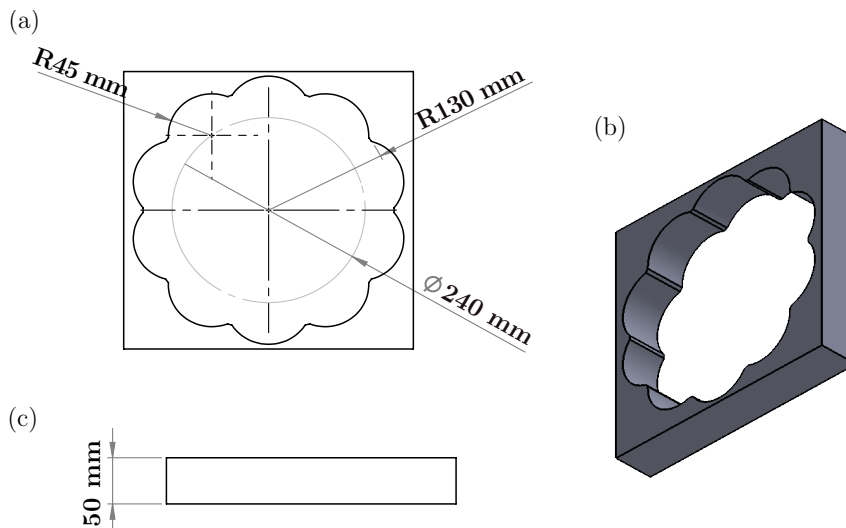


Fig. IX.1 Schéma de la cuve fleurie. (a) - Vue du dessus. (b) - Vue 3D. (c) - Vue de côté.

La forme particulière de la cuve permet d'éviter que le bateau se coince contre les bords. Lorsqu'il rentre en contact avec la paroi il est redirigé vers le centre grâce à la forme incurvée des parois. Ceci est remarquable sur les trajectoires des bateaux représentées sur la figure IX.5(a, c).

b) Le bateau

Le bateau est composé de deux parties. La première est le flotteur, il s'agit d'une feuille de plastique transparente découpée en forme de hors-bord. La longueur du bateau est $L = 2$ cm et de largeur $W = 1.5$ cm comme illustré sur la figure IX.2(b). La deuxième partie est le moteur du bateau. Il s'agit d'une languette de papier filtre imbibée de solution de tensioactif qui a été préparée au préalable. Le moteur est fixé sur le bateau à $l_1 = 1$ cm de l'arête et déborde sur l'eau sur une distance $l_2 = 2$ mm et de largeur $w = 5$ mm. Pour fixer le moteur au bateau, nous utilisons une pointe de vernis à ongle de couleur

sombre. Le vernis permet également de faciliter la détection du bateau pour reconstituer sa trajectoire. Nous avons vérifié que le vernis ne génère pas d'effet Marangoni indésirable. Pour préparer la solution de tensio-actif nous pesons une masse $m_{\text{tensioactif}}$ de tensioactif avec une balance de précision. La poudre de tensioactif est ensuite dissoute dans un volume d'eau millipore, généralement de $V = 50$ mL ce qui permet de réaliser plusieurs expériences.

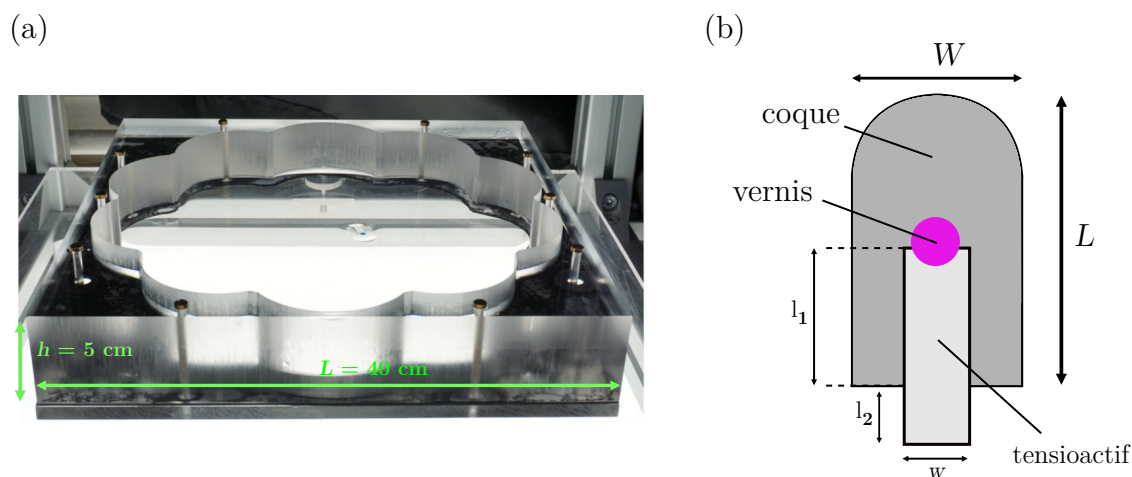


Fig. IX.2 (a) - Photo de la cuve fleurie. La cuve est usinée dans un bloc de plexiglas de hauteur $h = 5$ cm et de 40 cm de côté. (b) - Schéma des bateaux de Marangoni.

Nous pouvons évaluer la capacité d'absorption de la languette de papier filtre en mesurant le poids du bateau avec la languette de papier filtre imbibée. Avec une balance de précision nous mesurons $m_{\text{sec}} = 0.0393 \pm 0.0024$ g et $m_{\text{imb}} = 0.0522 \pm 0.0037$ g. Ce qui correspond approximativement à un volume de solution de tensioactif : $V = 0.0128$ mL. À partir de cette mesure nous définissons la capacité d'absorption du papier filtre comme le rapport du volume absorbé sur l'air totale du papier filtre :

$$C_{\text{abs}} = \frac{V_{\text{abs}}}{S_{\text{papier}}}.$$

Nous estimons ainsi que la capacité du papier filtre utilisé est de $C_{\text{abs}} = 0.0213$ mL \cdot cm $^{-2}$.

Nous présentons par la suite les résultats des expériences réalisées pour une large gamme de concentration $c \in [0.01, 1.0]$ mol \cdot L $^{-1}$ pour quatre tensioactifs solubles différents : l'hexadécyltriméthylammonium chloride (HTAC), le tétradécyltriméthylammonium bromide (TTAB), le dodécyltriméthylammonium bromide (DoTAB) ainsi que le décyltriméthylammonium bromide (DeTAB). Ils se distinguent par leur composition chimique et par leurs concentrations micellaires critiques (CMC) différentes reportées sur le tableau II.1.

c) Détection et suivi du bateau

Une fois qu'un film est enregistré nous cherchons à détecter le bateau pour reconstituer sa trajectoire. Tout d'abord, nous réalisons un seuillage de la séquence d'images avec ImageJ pour obtenir des images où chaque pixel a une valeur 0 ou 1 suivant si son intensité initiale est en-dessous ou au-dessus du seuil choisi. Nous obtenons alors une image avec le contour de la cuve en noir, ainsi que le bateau de Marangoni, tandis que la surface liquide transparente apparaît en blanc comme illustré sur la figure IX.3(a). La séquence d'image est ensuite traitée sur Python avec la librairie Scikit-image [103] pour des raisons de mémoire de

calcul et de rapidité. L'algorithme que nous avons écrit a pour but d'obtenir une image qui ne contient que la position du bateau à chaque instant t . Pour faire cela nous choisissons une image de référence correspondant à la cuve remplie d'eau avant que le bateau ne soit posé sur l'eau. En soustrayant cette image au reste de la séquence d'images le contour de la cuve est éliminé ainsi que les potentielles tâches noires dues à des poussières sur le capteur de la caméra. Au final nous obtenons une séquence d'images à fond blanc avec le bateau en noir représentée sur la figure IX.3(b).

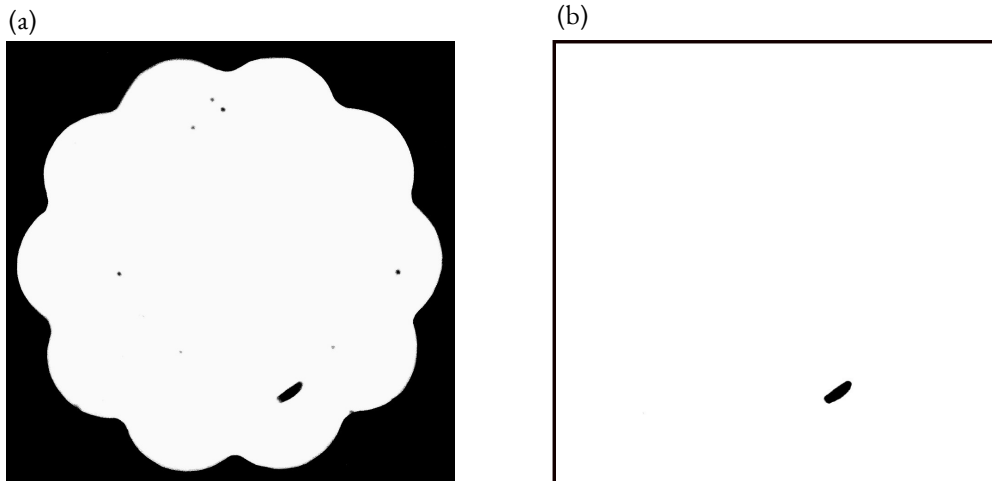


Fig. IX.3 Traitement d'image sous python. (a) - Image obtenue par capture via une caméra Imagine Source à 10 images par secondes seuillée avec ImageJ. (b) - Après traitement des images avec Python nous obtenons une image complètement blanche avec le bateau en noir.

Une fois que cela est fait, la détection du bateau est assez simple. Nous calculons le barycentre de pixels noirs sur chaque image de la séquence à l'aide de la librairie Trackpy de Python [142]. Cette méthode est très sensible à l'acquisition du film et à la qualité du traitement d'image. Enfin, nous vérifions que le barycentre est correctement calculé en superposant la trajectoire reconstituée sur la position du bateau à chaque instant. Nous avons tracé deux trajectoires reconstituées des bateaux sur la figure IX.5.

d) Vélométrie par images de particules (PIV)

Une composante qui semble essentielle à comprendre dans l'étude de la propulsion des bateaux de Marangoni, est le rôle de l'écoulement de Marangoni (voir la section IV.4.2). Pour étudier l'écoulement de Marangoni généré autour du bateau, nous avons utilisé la méthode de PIV dont nous avons décrit le protocole dans la section VI.3. Dans ce cas nous utilisons une caméra imagine source (DMK 23U445).

Les particules choisies sont des billes de verre de masse volumique $\rho_p = 100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ afin qu'elles restent à la surface de l'eau ($\rho_l = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Les particules utilisées sont de tailles très variables, que nous avons caractérisé pour vérifier qu'elles puissent servir de traceurs passifs. Nous avons pris des photos des particules à l'aide d'un microscope de marque LEICA (DM8) et d'une caméra HAMAMATSU C14440. Nous présentons une des photos des particules sur la figure IX.4(a). Nous utilisons un script python capable de détecter les particules sur l'image grâce à la transformée de Hough de la librairie Scikit-image [103]. La figure IX.4(c) montre le résultat du calcul pour une image qui compte 453 particules. La taille mesurée des particules est comprise entre $d \in [5, 40] \mu\text{m}$.

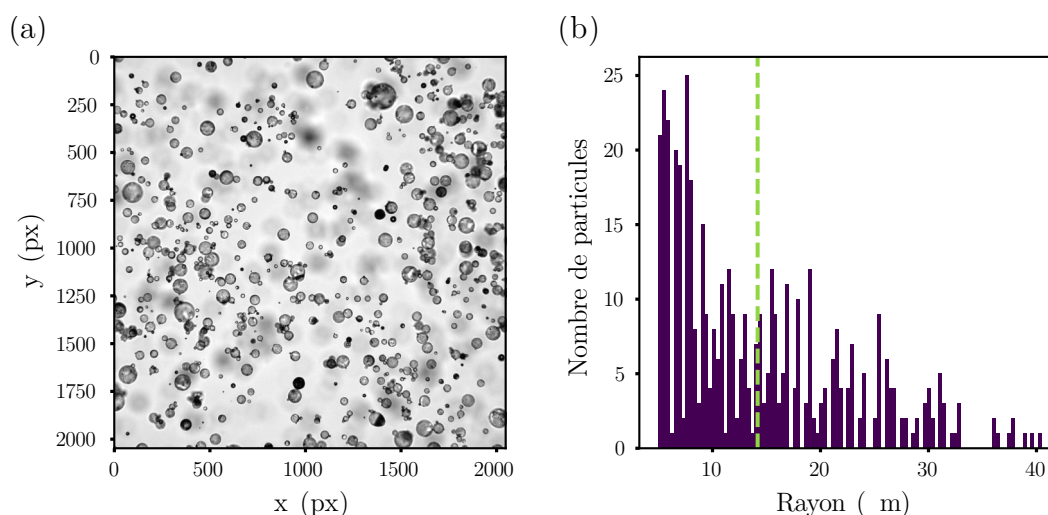


Fig. IX.4 (a) image des particules (b) Distribution de la polydispersité des particules.

Pour vérifier que les particules sont suffisamment petites pour servir de traceurs passifs, nous calculons le nombre de Stokes que nous avons défini dans l'équation (VI.3). Il vient $S_{ik} \in [0.14, 8.9] \cdot 10^{-5} \ll 1$. Nous en déduisons que les particules sont de bons traceurs passifs.

IX.2 Observations expérimentales

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur la propulsion des bateaux de Marangoni. Dans un premier temps, nous mesurons la trajectoire et la vitesse du bateau en fonction du temps, de la concentration c et de la concentration micellaire critique CMC.

IX.2.1 Trajectoire et vitesse du bateau

Lorsque le barycentre est calculé pour chaque image de la séquence, nous pouvons reconstituer la trajectoire du bateau et calculer sa vitesse au cours du temps. Sur la figure IX.5(a, b) nous avons tracé la trajectoire ainsi que l'évolution de la vitesse du bateau transportant une solution de HTAC à $c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et sur la figure IX.5(c, d) la trajectoire et la vitesse du bateau transportant une solution de TTAB à $c = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le bateau démarre au cercle rouge et s'arrête au carré noir.

Nous pouvons voir sur l'image IX.5(a) que le bateau part avec une trajectoire rectiligne qui devient circulaire par la suite. Lorsque le bateau rencontre les bords, il est doucement redirigé vers le centre de la cuve grâce à la forme de la cuve. Néanmoins, certains chocs peuvent être plus violents, alors sa trajectoire change brusquement de direction et sa vitesse chute drastiquement l'espace d'un instant puis retrouve sa valeur avant le choc. Les chocs entre le bateau et les bords de la cuve ne sont observés que pendant les dix premières secondes de déplacement du bateau lorsque sa trajectoire est encore rectiligne. En effet, pendant que la vitesse du bateau diminue sa trajectoire devient de plus en plus circulaire.

Nous avons vu que Sur *et al* attribuent le type de trajectoire à la vitesse du bateau en forme de disque avec le moteur à l'arrière [99]. Notamment, ils distinguent deux régimes caractérisés par le nombre de Reynolds. Selon leur étude, la transition a lieu pour des Reynolds compris entre $112 < Re < 180$. Leurs bateaux présentent des trajectoires rectilignes lorsque $Re < 112$ et des trajectoires circulaires lorsque $Re > 180$. Nous pouvons évaluer le nombre de Reynolds de nos bateaux en considérant qu'ils ont une

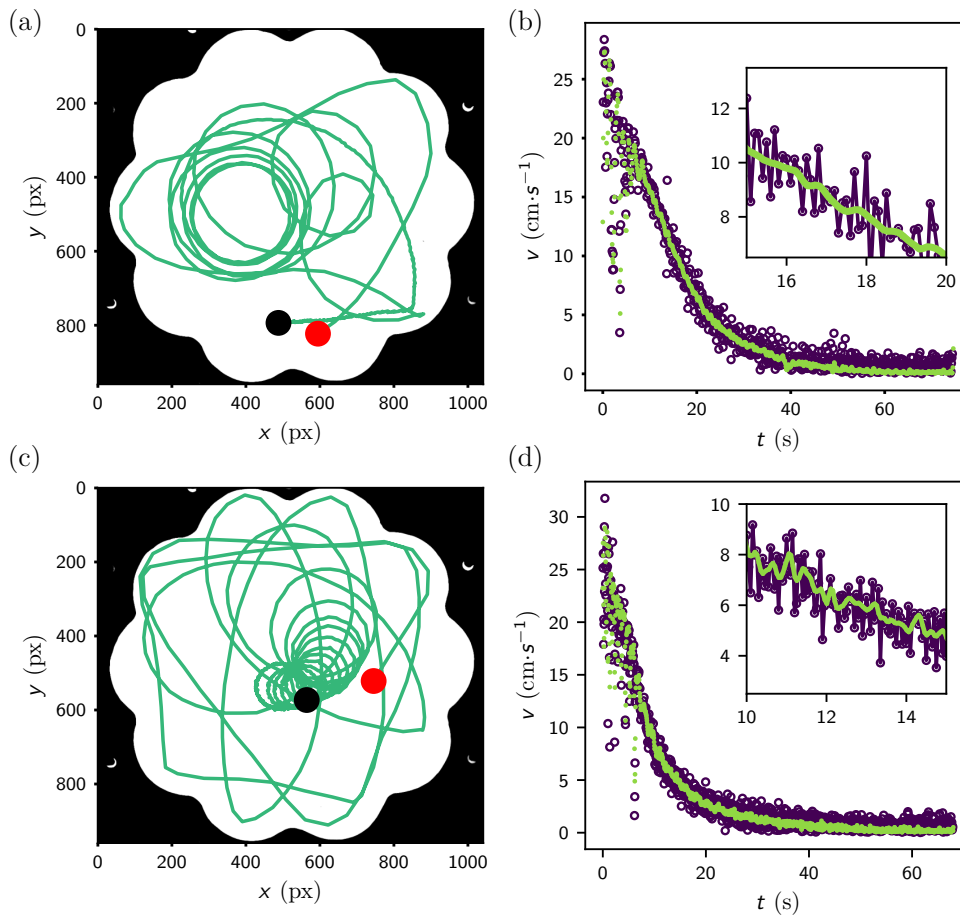


Fig. IX.5 Dynamique du bateau. (a) - Trajectoire du bateau (b) - Évolution de la vitesse du bateau au cours du temps pour HTAC à $c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (c, d) - Même chose pour du TTAB à $c = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Paramètres expérimentaux c , surfactant :

taille typique de $L = 2 \text{ cm}$ (leur longueur sur suivant leur axe de symétrie), ils se déplacent à une vitesse maximale de l'ordre de $v = 25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (voir figure IX.5) sur de l'eau millipore de viscosité cinématique $\nu = 1.007 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 20^\circ\text{C}$. Par conséquent le nombre de Reynolds défini comme $Re = Lv/\nu$ est égal à $Re = 5000$ donc les trajectoires devraient être circulaires dès le départ si nous faisons référence à [99].

Cependant plus le bateau ralentit, plus sa trajectoire est circulaire. Par conséquent nous attribuons les trajectoires circulaires plutôt à des effets de la géométrie du bateau puisque la coque du bateau n'est pas toujours parfaitement symétrique. En effet, le découpage du flotteur est réalisé à la main et est donc soumis à des erreurs de découpage malgré nos précautions. De plus, le moteur peut parfois être positionné de travers ce qui donne au bateau une direction privilégiée à la manière de Su [97]. Les effets de bords ne sont pas à négliger non plus, car le bateau subit des chocs pendant son déplacement et la forme des murs confère au bateau un moment angulaire qui amplifie l'effet de l'asymétrie de la coque. Enfin, lorsque nous réalisons les expériences, nous pouvons observer la génération de vagues autour du bateau. Lorsque le bateau se déplace près du bord celles-ci en rebondissant sur les bords peuvent perturber sa trajectoire.

Sur la figure IX.5(b) nous avons tracé l'évolution de la vitesse au cours du temps pour une expérience. En *bleu marine* la vitesse est calculée par la méthode des différences finies. Le signal fluctue significative-

ment comme nous pouvons le voir sur le zoom que la vitesse. Pour affiner le résultat, nous utilisons un filtre de Savitzky Golay, qui permet de lisser le signal c'est la courbe en [vert](#). Le bateau accélère instantanément dès qu'il touche la surface de l'eau et atteint sa vitesse de pointe ($v = 25 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) en moins de $t = 0.1 \text{ s}$ qui est la fréquence d'acquisition de notre caméra. Ensuite sa vitesse décroît avec le temps jusqu'à s'arrêter complètement au bout de 70 secondes. Les résultats qui sont présentés dans la suite sont obtenus par la même méthode et moyennés sur trois expériences menées dans les mêmes conditions expérimentale pour vérifier la reproductibilité.

IX.2.2 Effets physico-chimiques sur la propulsion des bateaux de Marangoni

Sur la figure [IX.6](#) nous avons représenté les résultats des mesures de l'évolution de la vitesse au cours du temps. Chaque figure correspond à un des quatre tensioactifs (voir [II.1](#)) de différentes CMCs pour la même concentration de la solution initiale $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Chaque graphique est le résultat de la moyenne de trois réalisations. Tout d'abord, il faut noter que l'évolution de la vitesse suit la même tendance quel que soit le tensioactif utilisé. Le bateau part avec une vitesse maximale puis décélère sur plusieurs dizaines de secondes ($t_f \approx 60 \text{ s}$). Nous avons reporté les valeurs initiales sur le tableau ci-dessous [IX.1](#), ainsi nous voyons que la vitesse initiale du bateau diminue lorsque la CMC augmente. En effet, l'HTAC est le tensioactif le plus efficace et peut propulser les bateaux à de grandes vitesse $v = 28.1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Au contraire, le DeTAB est le moins efficace des quatre avec une vitesse de $v = 22.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Néanmoins, ces tensioactifs parviennent à se propulser à des vitesses grandes par rapport aux bateaux de camphre ($v \approx 5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) et comparables à ce que les bateaux propulsés par des solutions alcoolisés [\[98\]](#).

Tensioactif	CMC ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v_{max} ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
HTAC	1.3	28.1 ± 1.1
TTAB	3.6	26.5 ± 1.5
DoTAB	15.4	25.2 ± 1.6
DeTAB	62.5	22.2 ± 1.1

TABLE IX.1 – Tableau des vitesses initiales

Il faut remarquer que les évènements de chocs apparaissent sur les profils de vitesses moyennes, en particulier sur les graphiques [IX.6\(a\)](#) et [IX.6\(c\)](#). Cela montre que les chocs peuvent avoir lieu lorsque le bateau va suffisamment vite sur l'eau. Aux grandes concentrations les profils de vitesses en fonction du temps sont différents, les vitesses atteintes initialement sont plus grande et la décroissance de la vitesse est plus lente. Cette observation semble correspondre aux remarques de de Ender *et al* [\[96\]](#). ils avaient remarqué que plus la vitesse du bateau est grande moins le gradient de concentration et de tension de surface faiblit vite. Nous voyons aussi des phénomènes curieux pendant la décroissance avec l'apparition de paliers.

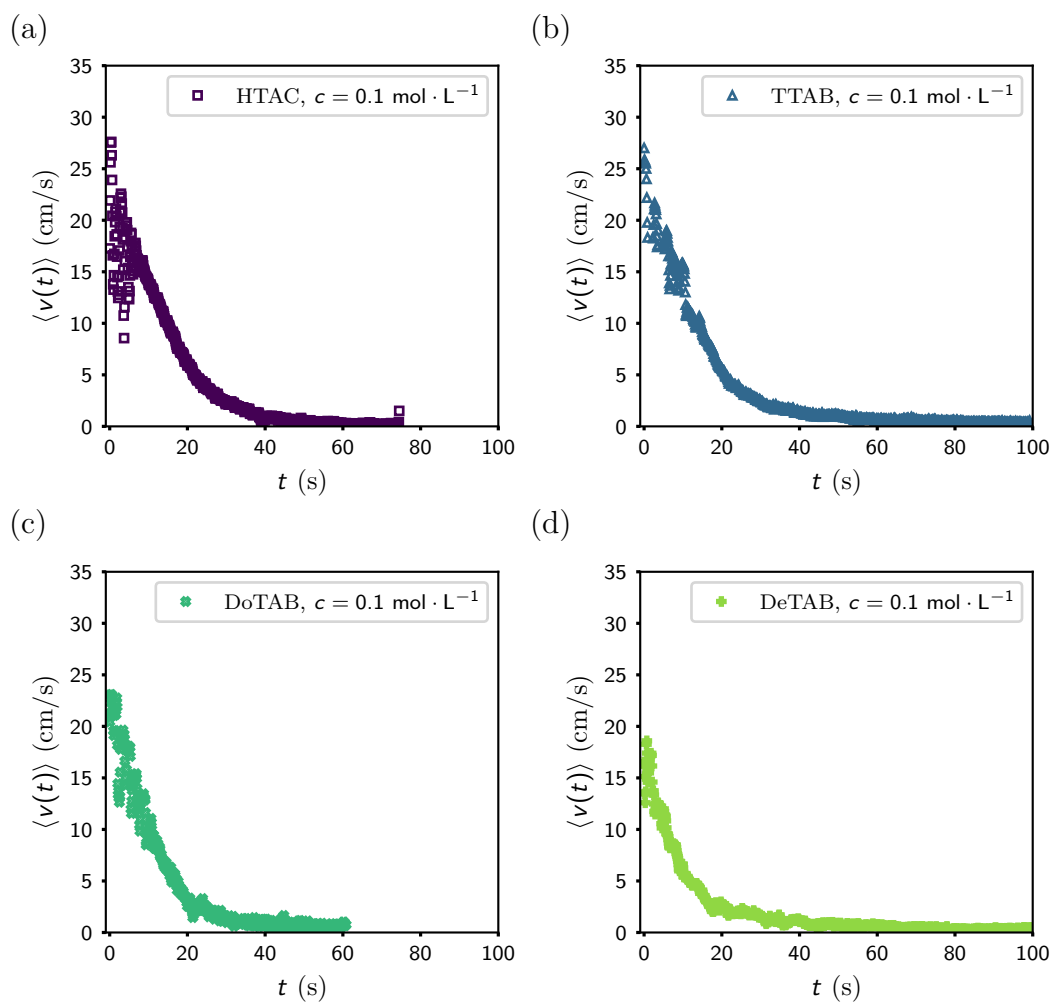


Fig. IX.6 Évolution de la vitesse moyenne $\langle v(t) \rangle$ au cours du temps pour quatre tensioactifs différents à la concentration initiale $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (a) - HTAC CMC = 1.3 mM. (b) - TTAB CMC = 4 – 5 mM. (c) - DoTAB CMC = 15 mM (d) - DeTAB CMC = 65 mM.

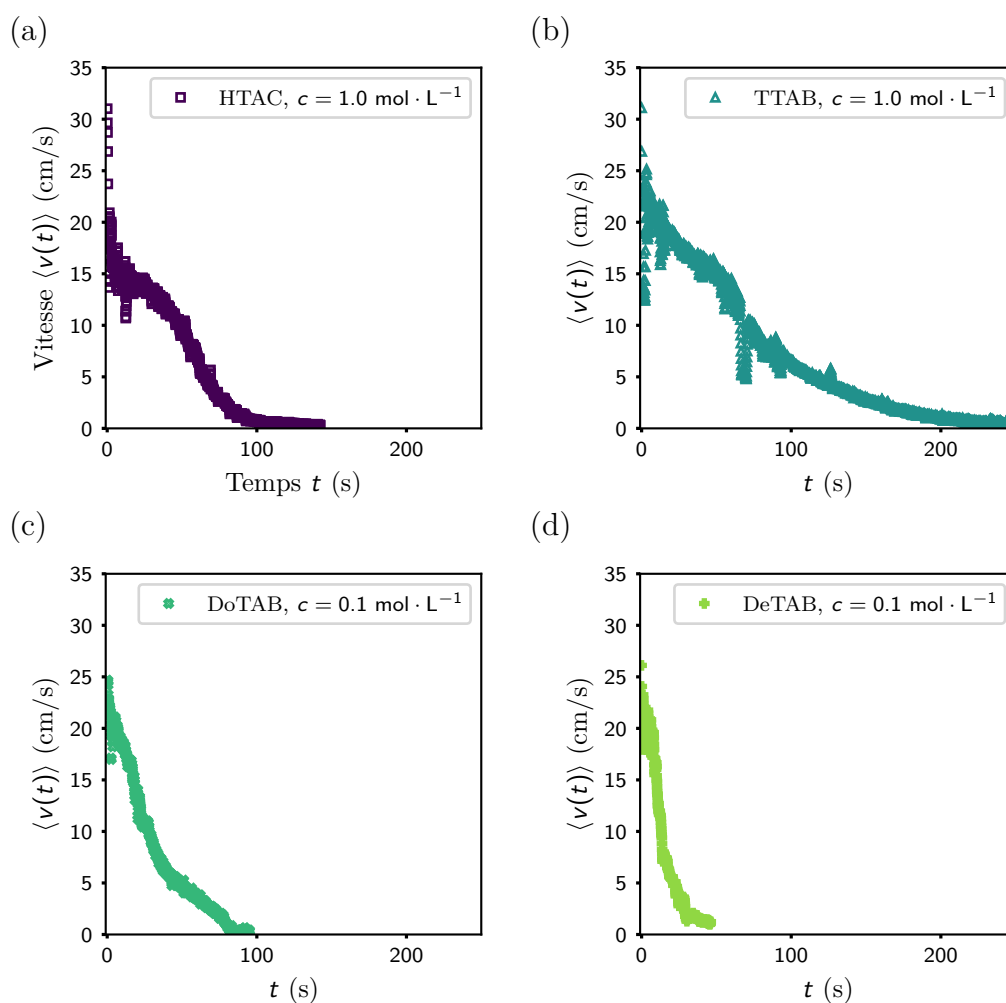


Fig. IX.7 Évolution de la vitesse moyenne $\langle v(t) \rangle$ pour le TTAB à très haute concentration initiale $c_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (a) HTAC CMC = 1.3 mM (b) TTAB CMC = 4 – 5 mM (c) DoTAB CMC = 15 mM (d) DeTAB CMC = 65 mM.

Pour les quatre tensioactifs nous avons mesuré la vitesse initiale des bateaux en fonction de la concentration de la solution initiale, pour une gamme large de concentrations allant de $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $c = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Nous calculons la moyenne sur trois réalisations que nous notons $\langle v_0 \rangle$. Les résultats sont présentés sur la figure IX.8. Nous constatons que la vitesse initiale augmente avec la concentration de la solution. Aux faibles concentrations ($c_0 \leq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) la vitesse croît rapidement. Par exemple pour le DeTAB la vitesse augmente de $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque la concentration augmente de $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À partir de $c_0 > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la vitesse augmente très doucement, le DeTAB, la vitesse augmente de $5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une augmentation de la concentration de $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il faut noter que le comportement de la vitesse vis à vis de la concentration est sensiblement le même pour les quatre tensioactifs même si l'intensité de la vitesse n'est pas la même.

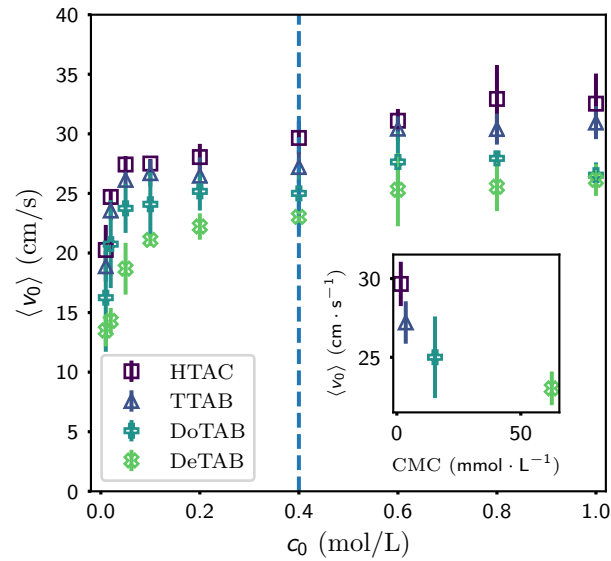


Fig. IX.8 Mesure de la vitesse $\langle v_0 \rangle$ en fonction de la concentration initiale pour les quatre tensioactifs. La sous-figure correspond à l'évolution de la vitesse en fonction de la CMC pour la concentration $c_0 = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ le long des pointillés.

Ce que nous retenons :

Le bateau est propulsé avec une vitesse maximale atteinte quasi-instantanément puis diminue au cours du temps jusqu'à s'arrêter au bout de plusieurs dizaines de secondes. Tant que la concentration en tensioactifs dans le réservoir est suffisante pour générer une différence de tension de surface autour du bateau le bateau est propulsé. La vitesse du bateau de Marangoni dépend du tensioactif ainsi que de sa concentration initiale. Plus la solution est concentrée, plus le bateau se déplace vite. De plus, plus le tensioactif a une CMC petite, plus il est efficace pour propulser le bateau de Marangoni.

IX.3 Modélisation de la propulsion des bateaux de Marangoni

Dans cette section nous proposons un modèle mathématique pour décrire l'évolution de la vitesse en fonction des paramètres physico-chimiques qui sont : la concentration et la CMC du tensioactif. D'après nos résultats expérimentaux, les bateaux de Marangoni se déplacent spontanément sur la surface de l'eau. Dès que le bateau touche la surface, les tensioactifs s'étalent à l'arrière du bateau. Par conséquent, autour du bateau les tensioactifs sont plus concentrés à l'arrière qu'à l'avant, ce qui génère une différence de tension de surface le propulsant en avant. Tout d'abord, pour décrire le déplacement du bateau nous écrivons l'équation de Newton, puis les équations d'état permettant de relier la variation de la tension de surface à la concentration. Ces équations nous permettront de faire le lien entre la propulsion du bateau et les effets physico-chimiques et thermodynamiques.

IX.3.1 Bilan des forces

Le système étudié est celui du bateau se déplaçant dans le plan de la surface de l'eau. Le schéma ci-contre illustre le système étudié (voir figure IX.9). La cuve sur lequel le bateau se déplace se trouve dans le référentiel du laboratoire lié à la Terre et supposé galiléen. Le principe fondamental de la dynamique s'écrit :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum_i \vec{F}_i$$

Les forces perpendiculaires à la surface appliquées au bateau sont : le poids du bateau $\vec{P} = m\vec{g}$ et la force d'Archimède $\vec{P}_A = -\rho_{\text{eau}}V\vec{g}$. Avec $m = 52.2 \text{ mg}$ la masse du bateau chargé de solution de tensioactif, $\|\vec{g}\| = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ l'accélération de la pesanteur, $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ la masse volumique de l'eau, et V le volume déplacé par le bateau. Le bateau ne se déplace que dans le plan de la surface de l'eau, donc suivant l'axe vertical porté par \vec{e}_z la somme des forces est à l'équilibre :

$$\rho_{\text{eau}}Vg = mg. \quad (\text{IX.1})$$

En supposant que le volume de liquide déplacé correspond au volume du bateau immergé $V = L \times W \times \zeta$, nous pouvons calculer de combien le bateau déforme la surface de l'eau. L'équation (IX.1) devient :

$$\zeta = \frac{m}{\rho_{\text{eau}}LW}$$

Le bateau déforme la surface et s'enfonce de $z = 100 \text{ } \mu\text{m}$ ce qui est de l'ordre de l'épaisseur de la feuille transparente qui a permis de fabriquer le flotteur. Dans le plan de la surface de l'eau, les forces qui s'appliquent sur le bateau sont la force de propulsion liée à l'effet Marangoni notée \vec{F}_M et la force de frottement \vec{F}_D opposée au mouvement du bateau.

a) La force de frottement

La force de frottement fluide s'écrit différemment en fonction de la géométrie de l'objet placé dans l'écoulement et suivant la vitesse de l'écoulement. Pour un objet plat, nous pouvons déterminer la force de frottement à partir de la structure de l'écoulement qui a lieu près d'une surface plane.

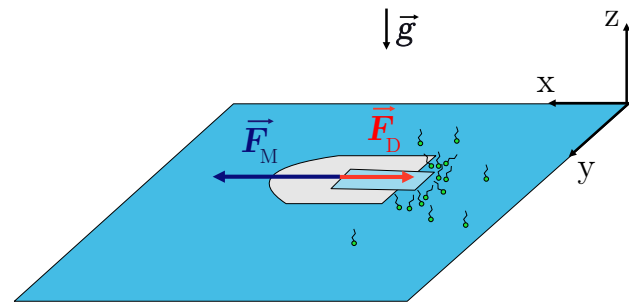


Fig. IX.9 Schéma de la modélisation du bateau de Marangoni

Pour cette démonstration nous nous plaçons dans le référentiel du bateau. Le bateau est donc immobile, et nous considérons l'écoulement qui a lieu autour de lui, en particulier sous la surface. Nous supposons que l'écoulement autour du bateau de Marangoni, est laminaire et uniforme de vitesse U arrivant parallèlement à la plaque qui est le flotteur du bateau. L'écoulement est laminaire mais à grand nombre de Reynolds, car d'après nos mesures expérimentales Re est compris entre 2582 et 6951. Les gradients de vitesse et de vorticité sont concentrés près de la paroi et s'atténuent dans le temps. La distribution de la vorticité le long de la paroi s'élargit par diffusion visqueuse sur une distance $\delta(x) \approx \sqrt{\nu x/U}$, avec ν la viscosité cinématique du fluide et x la position par rapport à l'arête de la plaque. δ représente l'épaisseur de la **couche limite** sur laquelle a lieu la transition entre l'écoulement de fluide loin du flotteur et près de celui-ci. L'écoulement au voisinage de la plaque est contrôlé par la viscosité qui impose une vitesse nulle à la paroi, il vient alors :

$$\frac{\delta(x_0)}{x_0} \approx \sqrt{\frac{\nu}{U x_0}} \approx \frac{1}{\sqrt{Re_{x_0}}} \ll 1. \quad (\text{IX.2})$$

Re_{x_0} est le nombre de Reynolds local obtenu en prenant la distance x_0 à l'arête du flotteur comme échelle de longueur locale. Pour simplifier, nous étudions l'écoulement qui a lieu dans le plan (xOz) perpendiculaire à la surface de l'eau. Le bateau est en $z = 0$. Nous supposons que l'écoulement est parallèle à la surface de l'eau, suivant la direction Ox .

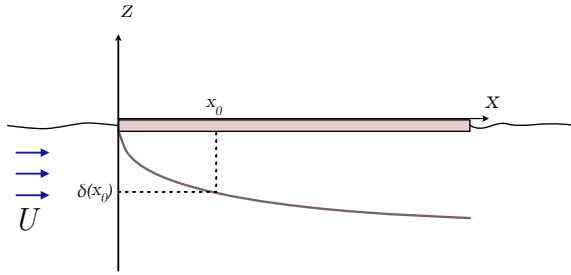


Fig. IX.10 Schéma de la couche limite le long du bateau de Marangoni. Inspiré de [4].

Dans la direction parallèle à la surface, la longueur caractéristique correspond à une distance x_0 à l'arête du flotteur. Perpendiculairement, la distance caractéristique correspond à l'épaisseur de la couche limite $\delta(x_0) \ll x_0$ défini dans l'équation (IX.2). Pour décrire le mouvement du fluide au voisinage du flotteur, nous écrivons l'équation de la conservation de la masse :

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (\text{IX.3})$$

Et les équations de Navier-Stokes dans les directions x et z s'écrivent :

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right), \quad (\text{IX.4})$$

et :

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right). \quad (\text{IX.5})$$

v_x et v_z sont les composantes de la vitesse du fluide dans les directions x et z au voisinage de la paroi. p est la pression dans le fluide et ρ la masse volumique.   partir des équations (IX.3) et (IX.2) nous pouvons simplifier les équations de Navier Stokes.

$$v_z \approx v_x \frac{\delta(x_0)}{x_0} \approx v_x.$$

Nous en déduisons que :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \approx \frac{v_x}{\delta^2(x_0)} \gg \frac{v_x}{x_0^2} \approx \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2},$$

ainsi que :

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \approx \frac{v_z}{\delta^2(x_0)} \gg \frac{v_z}{x_0^2} \approx \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2}.$$

Par conséquent, nous pouvons réécrire les équations de Navier-Stokes stationnaire ($\partial/\partial t = 0$ (IX.4) et (IX.5) sous la forme simplifiée :

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \quad (\text{IX.6})$$

et :

$$v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2}.$$

Les trois termes correspondants à la variation de la vitesse v_z sont négligeables devant les termes de l'équation (IX.6). De même, les fluctuations de pression dans la direction verticale z ont une influence négligeable sur le profil de vitesse par rapport aux variations de pression dans la direction x . Par conséquent nous considérons que : $\partial p/\partial z = 0$ et que $p = p(x)$. De plus, en dehors de la couche limite, où les effets de la viscosité sont négligeables, nous pouvons écrire l'équation de Bernoulli le long d'une ligne de courant :

$$\frac{dp}{dx} + \rho U(x) \frac{dU(x)}{dx} = 0 \quad (\text{IX.7})$$

En remplaçant l'équation (IX.7) dans l'équation (IX.6), on obtient l'équation suivante :

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = U(x) \frac{dU(x)}{dx} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \quad (\text{IX.8})$$

Maintenant, nous cherchons à déterminer l'équation différentielle vérifiée par le champ de vitesse à l'intérieur de la couche limite. Pour faire cela, nous exprimons la composante de la vitesse v_x qui dépend de x et z en fonction de la variable adimensionnée θ définie comme $\theta = z/\sqrt{\nu x/U}$ et du module de la vitesse U .

$$v_x(x, z) = U f(\theta) \quad \text{et} \quad \theta = \frac{z}{\sqrt{\nu x/U}}.$$

En remplaçant dans les équations (IX.3) et (IX.8), on obtient l'équation de Blasius [4] :

$$f''(\theta) = -\frac{1}{2} f'(\theta) \int_0^\theta f(\xi) d\xi.$$

$f(\theta)$ décrit le profil de vitesse v_x au voisinage de la paroi du flotteur comme illustré sur la figure IX.II.

À partir de ces résultats nous pouvons déterminer la force de friction de peau entre le liquide et le flotteur du bateau de Marangoni. En effet, la force de frottement par unité de surface à une distance x de l'arête est la composante τ_{xz} de la contrainte :

$$\begin{aligned} \tau_{xz} &= \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_{z=0} = \eta U f'(0) \frac{\partial \theta}{\partial z} \\ \tau_{xz} &= \eta U f'(0) \sqrt{\frac{U}{\nu x}}. \end{aligned}$$

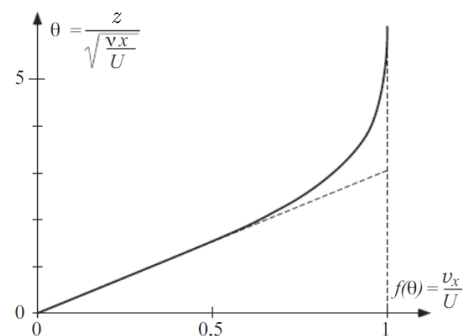


Fig. IX.II Variation de la composante de vitesse en fonction de θ .

Que nous pouvons réécrire en faisant apparaître, un terme en U^2 homogène à une pression :

$$\tau_{xz} = \rho U^2 f'(0) \sqrt{\frac{\nu}{Ux}}.$$

Pour obtenir la force totale exercée par le fluide sur la plaque, nous intégrons τ_{xz} par rapport à x et y sur une des deux faces de la plaque plane de longueur L et de largeur W . Il vient alors :

Force de friction sur la paroi du flotteur :

$$F_D = \rho U^2 f'(0) \sqrt{\frac{\nu}{U}} \int_0^w dy \int_0^L \frac{dx}{\sqrt{x}} = 2\rho w U^2 f'(0) \sqrt{\frac{\nu L}{U}} = \beta U^{3/2}. \quad (\text{IX.9})$$

Pour les calculs de la force, nous considérons que L est la taille du flotteur dans la direction Ox et que la vitesse U est celle du flotteur, enfin $f'(0) \approx 1/3$ d'après Guyon *et al* [4].

b) La force de propulsion

Déterminer l'expression de la force de Marangoni est une tâche ardue, car l'effet Marangoni dépend du gradient de concentration des tensioactifs lorsqu'ils s'étalent sur la surface de l'eau. Donc la force capillaire qui dépend de la variation de la tension de surface $\Delta\gamma$ dépend du temps et de l'évolution du profil de concentration $c(r, t)$. Nous proposons un modèle le plus simple possible en exprimant la force de propulsion comme une différence de force capillaire entre l'avant et l'arrière du bateau de la forme :

$$F_M = \alpha L \Delta\gamma(c(r, t), t).$$

α est un coefficient géométrique qui dépend de la forme du bateau. $\Delta\gamma$ est la différence de tension de surface entre l'avant et l'arrière du bateau. Nous faisons l'hypothèse que la concentration loin du bateau reste constante pendant toute la traversée du flotteur. De plus, la concentration surfacique de tensioactif au voisinage du bateau à $t = 0$ lorsque le bateau touche la surface de l'eau est celle de la solution de tensioactifs dans le réservoir c'est à dire $c(r = 0 \text{ m}, t = 0 \text{ s}) = c_0$.

Ces hypothèses sont fortes, car en pratique la surface de l'eau est rapidement contaminée lors du dépôt du tensioactif donc la concentration loin du bateau devient non-nulle $c_\infty \neq 0$. Nous décomposons la variation de la tension de surface en un produit d'une fonction qui dépend de la concentration initiale de tensioactif et d'une fonction qui dépend du temps :

$$\Delta\gamma(t) = \chi(c_0) \times \xi(t) = \Delta\gamma_0(c_0) \times \xi(t)$$

Nous avons vu avec la thermodynamique de l'adsorption des molécules tensioactives qu'il est possible d'obtenir des relations entre la variation de la tension de surface et la concentration en tensioactifs. Nous avons défini l'isotherme de Langmuir (eq. (II.20)) que nous rapellons ici :

$$\Delta\gamma(c_0) = RT\Gamma_\infty \ln 1 + K_L c_0$$

Cette équation d'état caractérise la variation de la tension de surface lorsqu'un tensioactif est ajouté à l'interface entre deux fluides. Nous choisissons cet isotherme car il prend en compte la saturation de l'interface via la concentration surfacique maximale Γ_∞ . La concentration surfacique maximale est reliée

à la concentration en volume et la concentration surfacique à travers l'équation (II.21) que nous rappelons aussi ci-dessous :

$$\Gamma(c) = \Gamma_{\infty} \frac{K_L c}{1 + K_L c}.$$

R est la constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, T la température en Kelvin (K). K_L est la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir, qui mesure l'efficacité du tensioactif à changer la tension de surface [8]. Pour finir, nous supposons que $\xi(t)$ est de la forme d'une exponentielle décroissante, car les résultats expérimentaux suggèrent que la vitesse du bateau décroît exponentiellement avec le temps (voir figure IX.6), il vient :

$$F_M = \alpha \Delta \gamma_0(c_0) e^{-\frac{t}{\tau_M}} = \alpha L R T \Gamma_{\max} \ln(1 + K_L c_0) e^{-\frac{t}{\tau_M}}.$$

τ_M est un temps caractéristique de décroissance de la vitesse du bateau. Pour finir l'équation différentielle générale que nous devons résoudre s'écrit :

$$m \frac{dv(t)}{dt} + \beta v(t)^{3/2} = \alpha L \Delta \gamma_0 e^{-\frac{t}{\tau_M}}.$$

IX.3.2 Résolution de l'équation

a) Équation stationnaire

Dans un premier temps, nous résolvons l'équation stationnaire afin de déterminer la vitesse initiale du bateau v_0 lorsque les forces de frottement et de propulsion sont à l'équilibre. L'équation stationnaire est la suivante :

$$\beta v_0^{3/2} = \alpha L \Delta \gamma(c_0).$$

En isolant d'un côté de l'équation la vitesse v_0 il vient directement l'expression de la vitesse initiale en fonction de la concentration :

$$v_0(c_0) = \left(\frac{\alpha R T \Gamma_{\max}}{0.664 \rho l} \sqrt{\frac{L}{\nu}} \ln(1 + K_L c_0) \right)^{2/3}.$$

Les valeurs de la concentration surfacique maximale Γ_{∞} sont tabulées dans la littérature pour de très nombreux tensioactifs et sont reportées dans le tableau IX.2 les valeurs présentées dans la littérature [143, 144]. En ce qui concerne K_L la constante d'équilibre d'adsorption des tensioactifs de l'isotherme de Langmuir est plus difficile à trouver dans la littérature. Néanmoins, nous avons trouvé la valeur de K_L pour trois tensioactifs de la famille des TAB reportés par Nguyen *et al* [145] : C₁₄TAB, C₁₅TAB, C₁₆TAB qui sont indiquées dans le tableau IX.2 déterminées pour un système à l'équilibre. Nous utiliserons K_L et α comme paramètres d'ajustement du modèle afin de le comparer aux expériences.

Tensio-actifs	Γ_{∞} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	Tensioactifs	K_L ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
HTAC, C_{16} TAC	$3.4 \cdot 10^{-6}$	C_{16} TAB	2.017
TTAB, C_{14} TAB	$3.3 \cdot 10^{-6}$	C_{15} TAB	1.5
DoTAB, C_{12} TAB	$2.9 \cdot 10^{-6}$	TTAB, C_{14} TAB	1.2
DeTAB, C_{10} TAB	$2.8 \cdot 10^{-6}$		

TABLE IX.2 – Valeurs tabulées dans la littérature pour la concentration surfacique maximale Γ_{∞} , source : [143, 144]. Ainsi que pour la constante d'adsorption de Langmuir K_L , source : [145].

La comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle sont présentés sur la figure IX.12. En ajustant $\alpha = 0.15$ ainsi que K_L pour chaque tensioactif, nous obtenons un bon accord entre les courbes et les résultats expérimentaux. L'ajustement de K_L nous permet d'obtenir les valeurs indiquées sur le tableau IX.3 pour les quatre tensioactifs utilisés. Malheureusement, nous ne pouvons pas comparer pour les quatre tensio-actifs à la littérature existante car nous n'avons trouver que des valeurs pour le $C_{14}TAB$.

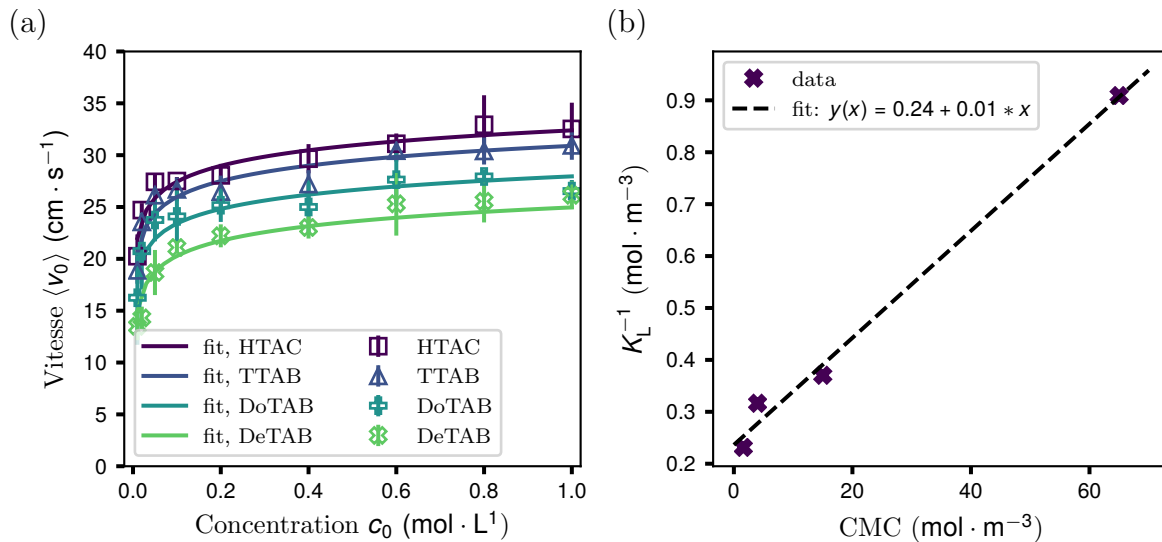


Fig. IX.12 Comparaison entre les mesures de la vitesse initiale avec le modèle

Tensioactif	K_L ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ajusté	K_L ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) littérature
HTAC, C_{16} TAC	4.4	NA
TTAB, C_{14} TAB	3.2	1.2
DoTAB, C_{12} TAB	2.7	NA
DeTAB, C_{10} TAB	1.1	NA

TABLE IX.3 – Résultats des ajustements du coefficient d'adsorption de Langmuir K_L .

Nous remarquons qu'il y a un facteur 3 entre la valeur que nous obtenons et la littérature. Malgré cet écart, l'évolution de K_L avec la CMC semble cohérente. En effet pour une concentration donnée, plus la vitesse est grande plus K_L est grand. De la même manière, plus la CMC est petite plus K_L est grand (voir figure IX.12(b)). Ce graphique traduit l'évolution de l'efficacité des tensio-actifs en fonction de leur nature et de leur affinité avec l'interface. D'après Chang *et. al* [8], plus la molécule étudiée présente une valeur élevée de K_L plus elle est efficace. C'est effectivement ce que nous observons, Le tensioactif HTAC

qui est le plus efficace pour propulser les bateaux obtient la plus grande valeur de K_L . Et inversement, le DeTAB est le tensioactif qui présente les vitesses les plus faibles et obtient la valeur de K_L la plus faible.

La réponse linéaire entre $1/K_L$ et la CMC rappelle les tendances observées dans la littérature [146]. Cependant Rosen a montré que l'efficacité d'un tensio-actif est dominée par la tête hydrophile du tensio-actif [143], donc tous les C_n TAB devraient présenter la même efficacité. Ces résultats sont vrais si la chaîne hydrocarbonée était orientée parfaitement perpendiculairement à l'interface. Cependant, des études plus récentes montrent que les arrangements des tensio-actifs adsorbés sont plus compliqués que cela. La tête hydrophile Br^{-1} peut interagir avec les hydrocarbures ce qui induit des réarrangements de la géométrie de la monocouche de tensioactif à l'interface. Les auteurs montrent que cela joue un rôle significatif sur l'adsorption des tensioactifs [147, 148]. À ces effets, s'ajoutent des phénomènes d'interaction entre ions et contre ions qui peuvent avoir une influence sur l'adsorption [149]. Les résultats montrent que l'efficacité du tensioactif est fortement corrélée à la longueur de la chaîne carbonée : elle augmente non-linéairement avec la longueur de la chaîne [145]. C'est ce que nous observons sur la figure IX.12(b) où nous avons tracé K_L en fonction de la CMC sachant que la longueur de la CMC augmente avec le nombre de chaînes carbonées.

b) Résolution de l'équation temporelle

Dans cette section nous proposons de résoudre l'équation temporelle :

$$m \frac{dv(t)}{dt} + \beta v(t)^{3/2} = \alpha L \Delta \gamma_0 e^{-\frac{t}{\tau_M}}.$$

Cette équation est difficile à résoudre à la main à cause de la force de frottement qui est proportionnelle à $v^{3/2}$. Par conséquent, nous cherchons une solution numérique à l'aide de Python et la fonction odeint de la librairie Scipy [150]. Pour résoudre cette équation, nous utilisons les paramètres tabulés dans la littérature pour Γ_{\max} et calculés pour K_L . Le paramètre géométrique α est conservé $\alpha = 0.15$. Pour comparer la solution numérique temporelle de la vitesse aux données expérimentales nous ajusteront le paramètre noté τ_M qui correspond au temps caractéristique de décroissance de l'exponentielle. Nous comparons les résultats numériques aux données expérimentales sur la figure IX.13. Il faut remarquer que le modèle capture assez bien les résultats expérimentaux aux faibles concentrations. Aux grandes concentrations, nous pouvons voir sur la figure IX.14 que ce n'est pas tout à fait le cas, notamment pour le HTAC et le TTAB qui présentent des paliers pendant la décroissance de la vitesse. Nous n'avons pas d'explication exactes pour ces paliers à l'heure actuelle, nous supposons que c'est un effet de la saturation de l'interface lorsque le réservoir du bateau est très concentré, car ces paliers ne sont pas présents aux concentrations plus faibles. L'ajustement des solutions de l'équation semble mieux marcher pour le DoTAB et le DeTAB. Par conséquent, nous en déduisons la variation de la tension de surface en fonction d'une exponentielle du temps semble une bonne hypothèse pour décrire son évolution au cours du temps.

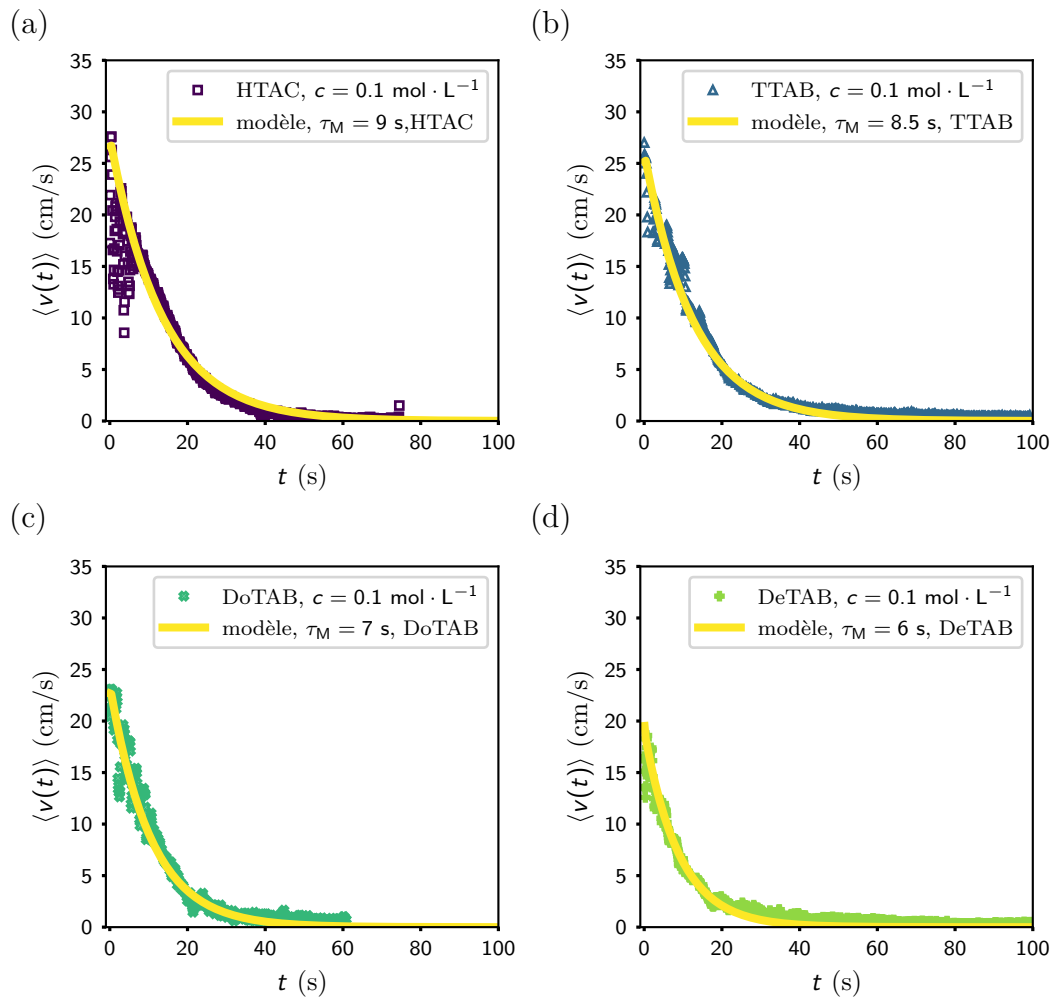


Fig. IX.13 Comparaison entre les profils de vitesse expérimentaux et les solutions numériques de l'équation différentielle pour les quatre tensioactifs.

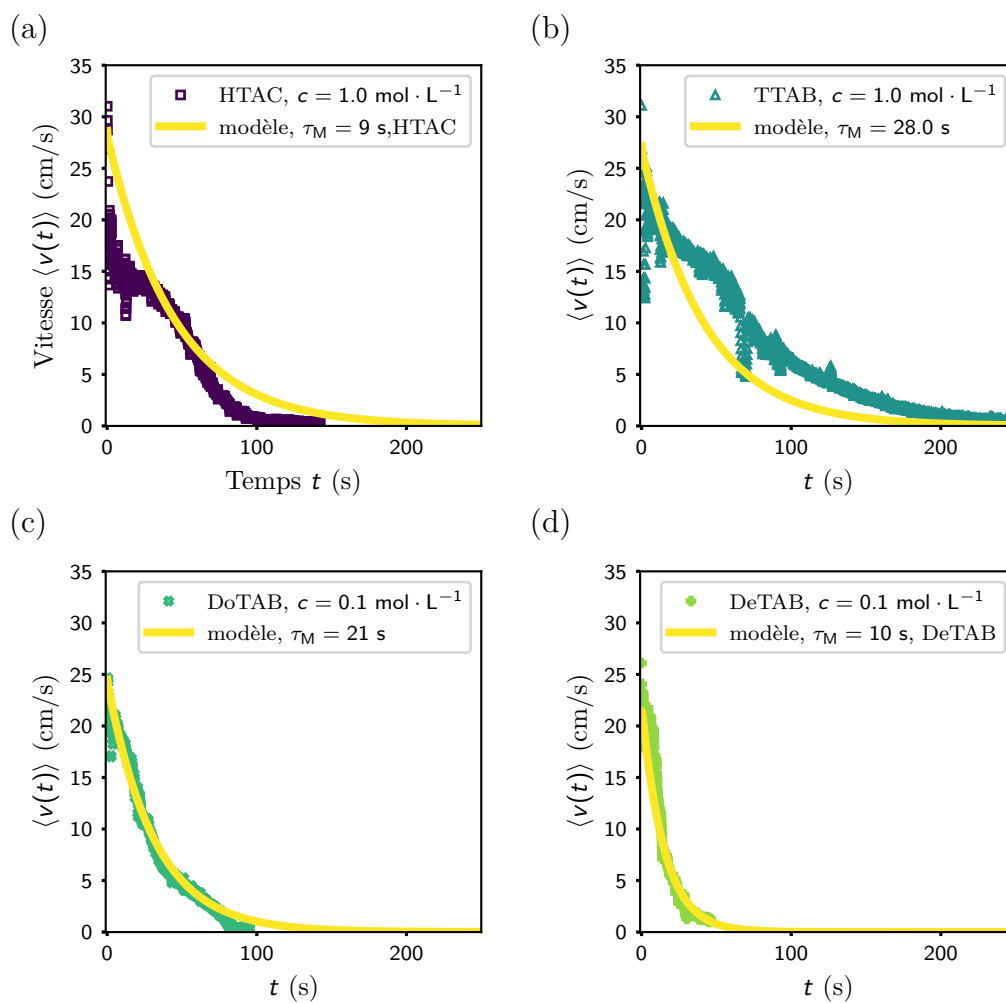


Fig. IX.14 Comparaison entre les profils de vitesse expérimentaux et les solutions numériques de l'équation différentielle pour les quatre tensioactifs pour la plus grande concentration $c_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sur la figure IX.15 nous avons reporté les valeurs de τ_M qui permettent d'ajuster au mieux les données expérimentales. Le temps caractéristique τ_M augmente avec la concentration c_0 initiale de la solution de tensio-actifs. Cela semble cohérent avec nos observations expérimentales puisque plus la solution est concentrée au départ, plus le bateau est capable de maintenir une différence de tension de surface longtemps pour se propulser. De plus, nous pouvons voir que plus la CMC est petite, plus τ_M est grand, ce qui semble cohérent avec la discussion sur l'efficacité du tensioactif. Il faut remarquer que suivant le tensioactif la pente de croissance de τ_M en fonction de la concentration c change. En effet, la pente pour l'HTAC est de l'ordre de $a = 25.6$ tandis que pour le DeTAB $a = 6.4$.

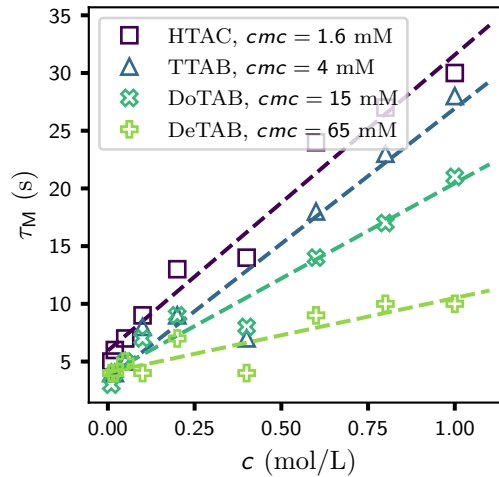


Fig. IX.15 Mesure du temps caractéristique τ_M . Nous avons tracé les régressions linéaires pour chaque tensioactif en pointillés. HTAC : $y(x) = 5.9 + 25.6x$, TTAB : $y(x) = 3.5 + 23.4x$, DoTAB : $y(x) = 3.9 + 16.5x$, DeTAB : $y(x) = 4.0 + 6.4x$.

Ce que nous retenons :

Bien que le modèle que nous proposons soit très simplifié, nous parvenons à décrire les effets de la thermodynamique sur la propulsion du bateau de Marangoni.

Cependant il nous faut discuter de deux points que nous avons omis dans notre modèle. En effet, nous avons pu remarquer des émissions d'ondes lorsque le bateau se déplace à la surface de l'eau. Or, les ondes sont une source de dissipation d'énergie et donc doivent être prises en compte pour modéliser la propulsion des bateaux. Dans un second temps nous allons discuter de l'influence de l'écoulement de Marangoni sur la propulsion de nos bateaux, car nous avons vu que l'effet de l'écoulement était non-trivial.

IX.4 Discussion sur les résultats

Dans cette section, nous allons discuter de la pertinence du modèle et des données expérimentales que nous avons présentées. Pour ce faire, nous discutons d'une part de la génération de vagues par le passage du bateau sur la surface de l'eau qui peut générer une force de dissipation supplémentaire. Et d'autre part nous présentons les résultats des mesures de l'écoulement de Marangoni généré lorsque le bateau touche la surface de l'eau que nous comparons à la propulsion du bateau par la force capillaire.

IX.4.1 Sillage du bateau

Lorsque le bateau se déplace à la surface de l'eau, nous observons des ondes capillaires se propager de part et d'autre du flotteur. Ces ondes apparaissent après son départ tant que le bateau se déplace suffisamment vite pour les générer (c'est à dire $v > 20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). En effet, dès lors qu'un objet de taille supérieur à la longueur capillaire (voir équation (IX.10)) se déplace au-dessus d'une vitesse v_c (équation (IX.11)) des ondes gravito-capillaires sont générées.

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (\text{IX.10})$$

Dans l'eau de masse volumique $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, de tension superficielle $\gamma = 70 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ et l'accélération de la pesanteur $\|\vec{g}\| = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. La longueur capillaire est égale à $l_c = 2.7 \text{ mm} < L_{\text{bateau}} = 2 \text{ cm}$.

$$v_c = \sqrt{\frac{4g\gamma}{\rho}}, \quad [\text{151}, 4, \text{152}]. \quad (\text{IX.11})$$

Et à la surface de l'eau, nous pouvons évaluer cette vitesse à $v_c = 22.9 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces ondes gravito-capillaires sont visibles dans la nature à plusieurs échelles : dans le sillage des canards et/ou des îles comme illustré sur les figures IX.16 (a) et (b).

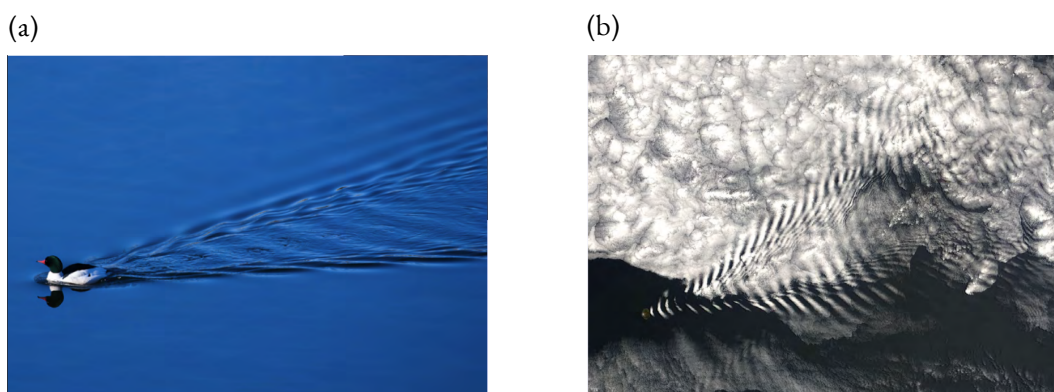


Fig. IX.16 Ondes gravito-capillaires dans la nature. (a) Photo d'un canard nageant à la surface d'un lac. On peut voir dans son sillage des ondes étant émises. (b) Photo de la NASA de l'île d'Amsterdam, on peut voir des ondes de sillages générés par le passage d'un courant marin autour de l'île

Nous pouvons visualiser des ondes pendant les premiers instants où le bateau se déplace lorsque sa vitesse est de l'ordre de $v \geq 20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant, lorsque le bateau ralentit les ondes s'évanouissent. Pour visualiser les ondes, nous avons appliqué la méthode optique de Schlieren de Sanders Wildeman [104] dont nous avons décrit le protocole dans la section VI.2. Sur la figure IX.17, nous avons mesuré la

déformation de la surface par les ondes générées autour du bateau à deux instants donnés ($t = 10.5$ s et $t = 97.0$ s) pendant la trajectoire d'un bateau chargé d'une solution de TTAB de concentration $c = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À $t = 10.5$ s nous voyons que l'ensemble de la surface de l'eau est déformée avec des zones déprimées et d'autres élevées par rapport à la surface au repos ($\zeta = 0$ mm). Les déformations sont comprises entre $\zeta_{\max} = 1.5$ mm et $\zeta_{\min} = -1.5$ mm. Nous avons rétréci l'échelle des déformations entre $\zeta \in [-1.0, 1.0]$ mm pour faire apparaître les signaux des ondes générées autour du bateau qui sont très localisées. Les déformations de la surface loin du bateau sont la conséquence de la réverbération du sillage du bateau sur les bords. D'après la figure IX.7, à $t = 10$ s la vitesse du bateau est de $\langle v(t = 10.5 \text{ s}) \rangle = 21.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Par conséquent nous en déduisons que les ondes générées sur le passage du bateau sont des ondes gravito-capillaires.

À $t = 97$ s la vitesse du bateau est de $\langle v(t = 97 \text{ s}) \rangle = 6.8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, la vitesse du bateau n'est plus suffisante pour générer les ondes. La transition entre les deux observations correspond effectivement au moment où la vitesse du bateau passe en dessous de la vitesse critique de génération des ondes capillaires.

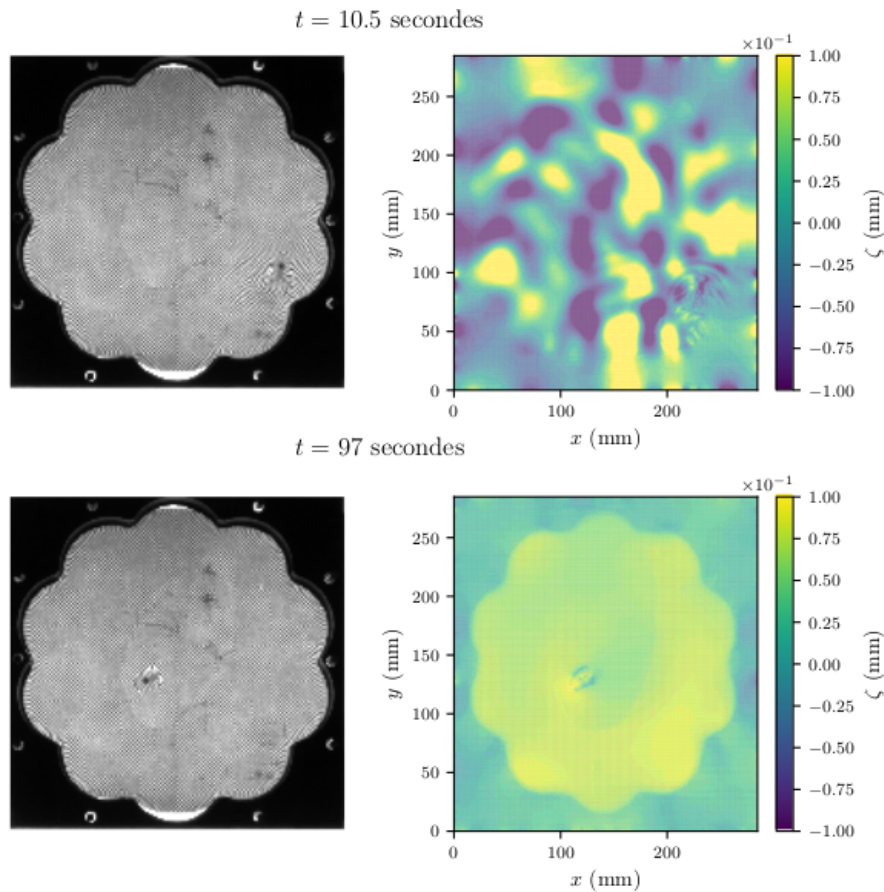


Fig. IX.17 Déformation de surface dans la cuve fleurie

Les ondes sont une source de frottement pour l'objet propulsé car elles permettent de dissiper de l'énergie : nous parlons alors de frottement de vagues. C'est un phénomène qui a été étudié car c'est la source principale de dissipation d'énergie des grands navires, c'est pourquoi le design de la coque est important pour minimiser le frottement par les vagues [153]. Mais aussi pour des êtres-vivants comme les canards [154], les rats musqués [155] et les rats [156].

Des expériences mettent en évidence le frottement par les vagues en mesurant la décélération de gouttes d'azote liquide flottant par effet Leidenfrost au-dessus d'un bain liquide [157]. En comparant la décélération de la goutte sur des substrats solides et liquide, les auteurs montrent que les frottements peuvent être jusqu'à cent fois supérieurs sur le liquide que sur le solide. Les forces mises en jeu sont décrites à partir d'un modèle proposé par Chévy et de Gennes pour lequel l'objet est modélisé par un champ de pression de rayon b se déplaçant à la surface d'un liquide. La transformée de Fourier du champ de pression s'écrit $F \cdot \phi(kb)$ où F est la force verticale à laquelle le liquide est soumis, et $\phi(kb) = 2J_1(kb)/kb$ avec J_1 la fonction de Bessel du premier ordre. Dans le cas d'un liquide visqueux, nous pouvons écrire la force de frottement par les vagues comme :

$$F_{\text{vague}} = \frac{F}{(2\pi)^2 \rho} \int d\vec{k} \left(\frac{ik|\phi(kb)^2 \vec{k}}{\omega_0(k)^2 - 4\nu^2 k^3 q + (2\nu k^2 - i\vec{k} \cdot \vec{v})^2} \right) [157]. \quad (\text{IX.12})$$

Dans l'équation (IX.12) nous pouvons reconnaître la relation de dispersion des ondes gravito-capillaires dans l'approximation des eaux profondes qui s'écrit $q^2 = k^2 - i\vec{v} \cdot \vec{k}/\nu$ et $\omega_0^2(k) = gk + \gamma k^3/\rho$. Dans notre cas l'épaisseur d'eau est fixée à $h = 15$ mm et la longueur d'onde des vagues créés par le bateau sont égales à $\lambda = 3.9 \pm 0.4$ mm, donc $h \ll \lambda$, donc l'approximation d'eau profonde est vérifiée.

Nous supposons que F correspond au poids $P = mg$ du bateau. De la même manière que les hauteurs nous pouvons simplifier la force de frottements par les vagues en distinguant deux régimes caractérisés par une vitesse critique γ/η . Pour des vitesses inférieures à γ/η , la déformation du liquide est à l'équilibre et la tension interfaciale compense le poids de la goutte. Dans ce régime, la force de frottement peut se simplifier sous la forme :

$$F_{\text{vague}} = \left(\frac{P}{\gamma b} \right)^2 \eta v b. \quad (\text{IX.13})$$

Pour des vitesses supérieures à γ/η , la déformation du liquide est déterminée par la compétition entre le poids et la dissipation visqueuse du liquide. Le plus rapidement la goutte glisse sur l'eau, moins la déformation est profonde et donc la force de frottement est moins importante. Par conséquent la force de frottement s'écrit :

$$F_{\text{vague}} = \frac{P^2}{\eta v b}.$$

Pour le système que nous étudions, nous pouvons évaluer la transition à $\gamma/\eta \approx 70 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce qui est très grand devant les vitesses que nous pouvons atteindre avec les bateaux de Marangoni. Par conséquent, nous comparons la force de frottement par les vagues (équation (IX.13)) à la force de frottement de peau (équation (IX.9)). Nous avons tracé sur la figure IX.18 la force de frottement de peau calculée pour les vitesses initiales $\langle v_0 \rangle$ mesurées expérimentalement ainsi que la force de frottement par les vagues. Nous pouvons remarquer la différence d'intensité entre les deux forces qui est de deux ordres de grandeurs ($F_D = 10^2 \times F_{\text{vagues}} \gg F_{\text{vagues}}$), Nous en déduisons que le frottement par les vagues est négligeable par rapport au frottement que nous avons considéré pour modéliser la propulsion des bateaux.

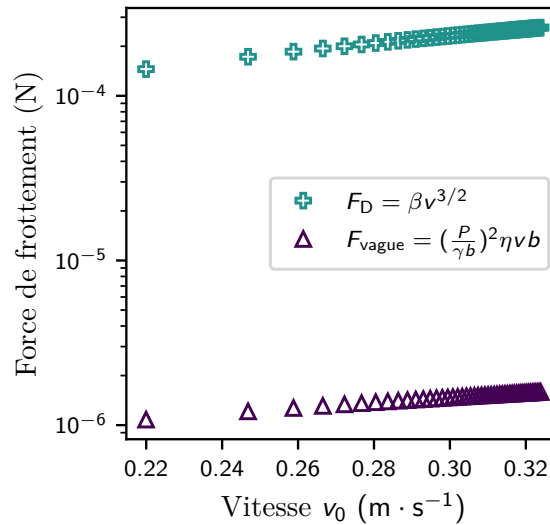


Fig. IX.18 Comparaison entre la force de frottement de peau et la force de frottement par les vagues.

IX.4.2 Mesure de l'écoulement autour du bateau

Dans le chapitre III nous avons montré que lors du dépôt d'une goutte de tensio-actif sur une surface liquide l'effet Marangoni met en mouvement les liquides de part et d'autre de l'interface entre les fluides. Cet écoulement peut influencer le mouvement des objets auto-propulsés par effet Marangoni. Il a été montré que négliger cet écoulement dans la modélisation de la propulsion de ces objets entraîne un écart par rapport aux expériences. Lauga *et al* indiquent que si l'écoulement n'est pas pris en compte, nous surestimons la vitesse de propulsion de 50%. De plus, nous avons vu que l'effet de l'écoulement de Marangoni n'est pas le même suivant le régime d'étalement des tensioactifs. S'ils s'étalent de façon diffusive, le profil de concentration des tensioactifs génère une différence de tension de surface telle que l'écoulement favorise la propulsion du bateau. En revanche, si les tensioactifs sont advectés plus rapidement que la diffusion par l'écoulement alors l'écoulement peut générer une force de frottement supplémentaire opposée au mouvement du bateau [96]. Dans un premier temps, nous présentons les résultats de la mesure de vitesse de l'écoulement autour du bateau lorsqu'il est maintenu à quai. Ceci nous permet de visualiser la structure de l'écoulement de Marangoni autour du bateau et de mesurer sa vitesse. Ensuite Nous mesurons la vitesse de l'écoulement lorsque le bateau se déplace sur la cuve.

a) Écoulement de Marangoni autour du bateau immobile

Dans le but de visualiser l'écoulement généré par le bateau de Marangoni, nous le maintenons immobile en collant le vernis à une tige thorlabs que l'on vient approcher doucement à l'aide d'une potence. le bateau contient une solution de tensioactif de TTAB préparée au préalable de concentration c_0 . Nous ensemençons la surface de l'eau avec des particules de verre que nous avons caractérisées dans la section d). Ces expériences sont réalisées dans une cuve carrée de côté $L = 40$ cm

Sur la figure IX.19, nous avons tracé le champ de PIV à deux instants donnés $t = 5.0$ s et $t = 26.7$ s de façon à voir comment l'écoulement évolue dans le temps. Lorsque le bateau est posé sur l'eau les tensioactifs s'étalent en arc de cercle autour de l'arrière du bateau. En même temps, l'écoulement de Marangoni démarre et met en mouvement la surface de l'eau. Cela crée un "jet" qui pousse les particules loin de la source.

Le jet est rectiligne et ne produit pas de mélange avec le liquide environnant. Nous pouvons voir apparaître deux cellules de recirculation de part et d'autre du jet. Ces tourbillons apparaissent pour conserver la masse de liquide. Le jet se propage sur toute la distance disponible dans la cuve. Les tourbillons, quant à eux s'évanouissent dans le temps. La vitesse maximale de l'écoulement est de $v = 6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui est négligeable comparé à la vitesse du bateau. En effet pour les mêmes conditions expérimentales nous avons mesuré une vitesse du bateau de $v = 30 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Donc l'écoulement n'est pas suffisamment intense pour perturber significativement la propulsion du bateau de Marangoni même à très grande concentration. De plus, les tourbillons s'évanouissent rapidement, ils ne peuvent donc pas perturber l'écoulement ou le bateau sur sa trajectoire comme le montre Sur *et al* [99]. En revanche, il faut noter que l'écoulement de Marangoni perdure dans le temps sur une échelle de temps similaire à celle du temps de décroissance de la vitesse du bateau. Nous en déduisons que l'effet Marangoni entretient la propulsion du bateau à chaque instant. Lorsque le bateau s'arrête cela signifie que les molécules sont à la même concentration sur le liquide et dans le réservoir du bateau, la tension de surface est la même à l'arrière et à l'avant du bateau donc l'effet Marangoni s'estompe.

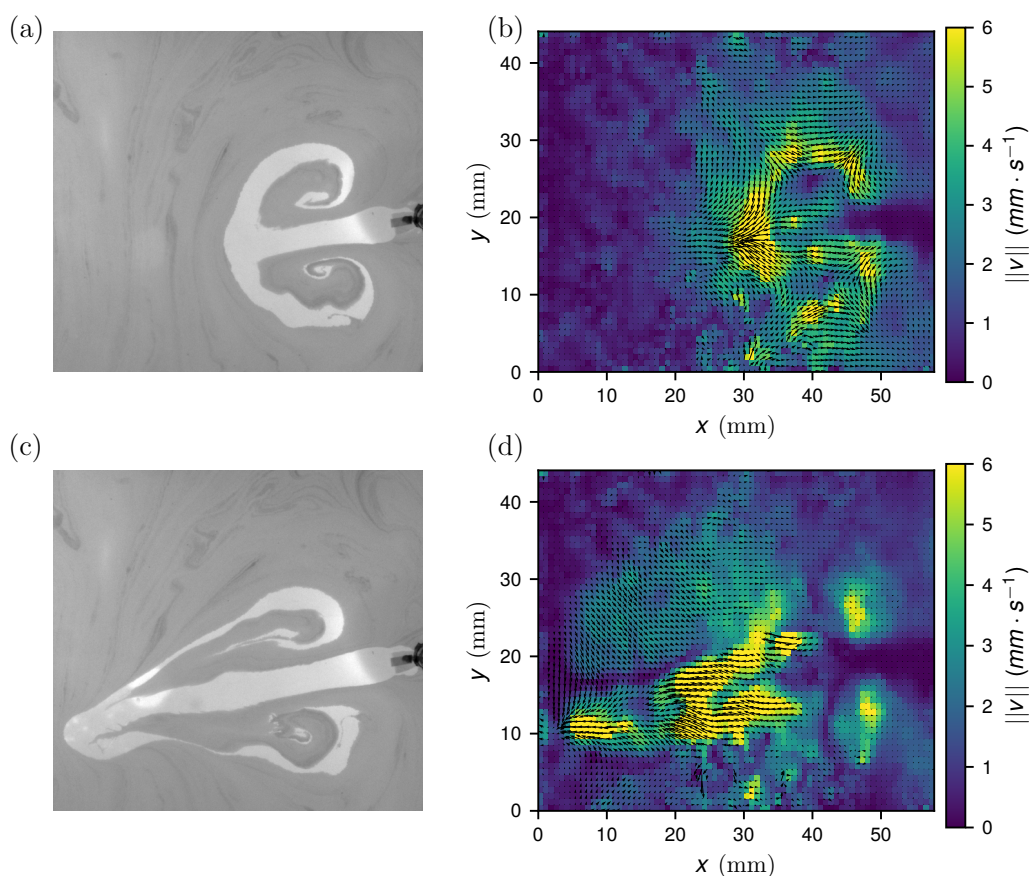


Fig. IX.19 Mesure du champ de vitesse de l'écoulement à $t = 5.0 \text{ s}$ et $t = 26.7 \text{ s}$ pour un bateau propulsé par une solution de TTAB de concentration $c_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'écoulement de Marangoni met en mouvement le liquide sous la forme d'un jet laminaire qui s'éloigne de la source.

b) Régime de transport des tensioactifs

Enfin, il est important de remarquer que dans nos expériences les variations du champ de concentration à la surface sont dominées par le transport induit par l'écoulement de Marangoni et non pas par la diffusion des molécules dans l'eau. En effet le nombre de Péclet s'écrit :

$$P_e = \frac{L_{\text{bateau}} v_{\text{bateau}}}{D}$$

En prenant comme longueur caractéristique la longueur du bateau $L = 2$ cm, pour la vitesse nous prendrons la vitesse initiale du bateau v_0 et D le coefficient de diffusion des molécules dans l'eau $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, nous obtenons un nombre de Péclet compris entre $P_e \in [5 \cdot 10^4, 4 \cdot 10^6]$ ce qui est extrêmement grand. Outre cela, nous pouvons comparer nos données expérimentales aux simulations de Ender *et al.* Pour cela nous allons calculer le Nusselt en suivant leur définition (IX.14). Cette équation est obtenue numériquement en supposant que le flux de tensioactifs sortant du réservoir est constant. Le nombre de Nusselt caractérise le taux de flux émis par rapport au flux diffusif de tensioactifs.

$$\text{Nu} = \begin{cases} 1 + \frac{1}{2}\bar{v} + \dots & \text{pour } \bar{v} \ll 1 \\ 0.6245\bar{v}^{1/3} & \text{pour } \bar{v} \gg 1 \end{cases} \quad (\text{IX.14})$$

\bar{v} est déjà un nombre de Péclet car ils le définissent comme $\bar{v} = Lv/D$. Lorsque $\text{Nu} = 1$ le bateau ne se déplace pas et l'étalement des tensioactifs est purement diffusif. Dès que le bateau est propulsé $\text{Nu} > 1$, le transport des molécules domine sur la diffusion. Nous avons tracé sur la figure IX.20(a) les résultats numériques de Ender *et al* et le calcul du Nusselt pour nos paramètres expérimentaux. Nous voyons que toutes nos données expérimentales se retrouvent dans la région dominée par le transport des molécules et non pas dans le régime diffusif.

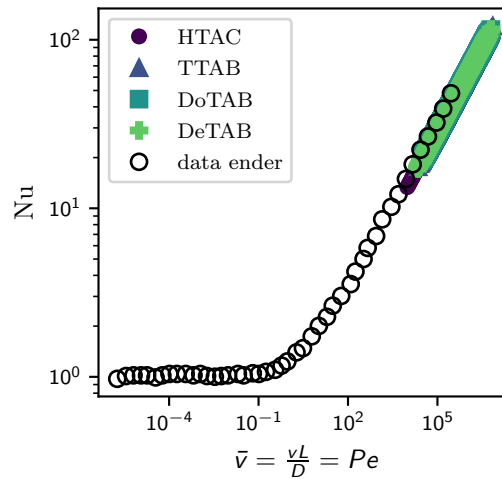


Fig. IX.20 Comparaison des calculs du nombre de Nusselt aux résultats analytiques et numériques de Ender *et al* [96]

IX.5 Conclusion partielle

Dans cette partie nous avons étudié la propulsion des bateaux de Marangoni. En particulier, nous nous sommes intéressés aux effets physico-chimiques et thermodynamiques sur leur propulsion. Nous

avons tracé la trajectoire des bateaux pendant leur traversée, ce qui nous permet de mesurer leur vitesse à chaque instant pour quatre tensioactifs différents, et pour différentes concentrations. Ainsi, nous avons montré que la concentration initiale de la solution de tensio-actif ainsi que sa CMC influencent la vitesse de propulsion du bateau. Plus une solution est concentrée en tensioactifs, plus sa tension de surface diminue. Par conséquent la différence de tension de surface entre la proue et la poupe du bateau est directement liée à la concentration en tensioactifs. Plus la différence en tension superficielle est grande, plus le bateau sera propulsé rapidement. De plus, nous avons pu constater l'effet de la CMC sur la propulsion du bateau, plus la CMC est petite plus le bateau avance vite. Cet effet semble dépendre de l'affinité du tensioactif avec le liquide sur lequel il est déposé, en particulier sur la dynamique d'adsorption et de désorption à l'interface des molécules. Il semble que plus le tensioactif présente une petite CMC, plus il est efficace à changer la tension interfaciale et donc à propulser les bateaux. Nous avons essayé de décrire ces effets à l'aide d'un modèle.

Le modèle que nous proposons décrit la propulsion du bateau en considérant deux forces antagonistes : une force de propulsion, la différence de force capillaire entre l'avant et l'arrière du bateau et une force de frottement le long de la paroi de la coque du bateau (type friction de peau). La difficulté de ce modèle réside dans l'expression de la variation de la tension de surface en fonction de la concentration et du temps. Pour résoudre ce problème nous faisons l'hypothèse qu'au voisinage de l'arrière du bateau, lorsque le bateau est posé sur l'eau à $t = 0$ s, la concentration du tensioactif sur l'eau est proche de celle de la solution initiale dans le réservoir. Et loin du bateau la concentration est nulle. De plus, nous supposons qu'à chaque instant l'étalement des tensioactifs est à l'équilibre. Ceci nous permet de décrire la variation de la tension de surface en fonction de la concentration à partir des équations d'états. Nous décrivons l'état d'équilibre d'adsorption des tensioactifs à l'aide de l'isotherme de Langmuir. Ces hypothèses sont très discutables car l'étalement des tensioactifs est un système dynamique complexe, car les molécules peuvent désorber de l'interface et s'adsorber et en plus de ça sont transportées par l'écoulement de Marangoni à la surface. Malgré tout, le modèle présente un bon accord avec les expériences et permet d'obtenir une mesure des paramètres thermodynamiques comme le coefficient d'adsorption de Langmuir. Ce coefficient augmente avec l'efficacité du tensioactif à changer la tension de surface. Ce résultat va de pair avec l'augmentation de la vitesse du bateau.

Chapitre X

Conclusion générale

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à l'écoulement généré par l'effet Marangoni soluto-capillaire maintenu dans un état captable de produire de la vorticité. Nous avons étudié l'émission de tourbillons depuis la frontière de l'écoulement. Depuis laquelle les paires de tourbillons apparaissent par bouffées simultanées tournant autour d'un axe perpendiculaire à la surface de l'eau.

L'instabilité que nous observons diffère des écoulements axisymétriques, qui est caractérisée par des cellules de recirculations uniques qui rebouclent sur la source de l'écoulement. Dans notre cas, nous pouvons observer un écoulement radial qui s'étend sur une distance finie. Et c'est après cette frontière que les tourbillons sont observés. De plus, nous observons la génération de tourbillons dans des conditions au-delà du seuil des écoulements axisymétriques où l'instabilité disparaît. Nous avons montré que la génération des tourbillons à la frontière de l'écoulement est tout autre. En effet, la longueur d'onde caractéristique de cette instabilité dépend peu du débit, mais varie fortement avec l'épaisseur de la couche d'eau.   l'aide d'une technique expérimentale de vélocimétrie 3D nous avons pu reconstruire le champ de vitesse de l'écoulement dans le volume d'eau. De cette manière, nous avons mis en évidence l'existence d'un enroulement de l'écoulement en sortie de la région de l'écoulement de Marangoni.

Cet enroulement résulte de l'accumulation de vorticité générée au voisinage de la surface de la couche d'eau dans la région de l'écoulement de Marangoni. Nous avons suivi sa croissance au cours du temps puis sa disparition. Ces observations sont reliées à une instabilité observée lorsqu'un tourbillon entre en interaction avec une paroi solide par effet de sol. La modélisation de la croissance du tourbillon montre que les résultats sont similaires à ceux rapportés par la littérature concernant la croissance de tourbillons formés dans les dispositifs utilisés en aérodynamique et dans les turbines industrielles. De plus, ces résultats apportent aussi un éclairage sur la contamination de la surface de la couche d'eau en dehors de la région de l'écoulement de Marangoni. L'écoulement de Marangoni solutocapillaire offre la possibilité d'étudier la génération et la dynamique de tourbillons près d'une paroi ou d'une surface déformable. En particulier, grâce à sa stabilité et sa reproductibilité.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la propulsion de petits bateaux par effet Marangoni en fonction de la nature des tensioactifs. Le mouvement de ces bateaux résulte de la différence de tension de surface entre l'avant et l'arrière de la coque. Une fois propulsés ces bateaux atteignent très rapidement le pic de vitesse qui peut atteindre une trentaine de centimètres par seconde.   ces vitesses nous avons pu observer que les bateaux de Marangoni génèrent des ondes gravito-capillaire sur leur passage par un mécanisme de Cerenkov.

Nous avons ensuite établi un modèle couplant hydrodynamique et thermodynamique hors d'équilibre qui nous permet d'obtenir une relation entre la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale

et de certains paramètres thermodynamiques comme le coefficient d'adsorption de Langmuir liés à la nature du tensioactif.

Perspectives

Génération des tourbillons

Cette étude doit être complétée par une description plus complète de la dynamique et la déstabilisation du second vortex. De plus, la configuration axisymétrique est compliquée à étudier à cause des effets tridimensionnel et de la courbure du vortex. Une étude sur un écoulement solutocapillaire dans une configuration linéaire où l'émission de vortex a déjà été observé par le passé [51] faciliterait les observations et la compréhension de la déstabilisation du vortex. Enfin ce système pourrait contribuer à une meilleure compréhension des instabilités qui apparaissent chez les vortex, notamment celles de Crow et de Widnall. En termes de contrôle d'écoulement, remplacer le fond de la cuve par une paroi texturée pourrait permettre de localiser la génération des tourbillons. Aussi, pour tester les effets de conditions de non-glissement au fond de la cuve, nous pourrions remplacer la paroi rigide par un fluide de densité variable ce qui permettrait par la même occasion de tester les effets de profondeur finie sur la génération des tourbillons. Enfin, nous pourrions générer l'écoulement solutocapillaire à l'interface entre deux fluides de densité variables pour découpler le transport et la diffusion de la quantité de mouvement.

Bateaux de Marangoni

Pour aller plus loin, il nous faut mieux décrire l'évolution temporelle de la vidange du réservoir sur le bateau. Ceci nous permettrait de savoir comment la concentration $c(t)$ évolue au cours du temps au voisinage du bateau et de déterminer une solution exacte de la variation de la tension superficielle en fonction du temps qui pour le moment est supposée exponentiellement décroissante avec le temps en se basant sur nos résultats expérimentaux. Pour décrire l'évolution de la concentration en fonction du temps dans le réservoir, nous pourrions modéliser le réservoir comme un canal qui se vide au cours du temps avec un flux de masse sortant Q à la manière de Dollet *et al* [158] qui décrit comment s'évapore un canal rempli d'eau à travers un gel de PDMS. En connaissant l'évolution de la concentration au cours du temps nous pourrions comparer la variation de la tension de surface dynamique $\gamma(t)$ à l'arrière du bateau au modèle décrit par Phan *et al* [159] qui simule la variation de la tension de surface au cours du temps lors de l'ajout de molécules tensioactives. D'autres mesures sont nécessaires pour caractériser la propulsion des bateaux à la surface de l'eau. Notamment, il nous faut mesurer la variation de la tension de surface de l'eau au cours du temps pendant que le bateau se déplace à la surface de l'eau plus finement, car jusqu'à présent nos mesures ne donnent pas de résultats concluants. De plus, il nous manque des mesures du coefficient d'adsorption de Langmuir pour certains tensioactifs : HTAC, DoTAB, DeTAB, qui à ma connaissance n'apparaissent pas dans la littérature.

Chapitre XI

Activités annexes réalisées pendant la thèse

Vulgarisation scientifique

Je souhaitais ajouter une petite partie à la fin de ma thèse pour parler des projets en lien ou pas avec l'effet Marangoni qui m'ont tenu à cœur de réaliser pendant la thèse.

En rapport avec le sujet de cette thèse, nous avons réalisé un projet de vulgarisation sur le thème de la tension de surface et de l'effet Marangoni. Nous avons travaillé de pair avec l'équipe de recherche en vulgarisation « La Physique Autrement » basée au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à Orsay.

Avec Marianne Cardon et Julien Bobroff nous avons lancé l'idée de créer un format vidéo qui a pour but de présenter la recherche en laboratoire autour de l'écoulement de Marangoni. Marianne a passé plusieurs jours au laboratoire à filmer pendant que nous réalisions les premières expériences de déformation de l'interface par l'écoulement de Marangoni. Marianne a ainsi apporté son regard sur notre quotidien expérimental. Vous pouvez trouver la vidéo en ligne à travers ce lien <https://1drv.ms/v/s!AjGUzgHh3II9hGjxFFMFcentwOwf?e=ENdduu>.

Parallèlement, nous avons créé une série d'expériences simples permettant d'illustrer des phénomènes de tension de surface pour des présentations en grand public.

Pendant ma thèse, j'ai eu l'opportunité de venir présenter les travaux que nous avons mené au laboratoire dans des lycées. J'ai pu réaliser deux interventions de ce type, notamment au lycée Lapérouse Kerichen devant des lycéens et des élèves de Classes Préparatoires, ainsi qu'au lycée Léonard de Vinci à Saint-Michel sur Orge. Pour l'occasion de ce dernier séminaire avec le professeur des étudiants M. Robin Hénaff, nous avons préparé des travaux pratiques sur la propulsion des bateaux de Marangoni que j'ai mis en annexes XI.

Dans ce contexte de vulgarisation, j'ai eu la chance d'organiser un atelier pour la fête de la science sur des gouttes toriques mises en lévitation par effet Leidenfrost. J'ai présenté ce sujet car j'ai pu travailler dessus pendant mon stage de Master 1 sous la direction de Chi-Tuong Pham. C'est un travail que j'ai poursuivi en parallèle de ma thèse pendant ces trois dernières années et qui a donné lieu à deux publications.

Propagation d'ondes à la surface d'une goutte cylindrique en lévitation

Nous avons étudié la propagation d'ondes à la surface de gouttes d'eau cylindriques maintenue en lévitation sur leur propre vapeur par l'effet Leidenfrost (ou caléfaction) et sur des substrats superhydrophobes



Fig. XI.1 Photos de la salle de manipulation. crédit Marianne Cardon.

[160, 161]. En règle générale, la taille des gouttes en lévitation est limitée. En effet, lorsque les gouttes dépassent une certaine taille le film de vapeur ne parvient plus à s'échapper uniquement par les bords de la goutte, mais vient percer la goutte et la rendre instable.

Cependant il est possible de dépasser la limite en taille en choisissant un bon support. Par exemple en déposant des gouttes sur un substrat courbé il est possible d'obtenir des gouttes en forme de tore par caléfaction [162]. Cela a permis de mettre en lumière des effets spectaculaires comme l'apparition de motifs géométriques. ces motifs résultent de l'apparition d'ondes de surface de forme polygonale qui brisent la symétrie du tore.

Dans ce contexte, nous avons débuté des expériences similaires dans une géométrie linéaire. Les gouttes sont déposées sur un substrat en forme de gouttière rectiligne (de 45 cm de long) et chauffé à 250° C. Les gouttes sont tirées et piégées à chaque extrémité du canal pour qu'elles ne puissent pas se rétracter sous l'effet de la tension de surface. Nous avons perturbé le système en générant des ondes sur la goutte à l'aide d'un batteur et d'un pot vibrant (voir figure XI.2).

Nous avons réalisé ces expériences en caléfaction mais aussi sur un substrat superhydrophobe plus simple à mettre en place. Pour cela, deux substrats ont été usinés, un en forme de L , qui posé sur la table à niveau peut être incliné d'un angle α entre 0° et 45°, et l'autre en forme de V symétrique avec un angle $\alpha = 10^\circ$ avec l'horizontale (voir figures XI.3a,b). Les deux substrats sont traité par un revêtement superhydrophobe Never-Wet qui permet d'obtenir des angles de contact de 160° []. Lorsque le batteur est mis en marche, nous pouvons voir différents modes de propagation d'ondes à la surface de la goutte (voir figures XI.3(c,d)). Nous voyons sur ces figures des modes variqueux et sinueux. En mesurant la déformation de la surface de la goutte, nous avons caractériser les différents modes de propagation sous la forme de spectres présentés sur la figure XI.4.

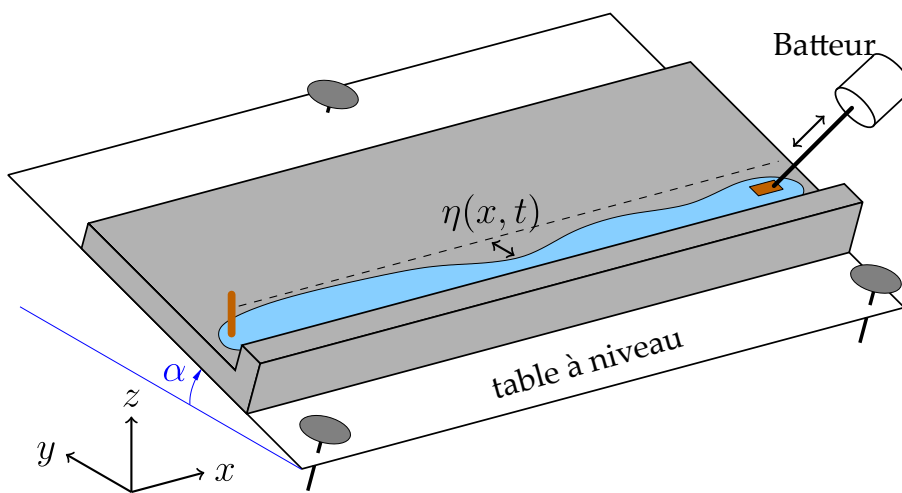


Fig. XI.2 Schéma du dispositif expérimental

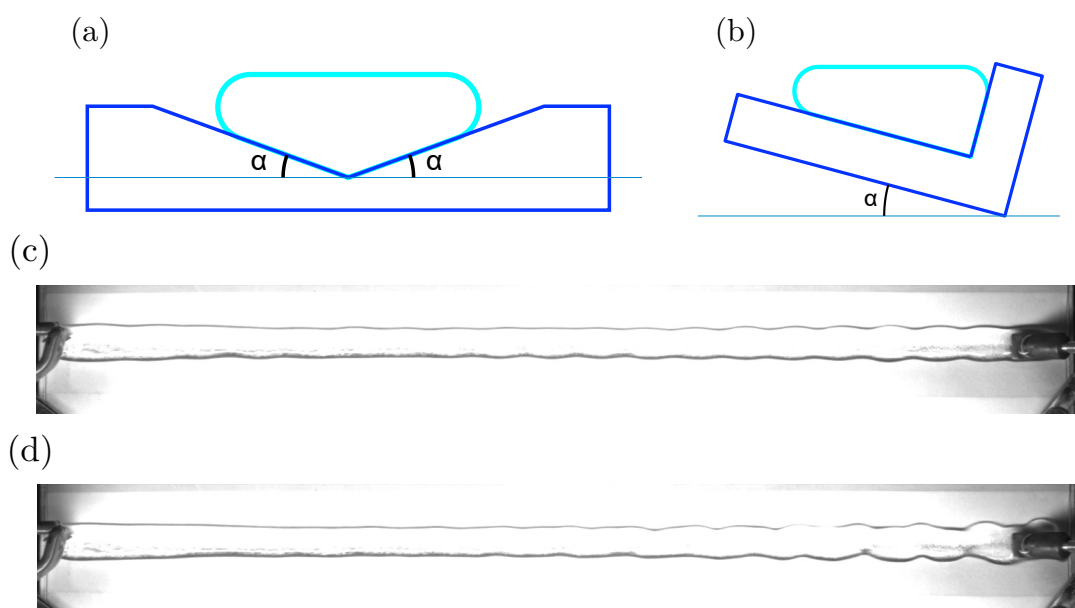


Fig. XI.3 (a) Substrat en V. (b) Substrat en L. (c) Exemple de mode variéux. (d) Exemple de mode sinueux.

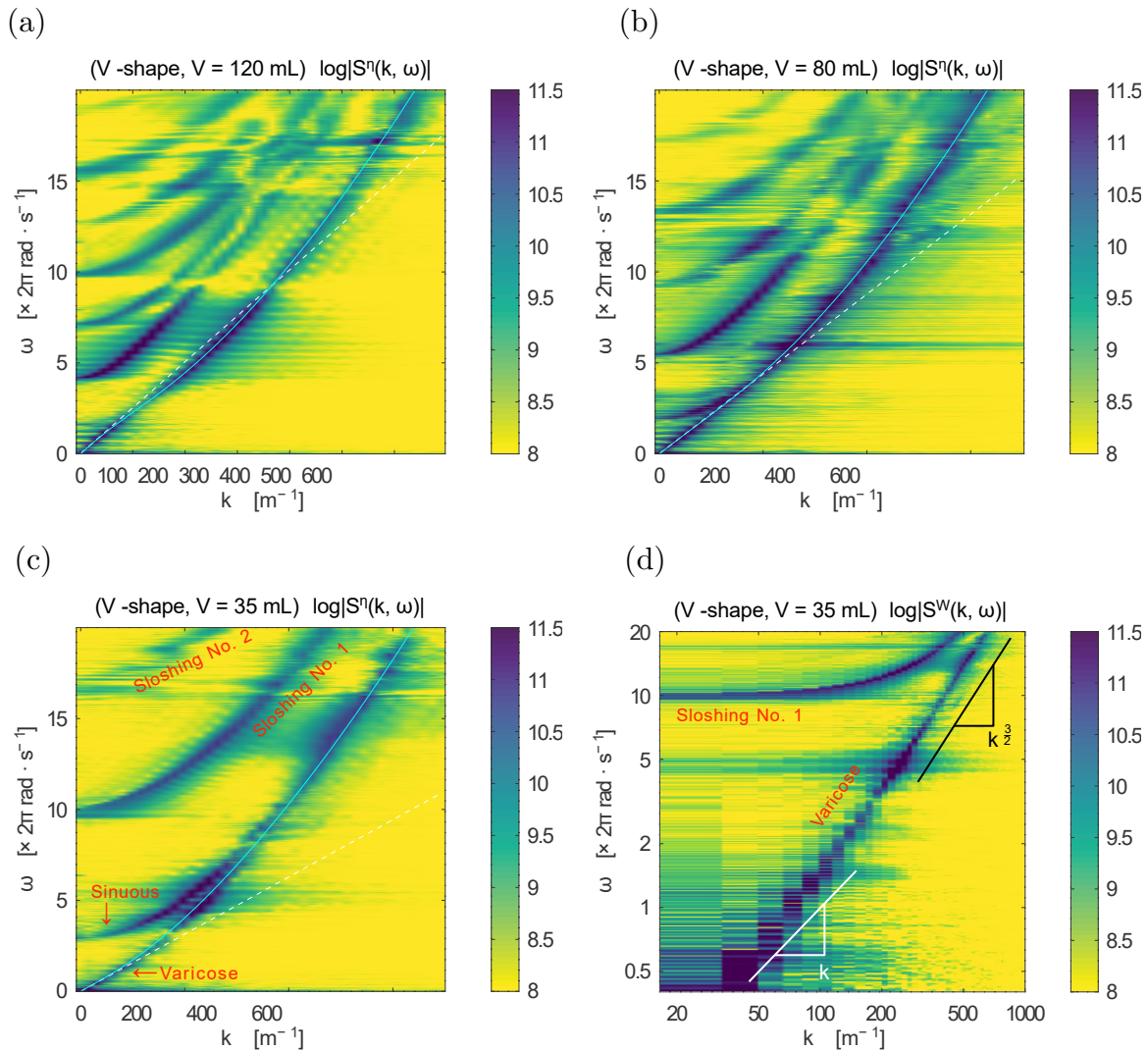


Fig. XI.4 Spectres spatio-temporels des déformations d'un contour de la goutte sur un substrat en V pour trois volumes de liquide différents. (a) $V = 120 \text{ mL}$ (b) $V = 80 \text{ mL}$ (c) $V = 35 \text{ mL}$. Plus le volume est grand plus la pente à l'origine est grande. Nous comparons les prédictions pour les relations $\omega = f(k)$ dans le cas dispersif (traits pleins) et non dispersif (pointillés). Nous avons remarqué un changement de convexité de la relation de dispersion variqueuse autour de $V \sim 80 \text{ mL}$. Les autres branches sont caractérisées par des pulsations de coupure qui correspondent aux modes sinueux et de ballotement. Le spectre (d) correspond à un spectre de la largeur de la goutte, c'est à dire la différence entre le spectre d'un côté de la goutte et de l'autre. Nous voyons que seule la branche variqueuse subsiste.

Annexe A : Laser scanning piv, d'après S. Perrard

Systeme optique

Le système optique est composé d'un laser de puissance $P = 2 \text{ W}$, de deux miroirs, de deux lentilles sphériques et de deux lentilles cylindriques de même distance focale, d'un galvanomètre à miroir. Ce matériel est disposé sur un support thorlabs comme l'illustre la figure .5

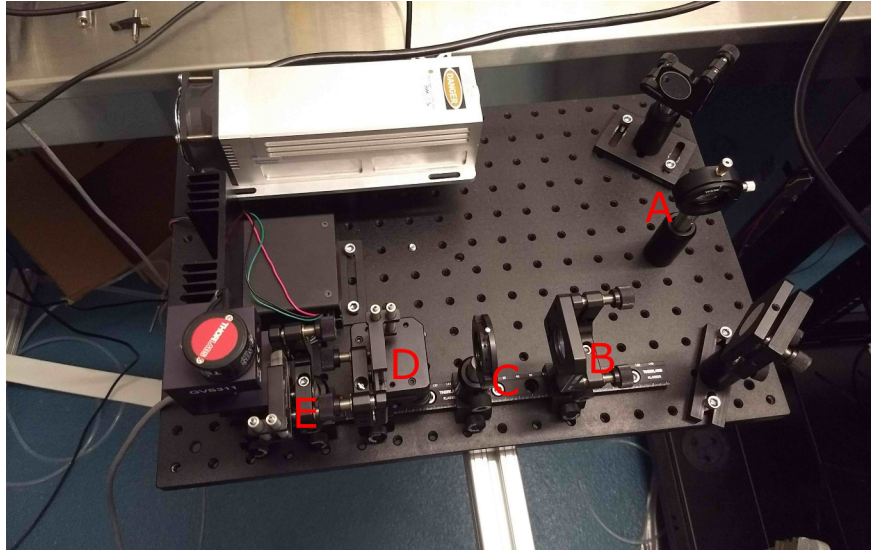


Fig. .5 Montage laser

- **A** lentille sphérique de focale $f_1 = 40 \text{ mm}$;
- **B** lentille sphérique de focale $f = 150 \text{ mm}$;
- **C** diaphragme pour ajuster l'alignement du faisceau laser;
- **D** lentille cylindrique convexe de focale $c_1 = 40 \text{ mm}$. Elle est montée sur une platine de rotation très précise qui permet d'ajuster l'angle d'ouverture du faisceau laser et d'ajuster l'orientation du faisceau par rapport à la deuxième lentille cylindrique;
- **E** seconde lentille cylindrique de focale $c_2 = 40 \text{ mm}$ placée juste avant le galvanomètre;
- **F** Galvanomètre.

La combinaison des deux lentilles sphériques permet de focaliser le faisceau laser sur une zone plus réduite, ce qui augmente la courbure du faisceau. Les caractéristiques du faisceau laser sont données par le constructeur dont on peut calculer la taille $w_0 = 0.71 \text{ mm}$ et l'ouverture totale d'angle $\theta = 1.2 \text{ mrad}$ (voir Wikipedia : Gaussian Beam https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_beam). Les éléments **A** et **B** constituent un système optique qui permet d'agrandir la taille du faisceau d'un facteur $f_1/f_2 = 1/3.75$. Par conséquent, l'angle de divergence du faisceau gaussien augmente proportionnellement à ce facteur ($1/3.75$). Il en résulte une taille minimum du faisceau sur une plus petite distance, typiquement 20 ou 30 cm. Pour créer un faisceau plus petit, la lentille de focale 150 peut être remplacée par une focale plus grande ($f = 250 \text{ mm}$). f_1 ne doit pas être réduite car $f_1 < 4 \text{ cm}$ peut introduire des aberrations optiques.

Les deux lentilles cylindriques génèrent la nappe laser. La combinaison des deux lentilles cylindriques de même distance focale $c_1 = c_2$ peuvent être utilisées pour faire varier l'angle d'ouverture de la nappe laser. La distance focale résultante e de l'association de ces deux lentilles est donnée par la relation suivante :

$$e = \frac{c_1 c_2}{D}$$

où $D = c_1 + c_2 - e$. Si $D < 0$, le faisceau sera divergent, si $D > 0$ le faisceau sera collimaté. Le cas $D > 0$ est préférable, car le faisceau converge vers le ventre du galvanomètre. L'alignement des deux lentilles cylindriques est crucial. En effet, le moindre défaut peut générer des aberrations. D est monté sur un support qui peut tourner pour ajuster finement l'orientation des deux lentilles et éviter les aberrations optiques.

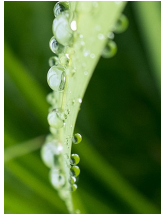
Les éléments **B** et **E** sont montés sur un rail unique, permettant l'alignement des dispositifs optiques. En déplaçant l'élément **B**, nous pouvons ajuster la distance focale de la lentille sphérique. En déplaçant l'élément **D** le long du rail, nous pouvons ajuster l'angle d'ouverture de la nappe laser.

Nous utilisons le galvanomètre avec une fréquence de rotation de 200 Hz avec un signal triangulaire asymétrique (80% en monté et 20% dans le sens descendant). Nous notons Δ les dimensions du volume total exploré par la nappe laser, d sont les quantités élémentaires en pixels et δ sont les fenêtres d'interrogation. La profondeur d'une image est estimée par la relation $dz = 2\pi f dt \Delta z$ au centre de la cuve (Δz est la distance balayée par le galvanomètre).

Annexe B

TP - Propulsion d'un bateau par effet MARANGONI

Version 1.00, compilée le 18 février 2021 à 14:45.

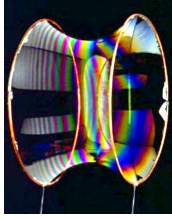
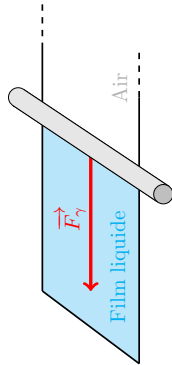


Très tôt, on a appris que les liquides prennent la forme du récipient qui les contient. Au Collège, c'est même cette propriété qui est utilisée pour les déformés. Pourtant, en observant ce qui nous entoure, on remarque des exceptions : les gouttes de rosée sur les feuilles semblent adopter spontanément une forme sphérique.

Dans ce TP, on cherche à comprendre les propriétés des interfaces eau-air, et à les utiliser pour propulser un navire.

Document 1 - Tension de surface

Considérons une interface eau-air, par exemple la périphérie d'une goutte de pluie tombant dans l'air. Bien que cela ne se remarque pas toujours dans la vie courante, l'interface eau-air est assimilable à une membrane tendue. L'eau cherche ainsi à minimiser sa surface de contact avec l'air.



À gauche, un film d'eau, qui cherche à minimiser sa surface, exerce une force sur un barreau mobile. À droite, film liquide formé entre deux cercles. Le film prend une forme de caténoïde, forme qui minimise sa surface.

La « tension » de la membrane (la difficulté à augmenter la surface de l'interface liquide-air) est caractérisée par la tension de surface γ (« gamma »), d'autant plus grande que la création d'interface est difficile.

QUESTIONS

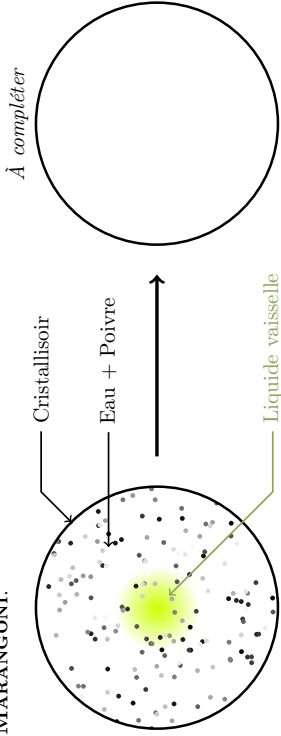
1. **S A** Dans l'expérience illustrée dans le DOC. 1, que va-t-il arriver au barreau subissant la force \vec{F}_γ ?
2. **L** Les gouttes d'eau semblent prendre spontanément une forme sphérique. À votre avis, quelle propriété géométrique la sphère permet-elle d'assurer à un volume d'eau donné ?

I. Effet MARANGONI

DOCUMENT 2 - Effet MARANGONI

Il est possible de modifier la tension de surface entre l'eau et l'air en y dissolvant des tensioactifs (savon, liquide vaisselle, etc.).

Une situation remarquable peut alors se produire : si une zone de l'eau est plus concentrée en tensioactifs qu'une autre, il existe alors des différences de tension de surface entre plusieurs points du liquide. Cela engendre l'effet MARANGONI.

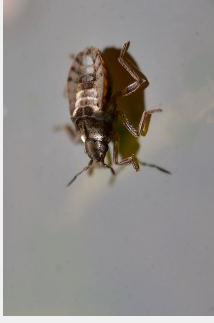


Une expérience simple permet de visualiser ce qu'il se produit alors : on saupoudre de grains de poivre un cristalliseur rempli d'eau. On ajoute une goutte de liquide vaisselle au centre, et on observe ce qui se passe.

QUESTIONS

3. **R** Observer l'expérience réalisée en classe. Représenter le résultat en complétant le schéma du DOC. 2.
4. **A** Nous avons vu précédemment qu'une interface eau-air tend à minimiser sa surface en exerçant des forces sur les objets qui s'y trouvent. Avant le début de l'expérience, les grains de poivre sont immobiles. Ils sont pourtant situés sur l'interface eau-air. Comment est-ce possible ?
5. **A** On considère un grain de poivre au cours de l'expérience. La force qui le tire vers le centre du cristalliseur est-elle plus grande ou plus faible que celle qui le tire vers l'extérieur ?
6. **A C** En rédigeant un court paragraphe expliquant votre raisonnement, indiquez si l'ajout de liquide vaisselle augmente ou abaisse la tension de surface de l'eau.
7. **A L** Les gerris sont des insectes capables de se déplacer sur l'eau sans couler. En vous aidant de la photographie page suivante, indiquez d'où vient la force qui permet de compenser leur poids.

8. **A** Les microvelia, insectes aquatiques (photo ci-dessous), peuvent se déplacer à des vitesses de plusieurs dizaines de centimètres par seconde en projetant un tensioactif sur l'eau. Si l'insecte souhaite avancer, doit-il injecter ce tensioactif devant lui ou derrière lui ?



Gerris à la surface de l'eau à gauche, microvelia à droite.

II. La propulsion des microvelia au laboratoire

2.1. Modélisation des microvelia

Comme nous l'avons vu précédemment, les microvelia utilisent l'effet MARANGONI pour se propulser. Dans cette section, on cherche à **recréer ce phénomène en laboratoire** : on modélise les insectes par de **petits bateaux découpés dans une feuille plastique**.

L'injection de tensioactifs dans l'eau sera assurée par un **morceau de papier filtre imbibé de liquide vaisselle** placé à l'arrière du bateau.

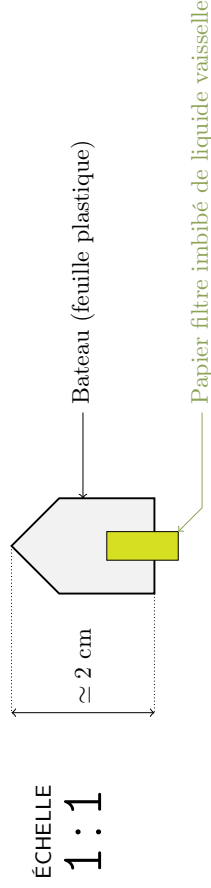


Schéma des bateaux utilisés dans ce TP pour modéliser les microvelia.

2.2. Mise en œuvre

Afin de réaliser les expériences, vous avez à votre disposition :

- Un **crystalliseur** et du matériel de chimie courant ;
- Une **solution de tensioactifs** (distribuée par le professeur) ;
- Une **feuille plastique** et du **papier filtre**.

RÉALISER

9. **S** **R** En respectant approximativement les proportions et les dimensions du schéma précédent, découper avec vos ciseaux un bateau dans votre feuille plastique.
10. **R** Découper une bande de papier filtre et la plonger dans la solution de tensioactifs. La sortir de la solution avec la pince et la placer à l'arrière du bateau.
11. **R** Remplir le cristalliseur avec quelques centimètres d'eau.
12. **R** **C** Poser l'ensemble {Bateau + Papier imbibé} à la surface de l'eau du cristalliseur. Observer le résultat et le décrire sur votre compte rendu.
13. **I** Le bateau reste-t-il en mouvement indéfiniment ? À votre avis, pourquoi ?
14. **R** **V** Remplacer l'eau du cristalliseur et replacer le bateau déjà utilisé à la surface de l'eau. Se met-il en mouvement ? En quoi cela confirme ou infirme-t-il votre réponse à la question précédente ?

2.3. Influence de la pollution sur les microvelia (★)

Dans cette section, on étudie l'influence de la pollution de l'eau sur la propulsion des microvelia. On **continue de modéliser** ces derniers par un bateau muni d'un papier filtre imbibé de tensioactifs. Afin de simuler la pollution d'un lac, on verse dans l'eau du cristalliseur d'eau quelques mL de **liquide vaisselle**.



À gauche, fleuve pollué. Au centre, panneau à proximité d'un lac en Île de France.

15. **N** Que signifie le pictogramme de sécurité représenté ci-dessus ?
16. **I** Proposer un protocole permettant d'étudier l'influence de la pollution d'un lac sur la propulsion des microvelia. Le faire vérifier par le professeur.
17. **R** Mettre en œuvre ce protocole.
18. **A** **C** Rédiger un court paragraphe de conclusion quant à l'influence de la pollution sur les microvelia. Peut-on utiliser ces derniers comme indicateurs de la qualité de l'eau ?

Bibliographie

- [1] M. V. BERRY; «The molecular mechanism of surface tension»; *IOP Publishing* **6**, p. 79–84 (1971). 4, 5, 6
- [2] K. H.J. BUTT, Graf; *Physics and Chemistry of Interfaces* (WILEY-VCH) (2006). 8, 16
- [3] L. M. SIQVELAND & S. M. SKJAEVELAND; «Derivations of the Young-Laplace equation»; *Capillarity* (2021). 10
- [4] L. P. É. GUYON, J-P. HULIN; *Ce que disent les fluides* (Belin) (2011). 10, 124, 125, 126, 133
- [5] P-G. DE GENNES, F. BROCHARD-WYART, AND D. QUÉRÉ; *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin) (2005). 10, 11, 30
- [6] E. RIO, W. DRENCKHAN, A. SALONEN & D. LANGEVIN; «Unusually stable liquid foams»; *Advances in Colloid and Interface Science* **205**, p. 74–86 (2014). 13
- [7] N. EUSTATHOPOULOS & B. DREVET; «Tension superficielle des métaux liquides et capillarité»; *Étude et propriétés des métaux* (2017). <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v3/m67>. 13
- [8] CHIEN-HSIANG CHANG, AND ELIAS I. FRANCES; «Adsorption dynamics of surfactants at the air/ater interface : a critica review of mathematica modes, data, and mechanisms»; *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **100**, p. 1–45 (1994). 14, 22, 127, 128
- [9] V. BERGERON; «Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films»; *Langmuir* **13**, p. 3474–3482 (1997). ISSN 0743-7463. <https://doi.org/10.1021/la970004q>. 14, 15, 18
- [10] J. N. ISRAELACHVILI; *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press) (2015). 17, 19
- [11] K. HOLMBERG, B. JÖNSSON, B. KRONBERG, AND B. LINDMAN; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* (John Wiley & Sons, Ltd) (2002). 19
- [12] V. B. FAINERMAN & E. H. LUCASSEN-REYNDERS; «Adsorption of single and mixed ionic surfactants at fluid interfaces»; *Advances in Colloid and Interface Science* **96**, p. 295–323 (2002)ISSN 0001-8686. 19
- [13] I. LANGMUIR; «THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. II. LIQUIDS.I»; *Journal of the American Chemical Society* **39**, p. 1848–1906 (1917). ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>. 21
- [14] B. v. SZYSZKOWSKI; «Experimentelle Studien Ä¼ber kapillare Eigenschaften der wÄ¼sserigen LÄ¼sungen von FettsÄ¼uren»; *Zeitschrift fÄ¼r Physikalische Chemie* **64U**, p. 385–414 (1908). ISSN 2196-7156. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1908-6425/html>. 21
- [15] B. K. LARKIN; «Thermocapillary flow around hemispherical bubble»; *AIChE Journal* **16**, p. 101–107 (1970). 25

- [16] V. S. AJAEV & D. A. WILLIS; «Thermocapillary flow and rupture in films of molten metal on a substrate»; *Physics of Fluids* **15**, p. 3144–3150 (2003). ISSN 1070-6631. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1605097>. 25
- [17] C. A. WARD & F. DUAN; «Turbulent transition of thermocapillary flow induced by water evaporation»; *Physical Review E* **69**, p. 056 308 (2004). 25
- [18] J. THOMSON; «On certain curious motions observable on the surfaces of wine and other alcoholic liquours»; *Philosophical Magazine* **10**, p. 330–333 (1855). 26
- [19] J. FOURNIER & A. CAZABAT; «Tears of wine»; *EPL (Europhysics Letters)* **20**, p. 517 (1992). 26, 31
- [20] R. VUILLEUMIER, V. EGO, L. NELTNER & A. M. CAZABAT; «Tears of wine : the stationary state»; *Langmuir* **11**, p. 4117–4121 (1995). 26
- [21] A. E. HOSOI & J. W. M. BUSH; «Evaporative instabilities in climbing films»; *Journal of Fluid Mechanics* **442**, p. 217–239 (2001). 26
- [22] Y. DUKLER, H. JI, C. FALCON & A. L. BERTOZZI; «Theory for undercompressive shocks in tears of wine»; *Physical Review Fluids* **5**, p. 034 002 (2020). 26
- [23] C. MARANGONI; «Sull’espansione delle gocce d’un liquido galleggianti sulla superficie di altro liquido»; *Universita di Pavia* (1865). 26
- [24] O. E. JENSEN; «The spreading of insoluble surfactant at the free surface of a deep fluid layer»; *Journal of Fluid Mechanics* **293**, p. 349–378 (1995). 27, 93
- [25] J. B. GROTBORG; «Pulmonary Flow and Transport Phenomena»; *Annual Review of Fluid Mechanics* **26**, p. 529–571 (1994). ISSN 0066-4189, 1545-4479. 27
- [26] O. E. JENSEN & J. B. GROTBORG; «Insoluble surfactant spreading on a thin viscous film : shock evolution and film rupture»; *Journal of Fluid Mechanics* **240**, p. 259–288 (1992). ISSN 1469-7645, 0022-1120. 27, 28
- [27] D. P. GAVER & J. B. GROTBORG; «Droplet spreading on a thin viscous film»; *Journal of Fluid Mechanics* **235**, p. 399–414 (1992). 28
- [28] K. S. LEE & V. M. STAROV; «Spreading of surfactant solutions over thin aqueous layers at low concentrations : Influence of solubility»; *Journal of Colloid and Interface Science* **329**, p. 361–365 (2009). ISSN 0021-9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708012873>. 28
- [29] B. D. EDMONSTONE, R. V. CRASTER & O. K. MATAR; «Surfactant-induced fingering phenomena beyond the critical micelle concentration»; *Journal of Fluid Mechanics* **564**, p. 105–138 (2006). 28, 29, 30, 31
- [30] A. HAMRAOUI, M. CACHILE, C. POULARD & A. M. CAZABAT; «Fingering phenomena during spreading of surfactant solutions»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **250**, p. 215–221 (2004). 28, 29, 31
- [31] V. M. STAROV, A. DE RYCK & M. G. VELARDE; «On the Spreading of an Insoluble Surfactant over a Thin Viscous Liquid Layer»; *Journal of Colloid and Interface Science* **190**, p. 104–113 (1997). 28
- [32] R. V. CRASTER & O. K. MATAR; «Dynamics and stability of thin liquid films»; *Reviews of Modern Physics* **81**, p. 1131–1198 (2009). 29
- [33] A. MARMUR & M. D. LELAH; «The Spreading of Aqueous Surfactant Solutions on Glass»; *Chemical Engineering Communications* **13**, p. 133–143 (1981). 29

- [34] S. M. TROIAN, X. L. WU & S. A. SAFRAN; «Fingering instability in thin wetting films»; *Physical Review Letters* **62**, p. 1496–1499 (1989). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.62.1496>. 29
- [35] M. R. E. WARNER, R. V. CRASTER & O. K. MATAR; «Fingering phenomena associated with insoluble surfactant spreading on thin liquid films»; *Journal of Fluid Mechanics* **510**, p. 169–200 (2004). 30
- [36] M. R. E. WARNER, R. V. CRASTER & O. K. MATAR; «Fingering phenomena created by a soluble surfactant deposition on a thin liquid film»; *Physics of Fluids* **16**, p. 2933–2951 (2004). 30
- [37] L. KEISER, H. BENSE, P. COLINET, J. BICO & E. REYSSAT; «Marangoni Bursting : Evaporation-Induced Emulsification of Binary Mixtures on a Liquid Layer»; *Physical Review Letters* **118**, p. 074 504 (2017). 30, 31
- [38] I.K. BRATUKHIN, AND L.N. MAURIN; «Thermocapillary convection in a fluid filling a half space.»; *PMM U.S.S.R.* **31**, p. 577–580 (1967). 32, 33, 108
- [39] I.K. BRATUKHIN, AND L.N. MAURIN; «Stability of thermocapillary convection in a fluid filling a half-sapce»; *PMM U.S.S.R.* **46**, p. 129–131 (1982). 32, 108
- [40] V. SHTERN, AND F. HUSSAIN; «Azimuthal instability of divergent flows»; *Journal of Fluid Mechanics* **256**, p. 535–560 (1993). 33
- [41] V. SHTERN, AND F. HUSSAIN; *Bifurcation Cascade in a Diverging Flow in Nonlinear Instability of Nonparallel Flows* (International Union of Theoretical and Applied Mechanics, eds. LIN SP. Phillips WRC, Velentine DT.) (1994). 33
- [42] A.F. PSHENICHNIKOV, AND S.S. YASTENKO; «Konvektivnaya diffuziya ot sosredotochennogo istochnika poverkhnostno-aktivnogo veshchestva (Convective diffusion from a concentrated surfactant source)»; *Uch. zap. Permsk. Un-ta* **316**, p. 175–181 (1974). 33, 34, 35
- [43] A. MIZEV; «Influence of an adsorption layer on the structure and stability of surface tension driven flows»; *Physics of Fluids* **17**, p. 122 107 (2005). ISSN 1070-6631. <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2150794>. 33, 35
- [44] A. MIZEV, A. TROFIMENKO, D. SCHWABE & A. VIVIANI; «Instability of Marangoni flow in the presence of an insoluble surfactant. Experiments»; *The European Physical Journal Special Topics* **219**, p. 89–98 (2013). ISSN 1951-6401. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2013-01784-4>. 33, 36
- [45] A. I. MIZEV & A. I. TROFIMENKO; «Effect of an insoluble surfactant film on the stability of the concentration-driven Marangoni flow»; *Fluid Dynamics* **49**, p. 26–36 (2014). ISSN 1573-8507. <https://doi.org/10.1134/S0015462814010050>. 33, 36
- [46] D. G. SUCIU, O. SMIGELSCHI & E. RUCKENSTEIN; «Some experiments on the Marangoni effect»; *AIChE Journal* **13**, p. 1120–1124 (1967). ISSN 1547-5905. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690130616>. 33, 34, 38
- [47] D. G. SUCIU, O. SMIGELSCHI & E. RUCKENSTEIN; «On the structure of dissolving thin liquid films»; *AIChE Journal* **15**, p. 686–689 (1969). ISSN 1547-5905. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690150511>. 34, 35, 38
- [48] E. RUCKENSTEIN, O. SMIGELSCHI & D. G. SUCIU; «A steady dissolving drop method for studying the pure Marangoni effect»; *Chemical Engineering Science* **25**, p. 1249–1254 (1970). ISSN 0009-2509. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925097080001X>. 34, 35

- [49] A.V. SHMYROV, A.I. MIZEV, V.A. DEMIN, M.I. PETUKHOV, AND D.A. BRASUN; «Phase transitions on partially contaminated surface under the influence of thermocapillary flow.»; *Journal of Fluid Mechanics* **877**, p. 495–533 (2019). 36, 37, 99
- [50] ROCHÉ, MATTHIEU AND LI, ZHENZHEN AND GRIFFITHS, IAN M. AND LE ROUX, SÉBASTIEN AND CANTAT, ISABELLE AND SAINT-JALMES, ARNAUD AND STONE, HOWARD A.; «Marangoni Flow of Soluble Amphiphiles»; *Phys Rev Lett* **112**, p. 208 302 (2014). 36, 37, 38, 39, 40, 73, 81, 83
- [51] LE ROUX, SÉBASTIEN AND ROCHÉ, MATTHIEU AND CANTAT, ISABELLE AND SAINT-JALMES, ARNAUD; «Soluble Surfactant Spreading : How the Amphiphilicity Sets the Marangoni Hydrodynamics»; *Phys Rev E* **93**, p. 013 107 (2016). 36, 39, 73, 81, 94, 99, 142
- [52] M. BANDI, V. AKELLA, D. SINGH, R. SINGH & S. MANDRE; «Hydrodynamic Signatures of Stationary Marangoni-Driven Surfactant Transport»; *Physical Review Letters* **119**, p. 264 501 (2017). 10.1103/PhysRevLett.119.264501; publisher : American Physical Society; <http://web.archive.org/web/20200505142706/https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.119.264501>. 39
- [53] S. MANDRE; «Axisymmetric spreading of surfactant from a point source»; *Journal of Fluid Mechanics* **832**, p. 777–792 (2017)ISSN 0022-1120, 1469-7645. <http://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-fluid-mechanics/article/axisymmetric-spreading-of-surfactant-from-a-point-source/5A1CA88A1321B5FC4FE8DDCF943879E4>; publisher : Cambridge University Press. 39
- [54] LORUS J. MILNE, AND MARGERY MILNE; «Insects of the Water Surface»; *Scientific American* **238** (1978). 43
- [55] YANG WANG, YUTING JIANGM HETING WU, AND YA YANG; «Floating robotic insects to obtain electric energy from water surface for realizing some self-powered functions»; *Nano energy* **63** (2019). 43
- [56] T. STEINMANN, M. ARUTKIN, P. COCHARD, E. RAPHAËL, J. CASAS, AND M. BENZAQUEN; «Unsteady wave pattern generation by water striders»; *Journal of Fluid Mechanics* **848**, p. 370–387 (2018). 43
- [57] JOHN W.M. BUSH, AND DAVID L. HU; «Walking on Water : Bioloocomotion at the Interface»; *Annual Review of Fluid Mechanics* **38** (2006). 43
- [58] D. L. HU, B. CHAN & J. W. M. BUSH; «The hydrodynamics of water strider locomotion»; *Nature* **424**, p. 663–666 (2003). ISSN 1476-4687. <https://www.nature.com/articles/nature01793>. 43, 44
- [59] L.J BURTON, N. CHENG, AND J.W.M. BUSH; «The Cocktail Boat»; *Integrative and comparative Biology* **54**, p. 969–973 (2014). 44
- [60] SATOSHI NAKATA, HARUHISA KOMOTO, KURMIKO HAYASHI, MICHAEL MENZINGER; «Mercury Drop "Attacks" an Oxidant Crystal»; *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, p. 3589–3593 (2000). 45
- [61] EDWARD BORMASHENKO, YELENA BORMASHENKO, ROMAN GRYNYOV, HADAS AHARONI, GENE WHYMAN, AND BERNARD P. BINKS; «Self-propulsion of liquid marbles : leidenfrost-like levitation driven by Marangoni flow»; *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, p. 9910–9915 (2015). 45
- [62] CHIN HONG OOI, ANH VAN NGUYEN, GEOFFREY M. EVANS, OLEG GENDELMAN, EDWARD BORMASHENKO, AND NAM-TRUNG NGUYEN; «A floating self-propelling liquid marble containing aqueous ethanol solutions»; *RSC Advances* **5**, p. 101 006–101 012 (2015). 45

- [63] MAXIME PAVEN, HIROYUKI MAYAMA, TAKAFUMI SEKIDO, HANS-JÜRGEN, YOSHINOBU NAKAMURA, AND SYUJI FUJII; «Light-Driven Delivery and release of materials using liquid marbles»; *Advanced Functional Materials* **26**, p. 3199–3206 (2016). 45
- [64] EDWARD BORMASHENKO, MARK, FRENKEL, YELENA BORMASHENKO, GILAD CHANIEL, VIKTOR VALTSIFER, AND BERNARD P. BINKS; «Superposition of translational and rotational motions under self-propulsion of Liquid Marbles Filled with Aqueous solution of camphor»; *Langmuir* **33**, p. 13 234–13 241 (2017). 45
- [65] MARK FRENKEL, VIKTOR MULTANEN, VIKTOR DANCHUK, IRINA LEGCHENKOVA, SHRAGA SHOVAL, YELENA BORMASHENKO, BERNARD P. BINKS, AND EDWARD BORMASHENKO; «Self-propulsion of Water-supported Liquid Marbles filled with sulfuric acid»; *The Journal of Physical Chemistry B* **122**, p. 7936–7942 (2018). 45
- [66] LANKIPALLI HARSHA, TAMANNA BHUYAN, SURJENDU MAITY, PRANAB K. MONDAL, SIDHARTHA SANKAR GHOSH, AND DIPANKAR BANDYOPADHYAY; «Multifunctional liquid marbles to stabilize and transport reactive fluids»; *Soft Matter* **17**, p. 5084–5095 (2021). 45
- [67] ROBSON KALATA NAZARETH; *Multiphase dynamics in liquid mixtures :thermocapillary propulsion of bubbles and instabilities in evaporating layers* (University of Edinburgh) (2019). 45
- [68] NATHANIEL H. BROWN; *Self-propulsion of contaminated microbubbles* (Purdue University Graduate School) (2020). 45
- [69] GUANJIA ZHAO, AND MARTIN PUMERA; «Marangoni self-propelled capsules in a maze : pollutants 'sense and act' in complex channel environments»; *Lab on a chip* **14**, p. 2818–2823 (2014). 45
- [70] Y. SUMINO, N. MAGOME, T. HAMADA & K. YOSHIKAWA; «Self-Running Droplet : Emergence of Regular Motion from Nonequilibrium Noise»; *Physical Review Letters* **94**, p. 068 301 (2005). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.068301>. 46
- [71] Y.-J. CHEN, Y. NAGAMINE & K. YOSHIKAWA; «Self-propelled motion of a droplet induced by Marangoni-driven spreading»; *Physical Review E* **80**, p. 016 303 (2009). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.80.016303>. 46
- [72] K. NAGAI, Y. SUMINO, H. KITAHATA & K. YOSHIKAWA; «Mode selection in the spontaneous motion of an alcohol droplet»; *Physical Review E* **71**, p. 065 301 (2005). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.065301>. 46
- [73] K. H. NAGAI, F. TAKABATAKE, Y. SUMINO, H. KITAHATA, M. ICHIKAWA & N. YOSHINAGA; «Rotational motion of a droplet induced by interfacial tension»; *Physical Review E* **87**, p. 013 009 (2013). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.013009>. 46
- [74] V. PIMIANTA, M. BROST, N. KOVALCHUK, S. BRESCH & O. STEINBOCK; «Complex Shapes and Dynamics of Dissolving Drops of Dichloromethane»; *Angewandte Chemie International Edition* **50**, p. 10 728–10 731 (2011). ISSN 14337851. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201104261>. 46, 47
- [75] K. PIROIRD, C. CLANET & D. QUÉRÉ; «Detergency in a tube»; *Soft Matter* **7**, p. 7498–7503 (2011). ISSN 1744-6848. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/sm/c1sm05282a>. 48
- [76] JÉRÔME BLANCHART; «Faire voguer un bateau à savon»; *Science et Vie Junior* (2021). 48
- [77] CHARLES TOMLINSON, AND WILLIAM ALEN MILLER; *II. On the motions of camphor on the surface of water*; tome II (Proceedings of the Royal Society of London) (1862). 48
- [78] L. RAYLEIGH; *Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water*; tome 47 (Proceedings of the Royal Society of London) (1890). 48

- [79] S. NAKATA, Y. IGUCHI, S. OSE, M. KUBOYAMA, T. ISHII & K. YOSHIKAWA; «Self-Rotation of a Camphor Scraping on Water : New Insight into the Old Problem»; *Langmuir* **13**, p. 4454–4458 (1997). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la970196p>. 49, 50
- [80] SATOSHI NAKATA, VÉRONIQUE PIMIENTA, ISTVAN LAGZI, HIROYUKI KITAHATA, AND NOBUHIKO J. SUEMATSU; *Self-organized Motion : physicochemical design based on nonlinear dynamics* (Royal Society of Chemistry) (2018). 49
- [81] MICHIKO SHIMOKAWA, MASASHI OHO, KENGO TOKUDA, AND HIROYUKI KITAHATA; «Power law observed in the motion of an asymmetric camphor boat under viscous conditions»; *Physical Review E* **98**, p. 022 606 (2018). 49
- [82] Y. HAYASHIMA, M. NAGAYAMA, Y. DOI, S. NAKATA, M. KIMURA, M. LIDA; «Self-motion of a camphoric acid boat sensitive to the chemical environment»; *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, p. 1386–1392 (2002). 49
- [83] SATOSHI NAKATA, MASAHIRO I. KOHIRA, AND YUKO HAYASHIMA; «Mode selection of a camphor boat in a dual-circle canal»; *Chemical Physics Letters* **322**, p. 419–423 (2000). 50
- [84] NOBUHIKO J. SUEMATSU, SATOSHI NAKATA, AND HIRAKU NISHIMORI; «Collective behavior of inanimate boats»; *Physical review E* **81**, p. 056 210 (2010). 50
- [85] H. NISHIMORI, N. J. SUEMATSU, AND S. NAKATA; «Collective Behavior of Camphor Floats Migrating on the Water Surface»; *Journal of the Physical Society of Japan* **86**, p. 101 012 (2017). 50, 51
- [86] SIOWLING SOH, KYLE J.M. BISHOP, AND BARTOSZ A. GRZYBOWSKI; «Dynamic Self-Assembly in Ensembles of Camphor Boats»; *The Journal of Physical Chemistry* **112**, p. 10 848–10 853 (2008). 50, 51
- [87] SIOWLING SOH, MICHAL BRANICKIM, AND BARTOSZ A. GRZYBOWSKI; «Swarming in shallow waters»; *The Journal Of Physical Chemistry Letters* **2**, p. 770–774 (2011). 50
- [88] C. GOULLER, F. RAYNAL, L. MAQUET, M. BOURGOIN, C. COTTIN-BIZONNE, R. VOLK, AND C. YBERT; «Mixing and unmixing induced by active camphor particles»; *Physical review Fluids* **6**, p. 014 501 (2021). 51
- [89] YUN SEONG SONG, AND MELTIN SITTI; «Surface-Tension-Driven Biologically inspired Water Strider Robots : Theory and Experiments»; *IEEE Transactions on Robotics* **23**, p. 578–589 (2007). 51
- [90] YOHEI SHIBUYA, AND SACHIKO MATSUSHITA; «Electric current generation by camphor boats»; *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **504**, p. 27–34 (2009). 51
- [91] MASAHARU NAGAYAMA, SATOSHI NAKATA, YUKIE DOI, AND YUKO HAYASHIMA; «A theoretical and experimental study on the unidirectional motion of a camphor disk»; *Physica D: Nonlinear Phenomena* **194**, p. 151–165 (2004). 51, 52, 54
- [92] M. I. KOHIRA, Y. HAYASHIMA, M. NAGAYAMA & S. NAKATA; «Synchronized Self-Motion of Two Camphor Boats»; *Langmuir* **17**, p. 7124–7129 (2001). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la010388r>. 51
- [93] Y. HAYASHIMA, M. NAGAYAMA & S. NAKATA; «A Camphor Grain Oscillates while Breaking Symmetry»; *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, p. 5353–5357 (2001). ISSN 1520-6106, 1520-5207. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp004505n>. 51, 53
- [94] M. NAGAYAMA, S. NAKATA, Y. DOI & Y. HAYASHIMA; «A theoretical and experimental study on the unidirectional motion of a camphor disk»; *Physica D: Nonlinear Phenomena* **194**, p.

- 151–165 (2004). ISSN 01672789. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167278904000934>. 51
- [95] ERIC LAUGA, AND ANTHONY M.J. DAVIS; «Viscous Marangoni propulsion»; *Journal of Fluid Mechanics* **705**, p. 120–133 (2012). 54, 55
- [96] HENDRIK ENDER, AND JAN KIERFELD; «Surfactant-loaded capsules as Marangoni microswimmers at the air-water interface : Symmetry breaking and spontaneous propulsion by surfactant diffusion and advection»; *The European Physical Journal E.* (2021). 55, 56, 119, 136, 138
- [97] MING SU; «Liquid mixing driven motions of floating macroscopic objects»; *Applied Physics Letters* **90**, p. 144 102 (2007). 57, 118
- [98] CHENG LUO, HAO LI, AND XINCHUAN LIU; «Propulsion of microboats using isopropyl alcohol as a propellant»; *Journal of Micromechanics and Microengineering* **18**, p. 067 002 (2008). 58, 119
- [99] SAMRAT SUR, HASSAN MASOUD, AND JONATHAN P. ROTHSTEIN; «Translational and rotational motion of disk-shaped Marangoni surfers»; *Physics of Fluids* **31**, p. 102 101 (2019). 58, 59, 117, 118, 137
- [100] FRÉDÉRIC MOISY, MARC RABAUD, AND KÉVIN SALSAC; «A synthetic Schlieren method for the measurement of the topography of a liquid interface»; *Exp. Fluids* **46**, p. 1021–1036 (2009). 65, 75, 77
- [101] T. GAILLARD, M. ROCHÉ, C. HONOREZ, M. JUMEAU, A. BALAN, C. JEDRZEJCZYK & W. DRENCKHAN; «Controlled foam generation using cyclic diphasic flows through a constriction»; *International Journal of Multiphase Flow* **96**, p. 173–187 (2017). 73
- [102] DOMINIQUE LANGEVIN; «Aqueous foams and foam films stabilised by surfactants. gravity-free studies»; *Comptes rendus Mécanique* **345**, p. 47–55 (2016). 73
- [103] VAN DER WALT, STEFAN AND SCHÖNBERGER, JOHANNES L AND NUNEZ-IGLESIAS, JUAN AND BOULOGNE, FRANÇOIS AND WARNER, JOSHUA D AND YAGER, NEIL AND GOUILLART, EMMAUELLE AND YU, TONY; «scikit-image : image processing in Python»; *PeerJ* **2**, p. e453 (2014). 74, 115, 116
- [104] S. WILDEMAN; «Real-time quantitative Schlieren imaging by fast fourier demodulation of a checkered backdrop»; *Experiments in Fluids* **59** (2018). 75, 76, 91, 133
- [105] C. BRÜCEKR, D. HESS, AND J. KITZHOFFER; «Single-view volumetric PIV via high-resolution scanning, isotropic voxel restructuring and 3D least-squares matching (3D-LSM)»; *Measurement Science and Technology* **24**, p. 024 001 (2012). 79
- [106] JOHN M. LAWSON, JAMES R. DAWSON; «A scanning PIV method for fine-scale turbulence measurements»; *John M. Lawson, and James R. Dawson* **55**, p. 1857 (2014). 79
- [107] W. THIELICKE, AND E.J. STAMHUIS; «Towards user-friendly, affordable and accurate Digital Particle Image Velocimetry in MATLAB.»; *Journal of Open research Software* **2**, p. e30 (2021). 86
- [108] J. M. BURGERS; «A Mathematical Model Illustrating the Theory of Turbulence»; dans R. VON MISES & T. VON KÁRMÁN (rédacteurs), «Advances in Applied Mechanics», , tome 1p. 171–199 (Elsevier) (1948). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065215608701005>. 87
- [109] N. ROTT; «On the viscous core of a line vortex»; *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP* **9**, p. 543–553 (1958). ISSN 1420-9039. <https://doi.org/10.1007/BF02424773>. 87
- [110] P. G. SAFFMAN; *Vortex Dynamics* (Cambridge University Press) (1995); ISBN 9780521477390; google-Books-ID : FyxqMmCPu4AC. 87

- [III] T. SARPKAYA; «Vorticity, Free Surface, and Surfactants»; *Annu. Rev. Fluid Mech.* **28**, p. 83–128 (1996). 93, 101
- [II2] PIERRE AUDIER; *Etude d'une décharge à barrière diélectrique surfacique. Application au contrôle d'écoulement autour d'un profil d'aile de type NACA 0012* (Université d'Orléans) (2012). 97
- [II3] P. SATTARI, D.E. RIVAL, R.J. MARTINUZZI, AND C. TROPEA; «Growth and separation of a start-up vortex from a two-dimensional shear layer»; *Physics of Fluids* **24**, p. 107–102 (2012). 98
- [II4] R.D. WHALLEY, AND K.S. CHOI; «The starting vortex in quiescent air induced by dielectric-barrier-discharge plasma»; *Journal of Fluid Mechanics* **703**, p. 192–203 (2012). 98
- [II5] J.J. ALLEN, AND T. NAITOH; «Scaling and instability of a junction vortex»; *Journal of Fluid Mechanics* **574**, p. 1–23 (2007). 98, 99
- [II6] C.W. MCCUTCHEN; «Surface Films Compacted by Moving Water : Demarcation Lines Reveal Film Edges»; *Science* **170**, p. 61–64 (1970). 99
- [II7] J.C. SCOTT; «Flow beneath a stagnant film on water : The Reynolds ridge»; *Journal of Fluid Mechanics* **116**, p. 283–296 (1982). 99
- [II8] A. WARNCKE, M. GHARIB, AND T. RÖSGEN; «Flow measurements near a Reynolds ridge»; *Journal of Fluids engineering* **118**, p. 621–624 (1996). 99, 100
- [II9] A. LANG WARNCKE, AND M. GHARIB; «Experimental study of the wake behind a surface-piercing cylinder for a clean and contaminated free surface»; *Journal of Fluid Mechanics* **402**, p. 109–136 (2000). 99, 101
- [II0] C.E. WILLERT, AND M. GHARIB; «The interaction of spatially modulated vortex pairs with free surfaces»; *Journal of Fluid Mechanics* **345**, p. 227–250 (1997). 100, 101, 102
- [II1] T. SARPKAYA & P. SUTHON; «Interaction of a vortex couple with a free surface»; *Experiments in Fluids* **11**, p. 205–217 (1991). ISSN 1432-1114. <https://doi.org/10.1007/BF00192746>. 100
- [II2] L.P. BERNAL, A. HIRSA, J.T. KWON, AND W.W. WILLMARTH; «On the interaction of vortex rings and pairs with a free surface for varying amounts of surface active agents»; *Physics of fluids* **1** (1989). 101
- [II3] G. TRYGGVASON, J. ABDOLLAHI-ALIBEIK, W. W. WILLMARTH & A. HIRSA; «Collision of a vortex pair with a contaminated free surface»; *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* **4**, p. 1215–1229 (1992). ISSN 0899-8213. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.858240>. 101
- [II4] A. HIRSA & W. W. WILLMARTH; «Measurements of vortex pair interaction with a clean or contaminated free surface»; *Journal of Fluid Mechanics* **259**, p. 25–45 (1994). ISSN 1469-7645, 0022-1120. 101
- [II5] T. LEWEKE, S. LE DIZÈS, AND C.H.K. WILLIAMSON; «Dynamics and Instabilities of Vortex pairs»; *Annual Review of Fluid Mechanics* **48** (2016). 104
- [II6] S. C. CROW; «Stability theory for a pair of trailing vortices»; *AIAA Journal* **8**, p. 2172–2179 (1970). ISSN 0001-1452. 104
- [II7] T. LEWEKE & C. H. K. WILLIAMSON; «Cooperative elliptic instability of a vortex pair»; *Journal of Fluid Mechanics* **360**, p. 85–119 (1998). ISSN 1469-7645, 0022-1120. 105
- [II8] P. MEUNIER, S. LE DIZÈS & T. LEWEKE; «Physics of vortex merging»; *Comptes Rendus Physique* **6**, n° 4-5, p. 431–450 (2005). 105
- [II9] D. W. MOORE, P. G. SAFFMAN & J. T. STUART; «The instability of a straight vortex filament in a strain field»; *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **346**, p. 413–425 (1975). 105

- [130] C.-Y. TSAI & S. E. WIDNALL; «The stability of short waves on a straight vortex filament in a weak externally imposed strain field»; *Journal of Fluid Mechanics* **73**, p. 721–733 (1976). ISSN 1469-7645, 0022-1120. 105
- [131] S. E. WIDNALL, D. B. BLISS & C.-Y. TSAI; «The instability of short waves on a vortex ring»; *Journal of Fluid Mechanics* **66**, p. 35–47 (1974) ISSN 1469-7645, 0022-1120. 105
- [132] R. R. KERSWELL; «Elliptical instability»; *Annual Review of Fluid Mechanics* **34**, p. 83–113 (2002). ISSN 0066-4189, 1545-4479. 105
- [133] T. MAXWORTHY; «Some experimental studies of vortex rings»; *Journal of Fluid Mechanics* **81**, p. 465 (1977). ISSN 0022-1120, 1469-7645. http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0022112077002171. 105
- [134] E. GLEDZER & V. PONOMAREV; «Instability of bounded flows with elliptical streamlines»; *Journal of Fluid Mechanics* **240**, p. 1–30 (1992). 105
- [135] D. CÉBRON, M. LE BARS, J. LEONTINI, P. MAUBERT & P. LE GAL; «A systematic numerical study of the tidal instability in a rotating triaxial ellipsoid»; *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **182**, p. 119–128 (2010). 105
- [136] H. LAMB; *Hydrodynamics* (Cambridge University Press) (1932). <https://www.cambridge.org/fr/academic/subjects/mathematics/fluid-dynamics-and-solid-mechanics/hydrodynamics-6th-edition>, <https://www.cambridge.org/fr/academic/subjects/mathematics/fluid-dynamics-and-solid-mechanics>. 106
- [137] F.W. DEE, AND O.P. NICHOLAS; «Flight measurements of wing-tip vortex motion near the ground»; *Aerade* (1968). 106
- [138] A. J. PEACE & N. RILEY; «A viscous vortex pair in ground effect»; *Journal of Fluid Mechanics* **129**, p. 409–426 (1983). ISSN 1469-7645, 0022-1120. <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-fluid-mechanics/article/abs/viscous-vortex-pair-in-ground-effect/FCA539F96D0EEF0178849366C478B102>. 106
- [139] J. A. LUTON & S. A. RAGAB; «The three-dimensional interaction of a vortex pair with a wall»; *Physics of Fluids* **9**, p. 2967–2980 (1997). ISSN 1070-6631. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.869408>. 106
- [140] D.M. HARRIS, C.H.K. WILLIAMSON; «Instability of secondary vortices generated by a vortex pair in ground effect.»; *Journal of Fluid Mechanics* **700**, p. 48–186 (2012). 106, 107
- [141] J. DESEIGNE, O. DAUCHOT & H. CHATÈ; «Collective Motion of Vibrated Polar Disks»; *Physical Review Letters* **105**, p. 098 001 (2010). ISSN 0031-9007, 1079-7114. <http://arxiv.org/abs/1004.1499>; arXiv : 1004.1499. 114
- [142] DANIEL B., ALLAN, THOMAS CASWEL, NATHAN C. KEIM, CASPER M. VAN DER WEL, AND RUBEN W. VERWEIJ; «soft-matter/trackpy : Trackpy vo.50(vo.5.0)»; *soft-matter* (2021). 116
- [143] M. J. ROSEN; «Surfactants and Interfacial Phenomena»; *Wiley-Interscience* (2004). 127, 128, 129
- [144] O. KOSAKA, P. SEHGAL, AND H. DOE; «Behavior of cationic surfactants micellar solution solubilizing an endocrine disruptor bisphenol A»; *Food Hydrocolloids* **22**, p. 144–149 (2008). 127, 128
- [145] C.V. NGUYEN, T.V. NGUYEN, AND C.M. PHAN; «Adsorption of alkyltrimethylammonium bromide surfactants at the air/water interface.»; *International Journal of Heat and Mass Transfer* **106**, p. 1035–1040 (2017). 127, 128, 129

- [146] T. GILÁNYI, I. VARGA, C. STUBENRAUCH & R. MÉSZÁROS; «Adsorption of alkyl trimethylammonium bromides at the air/water interface»; *Journal of Colloid and Interface Science* **317**, p. 395–401 (2008)ISSN 0021-9797. 129
- [147] D. J. LYTTLE, J. R. LU, T. J. SU, R. K. THOMAS & J. PENFOLD; «Structure of a Dodecyltrimethylammonium Bromide Layer at the Air/Water Interface Determined by Neutron Reflection : Comparison of the Monolayer Structure of Cationic Surfactants with Different Chain Lengths»; *Langmuir* p. 1001–1008 (1995). 129
- [148] G. R. BELL, S. MANNING-BENSON & C. D. BAIN; «Effect of Chain Length on the Structure of Monolayers of Alkyltrimethylammonium Bromides at the Air/Water Interface»; *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, p. 218–222 (1998). 129
- [149] W. WANG, W. SUNG, M. AO, N. A. ANDERSON, D. VAKNIN & D. KIM; «Halide Ions Effects on Surface Excess of Long Chain Ionic Liquids Water Solutions»; *The Journal of Physical Chemistry B* p. 13 884–13 892 (2013). 129
- [150] VIRTANEN, PAULI AND GOMMERS, RALF AND OLIPHANT, TRAVIS E. AND HABERLAND, MATT AND REDDY, TYLER AND COURNAPEAU, DAVID AND BUROVSKI, EVGENI AND PETERSON, PEARU AND WECKESSER, WARREN AND BRIGHT, JONATHAN AND VAN DER WALT, STÉFAN J. AND BRETT, MATTHEW AND WILSON, JOSHUA AND MILLMAN, K. JARROD AND MAYOROV, NIKOLAY AND NELSON, ANDREW R. J. AND JONES, ERIC AND KERN, ROBERT AND LARSON, ERIC AND CAREY, C J AND POLAT, ÍLHAN AND FENG, YU AND MOORE, ERIC W. AND VANDERPLAS, JAKE AND LAXALDE, DENIS AND PERKTOLD, JOSEF AND CIMRMAN, ROBERT AND HENRIKSEN, IAN AND QUINTERO, E. A. AND HARRIS, CHARLES R. AND ARCHIBALD, ANNE M. AND RIBEIRO, ANTÔNIO H. AND PEDREGOSA, FABIAN AND VAN MULBREGT, PAUL AND SCI-PY 1.0 CONTRIBUTORS; «SciPy 1.0 : Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python»; *Nature Methods* **17**, p. 261–272 (2020). 129
- [151] W. THOMSON; «Ripples and waves»; *Nature* **5**, p. 1–3 (1871). 133
- [152] S. H. LAMB; *Hydrodynamics* (Cambridge University Press) (1975). 133
- [153] J. H. MILGRAM; «FLUID MECHANICS FOR SAILING VESSEL DESIGN»; *Annual Review of Fluid Mechanics* **30**, p. 613–653 (1998). 134
- [154] H. D. PRANGE & K. SCHMIDT-NIELSEN; «The Metabolic Cost of Swimming in Ducks»; *Journal of Experimental Biology* **53**, p. 763–777 (1970). 134
- [155] F. FISH; «Function of the Compressed Tail of Surface Swimming Muskrats (*Ondatra zibethicus*)»; *Journal of Mammalogy* **202**, p. 591–597 (1982). 134
- [156] F. FISH; «Energetics of locomotion by the Australian water rat (*Hydromys chrysogaster*) a comparison of swimming and running in a semiaquatic mammal»; *Journal of Experimental Biology* **202** (1999). 134
- [157] MARIE LE MERRER, CHRISTOPHE CLANET, DAVID QUÉRÉ, ÉLIE RAPHAËL, AND FRÉDÉRIC CHEVY; «Wave drag on floating bodies»; *PNAS* **108** (2011). 135
- [158] B. DOLLET, J.-F. LOUF, M. ALONZO, K. H. JENSEN & P. MARMOTTANT; «Drying of channels by evaporation through a permeable medium»; *Journal of The Royal Society Interface* **16**, p. 20180 690 (2019). 142
- [159] C. M. PHAN, T. N. LE, C. V. NGUYEN & S.-i. YUSA; «Modeling Adsorption of Cationic Surfactants at Air/Water Interface without Using the Gibbs Equation»; *Langmuir* **29**, p. 4743–4749 (2013). 142
- [160] C.-T. PHAM, S. PERRARD & G. LE DOUDIC; «Surface waves along liquid cylinders. Part I. Stabilising effect of gravity on the Plateau–Rayleigh instability»; *Journal of Fluid Mechanics* **891** (2020). 144

- [161] G. LE DOUDIC, S. PERRARD & C.-T. PHAM; «Surface waves along liquid cylinders. Part 2. Varicose, sinuous, sloshing and nonlinear waves»; *Journal of Fluid Mechanics* **923** (2021). [144](#)
- [162] S. PERRARD, Y. COUDER, E. FORT & L. LIMAT; «Leidenfrost levitated liquid tori»; *EPL (Europhysics Letters)* **100**, p. 54 006 (2012). [144](#)

