

Table des matières

Introduction	5
I Caléfaction magnétique	11
1 L'oxygène caléfié	13
1.1 Généralités sur la caléfaction	14
1.1.1 L'effet Leidenfrost	14
1.1.2 Mobilité des gouttes en caléfaction	15
1.1.3 Formes de gouttes	17
1.2 L'oxygène : un liquide paramagnétique	20
1.2.1 Un peu d'histoire	20
1.2.2 Origine du magnétisme de l'oxygène	22
1.2.3 Production d'oxygène liquide	23
1.2.4 Une première expérience	24
1.3 Forme de gouttes en présence de champ	25
1.3.1 Champ magnétique et propriétés du liquide	25
1.3.2 Force et énergie magnétique	26
1.3.3 Formes de gouttes dans un gradient de champ	29
1.4 Conclusion	30
2 Mouvement d'une goutte d'oxygène dans un champ magnétique	33
2.1 Introduction	34
2.2 Expériences	35
2.3 Mouvement à force centrale	38
2.3.1 Énergie potentielle magnétique	38
2.3.2 Équations du mouvement	40
2.4 Interprétation des résultats	41
2.4.1 Péricentre de la trajectoire	41
2.4.2 Angle de déflexion	43
2.4.3 Capture de gouttes sans dissipation d'énergie	45

2.5	Discussion sur la forme du potentiel	48
2.6	Fronde magnétique	50
2.6.1	Expérience avec un aimant mobile	50
2.6.2	Vitesse de sortie pour un choc frontal	52
2.6.3	Vitesse de sortie pour un choc latéral	55
2.7	Conclusion	57
3	Mécanismes d'échange d'énergie	59
3.1	Introduction	59
3.2	Expériences	60
3.2.1	Expériences préliminaires	60
3.2.2	Expériences avec un barreau aimanté	61
3.3	Vitesse critique de capture	64
3.3.1	Perte de vitesse en l'absence de friction	65
3.3.2	Variation de la vitesse critique avec la distance à l'aimant	68
3.3.3	Déformation de la goutte	70
3.4	Dissipation d'énergie dans le film de vapeur	71
3.4.1	Épaisseur du film de vapeur	72
3.4.2	Friction dans le film de vapeur	74
3.5	Expériences préliminaires avec un solide en caléfaction	75
3.6	Conclusion	77
Transition		79
II	Propulsion dans un tube	81
4	Détergence	83
4.1	Généralités sur les tensioactifs	83
4.1.1	Définition	83
4.1.2	Effet sur la tension de surface	84
4.1.3	Utilisations des tensioactifs	88
4.1.4	Conséquences sur l'hydrodynamique	90
4.1.5	Propulsion au savon	91
4.2	Détergence dans un tube	92
4.2.1	Expériences	93
4.2.2	Force de propulsion	95
4.2.3	Vitesse de la goutte dans le cas non-mouillant	96
4.3	Conclusion	99

5	Dynamique à temps long	101
5.1	Observations	101
5.2	Dynamique diffusive	104
5.2.1	Tension de surface dynamique en l'absence d'écoulements	104
5.2.2	Situation à l'arrière de la goutte	105
5.2.3	Bilan de quantité de tensioactifs	107
5.2.4	Différence de tension de surface dynamique	109
5.3	Profil d'écoulement à l'arrière de la goutte	112
5.3.1	Lignes de courant	112
5.3.2	Effet des tensioactifs	114
5.3.3	Mécanismes possibles pour l'intermittence	114
5.4	Conclusion	117
6	Extraction capillaire	119
6.1	Introduction	119
6.2	Force d'extraction	121
6.2.1	Expériences	121
6.2.2	Origine géométrique	122
6.3	Dynamique	125
6.4	Bulles d'air	129
6.4.1	Extraction de bulles	129
6.4.2	Effets de la gravité	131
6.5	Conclusion	132
Conclusion		135
Annexes		137
A	Spécifications des aimants utilisés dans la première partie	139
B	Calcul du profil de vitesse dans une goutte visqueuse propulsée par un gradient de tension de surface	141
C	Revue de dynamiques oscillantes en présence de tensioactifs	145
D	Rebond de gouttes sur de la carboglace	151

Merci !

Ces trois années de thèse ont été très enrichissantes et m'ont beaucoup apporté, en très grande partie grâce aux personnes que j'ai pu rencontrer et que j'aimerais remercier ici.

J'aimerais tout d'abord remercier les membres de mon jury, en commençant par Isabelle Cantat et Lydéric Bocquet pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté. Merci également à Frieder Mugele pour avoir bien voulu assister à la soutenance à distance et pour ses remarques très justes. Je tiens à adresser un remerciement tout particulier à Yves Couder qui, suite à un concours de circonstances improbable faisant entre autre intervenir un camion de paille en feu n'a pas pu être présent le jour de ma soutenance, mais qui a généreusement accepté de me rencontrer par la suite, ce qui m'a finalement permis de lui présenter mes travaux de manière plus personnelle et plus approfondie.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à David Quéré et Christophe Clanet, auprès de qui j'ai appris bien plus que le métier de physicien. David, ta façon admirablement simple et élégante d'aborder des problèmes complexes m'a beaucoup marquée et j'espère pouvoir continuer à faire de la physique en suivant ton exemple. J'ai eu le privilège à tes côtés de travailler dans une atmosphère unique, où l'on discute autant de science que de littérature, d'art contemporain, de cinéma ou encore de pâtisserie. J'ai toujours eu autant de plaisir à venir parler avec toi des derniers rebondissements de mes expériences que de ceux des vies mouvementées de Lucien, Eugène ou Albert (Jeanjean). Merci pour ton optimisme inépuisable, ton humour et tes histoires *absolument remarquables*. Christophe, tu m'as appris comment *tordre le cou* aux problèmes physiques, en allant droit au but. On dirait qu'aucune question ne résiste à ta détermination (je crois que l'exemple récent des gouttes annulaires détient le record du problème le plus rapidement résolu). Ta capacité à te passionner pour des sujets allant du cerf-volant à l'art pariétal m'a montré l'étendue des questions qu'un physicien peut se poser. Merci pour ta présence, ton enthousiasme et ta joie de vivre.

Un grand merci à toutes les quérettes avec qui j'ai eu le plaisir de partager quotidiennement les locaux de la rue Vauquelin ainsi que ceux du Ladhyx que nous

avons investis durant ma thèse. Je garderai toujours en mémoire cet endroit magique qu'est la soute et les rencontres extraordinaires que j'y ai fait. Merci d'abord à ceux qui m'y ont accueilli : Marie Le Merrer, pleine d'énergie et toujours prête à donner un coup de main, Jacopo Seiwert, d'une aide précieuse même s'il fait semblant de ne pas aimer les gens, Guillaume Lagubeau pour ses nombreuses idées, et bien sûr Anne Le Goff pour sa curiosité contagieuse et sa capacité à s'émerveiller devant une goutte, pour ces vendredis soirs où nous ne voulions plus quitter la soute et pour la joie qu'elle a apporté dans ma vie.

L'ambiance de l'équipe aurait certainement été plus monotone sans l'imprévisibilité et la drôlerie d'Alexandre Ponomarenko, mon cher co-thésard. Merci pour les concerts de l'amicale de l'ESPCI et pour tes histoires sans chute. Merci également à toutes les nouvelles recrues qui sont arrivées dans l'équipe après moi : Adrien Benu-siglio pour sa verve, Guillaume Dupeux le grand maître coincheur, Baptiste Darbois Texier pour sa bonne humeur permanente, Pierre-Brice Bintein et ses gouttes funambules qui me tiennent à cœur, Caroline Cohen qui a déjà l'étoffe d'une reine des quérettes et Pascal Raux, qui sait très bien vulgariser tout en restant courtois. Enfin, merci à Raphaële Thévenin et Dan Soto qui nous ont rejoint récemment, et bon courage pour vos thèses ! J'espère que vous tous saurez faire perdurer encore longtemps l'esprit de la soute et le transmettre au prochaines générations de thésards.

Je remercie également les stagiaires, post-docs et visiteurs avec qui j'ai interagi de près ou de loin, Joaquim Li, David Gonzalez-Rodriguez, Pauline Vandoolaeghe, Emmanuelne Martinot, Laust Tophøj, Maria Yokota, Tsutomu Furuta, Victor Chaulot, Piotr Tourkine...

Je tiens à remercier mes ancêtres de thèse, dont la sagesse et les connaissances expérimentales m'ont été d'une grande aide à plusieurs reprises. Merci à José Bico, Étienne Reyssat, Mathilde Reyssat, Anne-Laure Biance, et une mention spéciale pour Élise Lorenceau, que j'ai hâte d'aller retrouver pour monter de nouvelles manips !

Naturellement, je remercie l'ensemble des membres du laboratoire PMMH, où j'ai d'abord été accueilli en tant que stagiaire puis thésard. La bonne ambiance qui y règne est une raison suffisante pour avoir envie de se lever le matin. Merci à José Eduardo Weisfreid, directeur de ce laboratoire pendant les trois ans que j'y ai passé et qui a grandement contribué à cette atmosphère sympathique. Merci à Frédérique Auger et Amina Miallet pour leur bonne humeur et leur efficacité. Merci à tous ceux avec qui j'ai pu discuter de science ou d'autre chose, autour d'un café ou d'un tableau (ou les deux) : Avin Babataheri, Naïs Coq, Hélène Berthet, Nawal Quennouz, Catherine Marais, Olivia du Roure, Laurent Quartier, Julien Heuvingh, Denis Bartolo, Thierry Darnige, Étienne Guyon, Benoît Roman. Une mention spéciale à Philippe Claudin, président du club cuisine, formidable rendez-vous hebdomadaire

du laboratoire qui m'a permis de discuter et de tisser des liens avec des personnes que je n'aurais fait que croiser autrement, et tout cela autour de mets délicieux. Enfin, merci à Anne Devulder et Guillaume Clermont pour m'avoir accueilli à l'atelier et m'avoir initié au tournage et au fraisage.

De même, je remercie l'ensemble des membres du Ladhyx où nous avons été accueilli dans des bâtiments tout neufs au milieu de ma thèse. Cela fut très enrichissant pour moi, me permettant de m'ouvrir à une culture scientifique différente de celle du PMMH. Merci aux directeurs Patrick Huerre puis Jean-Marc Chomaz. Merci à Thérèse Lescuyer, Sandrine Laguerre, Alexandre Rosinski et Antoine Garcia, sans qui le laboratoire ne pourrait rien faire. Les discussions avec Charles Baroud, Catherine Frot, Pascal Hémon, Rémi Dangla, et Jon Soundar m'ont également beaucoup apporté.

Enfin, mes derniers remerciements vont à mes proches, mes parents, mon frère, ma famille et mes amis, qui m'ont toujours encouragé et soutenu pendant ces trois années.

Rapport: Grégoire

Introduction

« LIQUIDE est par définition ce qui préfère obéir à la pesanteur, plutôt que maintenir sa forme, ce qui refuse toute forme pour obéir à sa pesanteur » – Francis Ponge [1].

Cette constatation paraît facile à vérifier expérimentalement : en inclinant légèrement une bouteille d'eau, le liquide accepte volontiers de couler et de changer de forme pour prendre celle du verre dans lequel il tombe (fig. 1a). L'eau a cédé à la pesanteur. Poussons l'expérience un peu plus loin et vidons le verre. De la même façon, le liquide coule aisément à la moindre pente et sort du verre. Cependant, lorsque l'on repose le verre, on remarque qu'une petite fraction du liquide a résisté à l'écoulement et est restée sur la paroi (fig. 1b). Le liquide restant se comporte de façon tout à fait différente et refuse à présent de prendre la forme que lui impose son récipient. Il n'est plus une masse amorphe stagnant au fond du verre mais est

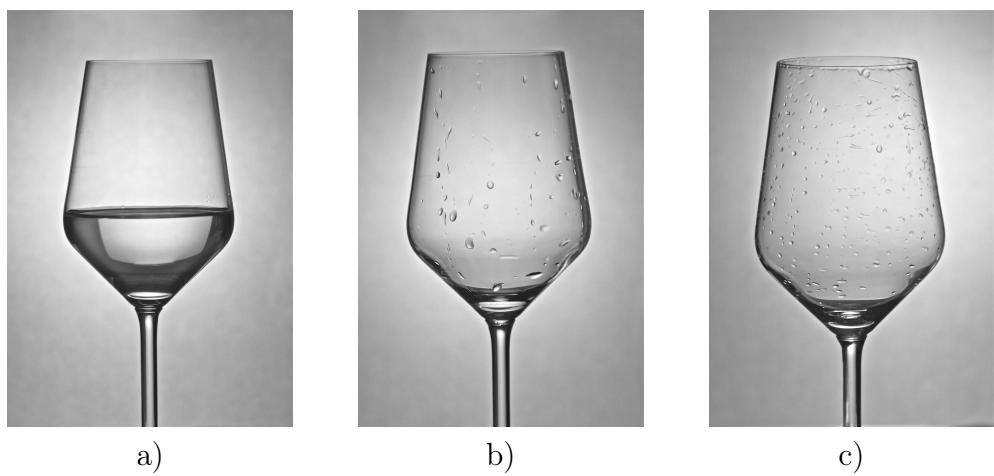


FIGURE 1 – a) Un verre rempli d'eau : le liquide reste au fond du verre et adopte sa forme sous l'effet de la gravité. b) Le même verre une fois vidé. L'eau restante ne coule pas jusqu'au fond mais reste accrochée à la paroi sous forme de gouttelettes. c) Le même verre après l'avoir vigoureusement secoué. Une partie du liquide a disparu mais il reste toujours des gouttes, plus petites qu'auparavant.

fragmenté en gouttelettes arrondies qui s'accrochent sur la paroi et tiennent sur cette surface verticale en dépit de leur poids. Contrastant avec la proposition de Ponge, le liquide préfère maintenir sa forme (la goutte) que d'obéir à la pesanteur lorsqu'il est en quantité suffisamment faible.

Cette expérience illustre un aspect fondamental du liquide qui est sa capacité à mouiller un solide : une fois mis en contact avec une surface qu'il mouille, le liquide laisse une trace qu'il est difficile d'enlever. Faisons une troisième expérience, qui consiste à secouer fortement le verre pour tenter de décrocher les gouttes restantes (fig. 1c). Une petite quantité de liquide est ainsi extraite mais une fraction d'irréductibles gouttelettes résiste encore et toujours à la pesanteur. On remarque qu'elles sont plus petites que les précédentes. On voit donc que plus les gouttes sont petites, plus elles adhèrent fortement au solide.

À petite échelle (millimétrique au moins), la pesanteur ne suffit pas à décrire le liquide. Les interactions attractives entre les molécules du liquide et celles de la surface solide, ainsi que les interactions des molécules du liquide entre elles, qui étaient négligeables à grande échelle, deviennent ici prépondérantes et dictent le comportement du liquide. Laplace fut l'un des premiers à prendre en compte ces interactions à courte portée pour décrire les liquides à ces échelles [2]. Une des conséquences les plus notables de ces forces est de donner au liquide une forme qui lui est propre : la goutte. Pour être plus précis, cette forme est propre à un couple solide/liquide. En effet, une goutte d'eau ne s'étalera pas de la même manière sur du verre ou sur une nappe cirée. Pareillement, une goutte d'huile sur du verre s'étalera bien plus facilement qu'une goutte d'eau. On peut distinguer trois cas :

- Le mouillage total : Les interactions entre le liquide et le solide sont très fortes, plus fortes que les interactions des molécules de liquide entre elles. Le liquide s'étale alors totalement et forme un film mince sur la surface solide (fig. 2a).
- Le mouillage partiel : Les interactions liquide/solide et liquide/liquide sont du même ordre de grandeur et le liquide s'étale partiellement. Cette situation est caractérisée par un angle de contact θ représenté sur la figure 2b, dont la valeur résulte du rapport des deux forces (dans le cas où la surface est lisse). L'équation correspondante est connue sous le nom de loi de Young-Dupré [3].

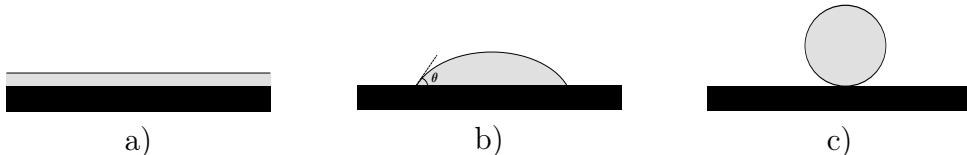


FIGURE 2 – a) Un liquide en situation de mouillage total. b) Une goutte posée sur un solide qu'elle mouille partiellement, en formant un angle de contact θ . c) Goutte en mouillage nul.

- Le mouillage nul : sous certaines conditions, l'angle de contact peut atteindre des valeurs proches de 180° , le liquide ne s'étale pas sur le substrat. Cette situation dite de non-mouillage est celle qui va nous intéresser tout au long de cette thèse.

Comprendre et contrôler comment un liquide va mouiller un solide est un enjeu majeur dans de nombreux domaines de l'industrie. Dans certains cas, on voudra que le liquide s'étale parfaitement et ne démouille pas (peinture, imprimantes à jet d'encre, traitement anti-buée, tartines, etc.), et dans d'autres on voudra au contraire obtenir des angles de contact les plus élevés possibles (hydrofugation des bétons, verres, textiles, etc.).

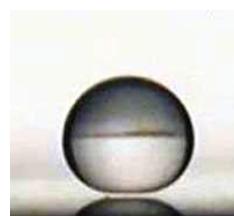
L'un des exemples de non-mouillage le plus célèbre dans la nature est celui d'une goutte d'eau sur une feuille de lotus (fig. 3).



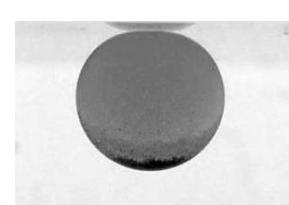
FIGURE 3 – Une goutte d'eau posée sur une feuille de Lotus forme un angle de contact proche de 180° . Photo : M. Reyssat et S. Saint-Jean.

Comme on le voit, l'eau est très réticente à s'étaler sur cette surface. C'est un effet combiné de l'hydrophobie naturelle de la feuille de lotus (recouverte d'une cire n'interagissant que faiblement avec l'eau) et d'une rugosité à l'échelle du micron qui confère à cette plante ses propriétés superhydrophobes. L'angle de contact mesuré sur de telles surfaces (naturelles ou artificielles) varie entre 160 et 175° [4, 5].

Cet angle peut atteindre 180° dans certains cas où le non-mouillage n'est plus statique mais résulte d'un phénomène dynamique. L'effet Leidenfrost (aussi appelé



a)



b)

FIGURE 4 – a) Goutte d'eau de 1.5 mm de diamètre en caléfaction sur une plaque chaude. Cliché tiré de [6]. b) Goutte d'huile silicone (colorée en noir) de 2 mm de rayon dans un bain d'eau (de densité légèrement supérieure), au contact d'une lame de verre (située au-dessus de la goutte).

caléfaction) en est un exemple : une goutte posée sur un support très chaud s'évapore rapidement et forme un film de vapeur sur lequel elle lévite (fig. 4a) [7, 8, 9, 10]. Il n'y a donc plus aucun contact entre la goutte et son support. Le film est alimenté en permanence par l'évaporation et la lévitation dure jusqu'à ce que la goutte se soit entièrement évaporée.

Une situation de non-mouillage dynamique peut également être observée si l'on tente de mettre une goutte en contact avec un solide dans un milieu visqueux : par exemple une goutte d'huile dans un bain d'eau (fig. 4b). Pour pouvoir s'étaler sur le solide, l'huile doit d'abord chasser le film d'eau qui s'intercale entre elle et la surface. Or ce film est d'autant plus difficile à chasser qu'il est mince et visqueux [11, 12]. Le temps nécessaire à l'évacuation du film d'eau peut devenir très long (de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes), surtout si la surface solide est préalablement traitée pour être hydrophile.

Il existe de nombreuses autres façons d'entretenir le non-mouillage de façon dynamique, par exemple en faisant vibrer la surface d'un bain liquide sur lequel on dépose une goutte [13]. La goutte rebondit sur un film d'air toujours renouvelé et ne coalesce pas avec le bain. On peut aussi imposer un gradient de température à la surface d'une goutte en la posant sur une plaque froide et en la chauffant par le haut à l'aide d'un laser [14]. La différence de température induit un écoulement Marangoni dans la goutte et dans l'air autour d'elle qui entretient le film d'air et empêche le contact avec le solide.

Dans toutes ces situations de non-mouillage, la dynamique des gouttes est très différente de celle des gouttes mouillantes. La surface de contact avec le support étant très faible ou parfois nulle, les forces d'adhésion et de friction sont minimes [15, 16, 17] et la moindre force permet de mettre une goutte non-mouillante en mouvement. La force la plus naturelle est la gravité : posée sur un plan incliné de quelques degrés par rapport à l'horizontale, une goutte millimétrique atteint une vitesse terminale $V \sim 1 \text{ m/s}$ [17]. On peut quantifier cette grande propension au mouvement par la mobilité du liquide, rapport de la vitesse sur la force : $\mu = V/F$. Pour une goutte millimétrique posée sur un plan incliné d'un angle $\alpha = 10^\circ$, la gravité s'écrit $F = mg \sin \alpha \sim 10 \mu\text{N}$, ce qui donne une mobilité $\mu \sim 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$. En comparaison, une goutte mouillante glissant sur une vitre verticale à une vitesse $V \sim 1 \text{ cm/s}$ a une mobilité $\mu \sim 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$, mille fois plus faible que pour une goutte non-mouillante.

Dans cette thèse, nous étudions la mobilité et la dynamique de gouttes non-mouillantes dans des situations où la gravité n'intervient pas, mais où d'autres forces, moins communes, sont à l'œuvre. La première partie porte sur l'étude de gouttes d'oxygène liquide qui, en plus d'être en caléfaction sur un support à température ambiante, ont la particularité d'être susceptibles à la présence d'un champ magnétique. Ces gouttes très mobiles peuvent donc être pilotées à l'aide d'aimants.

Nous présentons cet inhabituel liquide au chapitre 1 et nous caractérisons la force magnétique et son effet sur la forme des gouttes. Dans le chapitre 2, nous discutons comment un champ magnétique localisé peut influer sur la trajectoire d'une goutte d'oxygène se déplaçant sur une surface horizontale. Ce liquide peut ainsi être dévié accéléré, ralenti ou même capturé. Au chapitre 3, nous étudions les mécanismes d'échange d'énergie permettant à la goutte au voisinage d'un aimant de ralentir significativement malgré une très faible friction.

Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à un système composé d'un tube immergé dans un bain d'eau et dans lequel se trouve une goutte d'huile en situation de non-mouillage. Du fait de sa très grande mobilité, une telle goutte peut être propulsée par la présence d'un gradient de concentration en tensioactifs, réalisant ainsi une situation modèle de détergence, que nous étudions au chapitre 4. Dans le chapitre 5, nous nous intéressons à la dynamique de l'index d'huile sur des échelles de temps de l'ordre de quelques minutes, où nous observons deux dynamiques très différentes : soit un mouvement à vitesse constante, soit un déplacement par bonds rapides suivis de temps d'arrêt de l'ordre de la minute. Dans les deux cas, la goutte d'huile est amenée jusqu'au bout du tube, d'où elle peut s'échapper : nous étudions au chapitre 6 la sortie de la goutte, dont nous précisons la dynamique.

Première partie

Caléfaction magnétique

Chapitre 1

L'oxygène caléfié

... Elle se volatilisait en quelque sorte avant que je ne prisse contact avec elle, comme un corps incandescent qu'on approche d'un objet mouillé ne touche pas son humidité parce qu'il se fait toujours précéder d'une zone d'évaporation.

Du côté de chez Swann
MARCEL PROUST

Sommaire

1.1	Généralités sur la caléfaction	14
1.1.1	L'effet Leidenfrost	14
1.1.2	Mobilité des gouttes en caléfaction	15
1.1.3	Formes de gouttes	17
1.2	L'oxygène : un liquide paramagnétique	20
1.2.1	Un peu d'histoire	20
1.2.2	Origine du magnétisme de l'oxygène	22
1.2.3	Production d'oxygène liquide	23
1.2.4	Une première expérience	24
1.3	Forme de gouttes en présence de champ	25
1.3.1	Champ magnétique et propriétés du liquide	25
1.3.2	Force et énergie magnétique	26
1.3.3	Formes de gouttes dans un gradient de champ	29
1.4	Conclusion	30

Ce travail a été réalisé avec Baptiste Darbois Texier.

1.1 Généralités sur la caléfaction

1.1.1 L'effet Leidenfrost

Lorsqu'une goutte est posée sur une plaque dont la température est très élevée par rapport à la température d'ébullition du liquide (par exemple de l'eau sur une plaque à 400 °C), on observe un phénomène assez inattendu : au lieu de bouillir violemment et de se vaporiser, la goutte reste étonnamment calme, prend une forme très arrondie et devient ultra-mobile. La goutte peut rester ainsi pendant un temps de l'ordre de la minute. Cet effet est appelé caléfaction ou encore effet Leidenfrost¹ [7, 8].

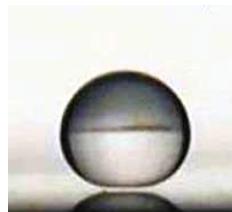


FIGURE 1.1 – Goutte d'eau de 1.5 mm de diamètre en caléfaction sur une plaque chaude. Cliché tiré de [6]

Ces différentes observations sont la conséquence de la formation d'un film de vapeur entre la goutte et le solide que l'on peut distinguer sur la figure 1.1, grâce à un éclairage par l'arrière. Au dessus d'une température critique appelée température de Leidenfrost (généralement supérieure à la température d'ébullition de 50%), la goutte n'est plus en contact avec le solide mais est soutenue par un film de sa propre vapeur. Ce film a une épaisseur de l'ordre de 100 microns et a pour conséquence première d'isoler thermiquement la goutte de son support, ce qui explique pourquoi elle ne disparaît pas en une fraction de seconde. En effet, la phase vapeur d'une espèce chimique a, d'une manière générale, une conductivité thermique inférieure typiquement d'un ordre de grandeur à celle de la phase liquide (pour l'eau liquide la conductivité thermique est de $6.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, et de $0.25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour la vapeur). Par ailleurs, l'absence de contact avec le solide, autrement dit de sites de nucléation de bulles de vapeur, empêche l'ébullition du liquide. La perte de masse de la goutte ne se fait donc que par évaporation, ce qui explique son aspect lisse. On peut ainsi mettre toutes sortes de liquides en caléfaction, pourvu que le solide soit à la bonne température. Pour des liquides cryogéniques – gazeux à température ambiante et possédant une température d'ébullition très basse – tels que l'azote

1. du nom du médecin allemand qui fut l'un des premiers à décrire ce phénomène au XVIII^e siècle

($T_{eb} = -196^{\circ}\text{C}$) ou l'oxygène liquide ($T_{eb} = -183^{\circ}\text{C}$), on observe l'effet Leidenfrost sur des surfaces à température ambiante.

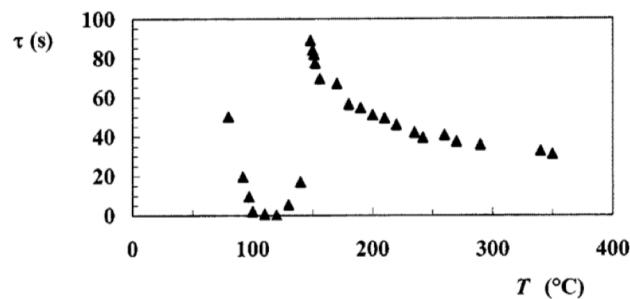


FIGURE 1.2 – Durée de vie τ d'une goutte d'eau de rayon 1 mm, en fonction de la température T du substrat. Courbe tirée de [10].

Le temps nécessaire à l'évaporation totale d'une goutte de volume donné en fonction de la température du substrat passe par un maximum, qui est de l'ordre de la minute comme on peut le voir sur la figure 1.2, et qui définit la température de Leidenfrost (proche de 150° pour l'eau). Connaître la température de Leidenfrost d'un liquide est d'une importance cruciale dans tous les procédés de transfert thermique ou de refroidissement, omniprésents dans l'industrie. Pour des températures inférieures à la température d'ébullition, le liquide est en contact direct avec le substrat et le transfert de chaleur est dominé par la convection. En augmentant la température, le liquide entre en ébullition : comme dans une casserole sur le feu, on observe à la surface du solide la formation de bulles de vapeur qui grandissent, finissent par se détacher et agitent grandement le liquide. Le transfert thermique est alors bien plus efficace – c'est le mode de transfert utilisé en particulier dans les centrales électriques thermiques. Cependant, pour des températures trop élevées (au dessus de la température de Leidenfrost), les bulles se connectent avant de s'être détachées et le solide se retrouve complètement recouvert de vapeur : c'est ce que l'on appelle la crise d'ébullition [18]. Cela a des conséquences dramatiques sur le transfert de chaleur, qui ne peut plus être assuré de manière efficace à travers la vapeur.

1.1.2 Mobilité des gouttes en caléfaction

Une autre conséquence de la présence de ce film qui va nous intéresser est l'extrême mobilité des gouttes en caléfaction, qui sont littéralement sur coussin de vapeur. De très faibles forces suffisent à les mettre en mouvement, la friction sur de tels objets étant quasi-nulle : lorsqu'on les fait glisser sur une surface plane, la décelération mesurée est très faible.

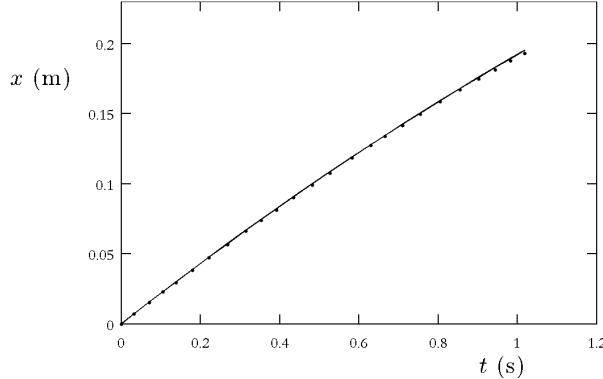


FIGURE 1.3 – Position d'une goutte en caléfaction ($R = 1.5$ mm) sur une surface plane en fonction du temps. La ligne représente un ajustement parabolique d'équation $x = -\Gamma t^2/2 + vt$, avec $v = 22$ cm/s et $\Gamma = 6$ cm/s², duquel on déduit une force de friction de l'ordre de 1 µN. Courbe tirée de [19].

L'étude de la friction sur de telles gouttes a été faite dans la thèse de Marie de Merrer [19]. Nous reprenons ici quelques uns de ses résultats. La figure 1.3 (tirée de [19]) représente la position d'une goutte en caléfaction lancée à $v = 22$ cm/s sur une surface plane. On mesure une décélération de $\Gamma = 6$ cm/s², ce qui correspond à une force de friction de l'ordre de 1 µN soit un centième du poids de la goutte (de l'ordre de 100 µN). Cette friction peut provenir des frottements de l'air ou bien du cisaillement du film de vapeur.

Pour une goutte de rayon R millimétrique se déplaçant dans l'air à $V \approx 10 - 100$ cm/s, le nombre de Reynolds $Re = \rho_{air}VR/\eta_{air}$ est typiquement compris entre 10 et 100 (avec $\rho_{air} = 1$ kg/m³ et $\eta_{air} = 10^{-5}$ Pa·s). Dans ce régime, la traînée dans l'air est décrite par une friction dans une couche limite visqueuse $F_{air} \sim C_D \eta_{air}(V/\delta)R^2$ où $\delta \sim \sqrt{\eta_{air}R/\rho_{air}V}$ est l'épaisseur de la couche limite, de l'ordre de 0.1 mm et C_D un coefficient, de l'ordre de 10 pour une sphère [20]. Cette traînée peut s'écrire :

$$F_{air} \sim C_D (\eta_{air} \rho_{air} V^3 R^3)^{1/2} \quad (1.1)$$

Cette force varie entre 10^{-8} et 10^{-6} N selon la vitesse V . D'autre part, lors de son mouvement, la goutte cisaille le film de vapeur sur lequel elle lévite. Si η_v est la viscosité dynamique de la vapeur et e l'épaisseur du film (de l'ordre de 100 µm), la force de friction pour une goutte millimétrique est de l'ordre de :

$$\eta_v \frac{V}{e} R^2 \quad (1.2)$$

qui varie entre 10^{-7} et 10^{-8} N pour des vitesses comprises entre 10 et 100 cm/s. Ces deux modes de friction sont donc comparables en force et contribuent tous les deux à la friction sur une goutte millimétrique.

Pour fixer les idées, la goutte freine sur un temps caractéristique $\tau \sim v/\Gamma \sim 4$ s, ce qui signifie que la goutte décélère significativement sur une longueur $v\tau \sim 80$ cm, de l'ordre du mètre, très grande devant sa propre taille.

1.1.3 Formes de gouttes

Parmi les nombreuses particularités des gouttes en caléfaction, leur forme est l'une des plus frappantes. Contrairement aux gouttes de pluie qui s'étalent et mouillent les surfaces qu'elles rencontrent, un liquide caléfié adopte des formes très arrondies comme le ferait l'eau sur une surface superhydrophobe. De ce point de vue, la caléfaction est une situation de non-mouillage idéale, où la goutte ne touche jamais son support.

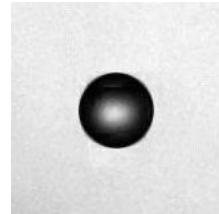


FIGURE 1.4 – Goutte d'eau de rayon 0.8 mm en chute libre à une vitesse de 1.3 m/s. La forme observée est très proche d'une sphère parfaite.

D'une manière générale, en l'absence de contact avec un solide, une goutte va tendre à minimiser sa surface en prenant une forme sphérique, sous l'action des forces de tension de surface². Une goutte de pluie en chute libre dans l'air prend ainsi une forme proche de la sphère parfaite, comme on peut le voir sur la figure 1.4.

Lorsque la goutte est au repos (en caléfaction ou bien posée sur substrat superhydrophobe) la forme n'est plus une sphère parfaite car elle résulte désormais d'une compétition entre gravité et tension de surface.

Si R est le rayon de la goutte, l'ordre de grandeur de l'énergie de surface est γR^2 où γ est la tension de surface du liquide. La valeur de γ est directement liée à l'intensité des interactions entre molécules (70 mN/m pour l'eau, 20 mN/m pour l'huile, 480 mN/m pour le mercure). À ceci s'oppose l'énergie potentielle de gravité, de l'ordre de $\rho g R^4$ (ou ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de la gravité) qui va avoir tendance à étaler la goutte. Ces deux énergies sont du même ordre pour $R \sim a = \sqrt{\gamma/\rho g}$. a est appelée longueur capillaire et ne dépend que des propriétés du liquide et de l'accélération. Elle est généralement de l'ordre du millimètre (2.5 mm pour l'eau, 1.1 mm pour l'oxygène liquide). Si $R \ll a$ (fig. 1.5a), la forme de la goutte sera quasiment une sphère et inversement si $R \gg a$ (fig. 1.5b), la forme sera celle d'une flaue.

2. Forces liées aux interactions attractives entre les molécules du liquide [21]

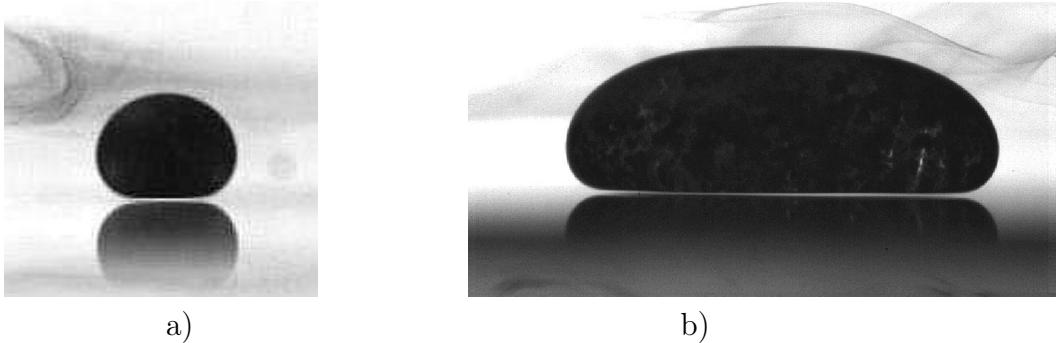


FIGURE 1.5 – Gouttes d’oxygène liquide posées sur un substrat à température ambiante. La longueur capillaire de l’oxygène liquide est $a = 1.1$ mm. a) Goutte de rayon $R = 0.8$ mm, inférieur à la longueur capillaire a . On observe une forme se rapprochant de la sphère, sauf à la base, qui est aplatie. b) Goutte de rayon $R = 3$ mm, bien plus grand que a : sa forme est dictée par la gravité, qui l’étale. La hauteur de cette flaute, aplatie par la présence d’un support, est ici de 2 mm.

Cette forme peut être décrite de manière plus quantitative en écrivant un équilibre des pressions dans la goutte. Pour cela, on considère la goutte comme un objet symétrique par rotation suivant l’axe vertical h et défini par la génératrice $r(h)$ donnant son rayon en fonction de la hauteur (figure 1.6). On nomme s l’abscisse curviligne le long de $r(h)$ et α l’angle entre la tangente à la génératrice et l’horizontale. La forme de la goutte est fixée par un équilibre entre pression hydrostatique et pression de Laplace.

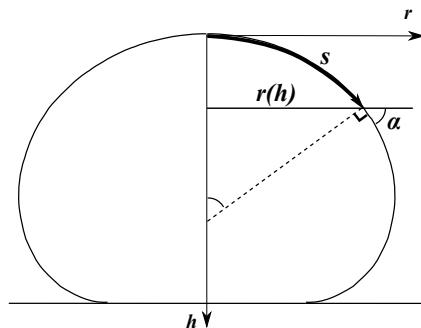


FIGURE 1.6 – Schéma d’une goutte posée en mouillage nul. On décrit la forme de cette goutte par la génératrice $r(h)$ donnant le rayon en fonction de l’altitude h . Le segment en pointillés représente le rayon de courbure de la surface dans le plan perpendiculaire à celui de la figure et contenant la normale à la surface.

On choisit d’orienter l’axe h vers le bas et de fixer son origine au sommet de la goutte. La pression hydrostatique dans la goutte à une altitude h s’écrit :

$$P(h) = P(0) + \rho gh \quad (1.3)$$

À cette pression s'oppose la pression de Laplace, proportionnelle à la courbure $\kappa(h)$ de la surface à l'altitude h :

$$P(h) = P_{atm} + \gamma\kappa(h) = P_{atm} + \gamma \left(\frac{d\alpha}{ds} + \frac{\sin \alpha}{r} \right) \quad (1.4)$$

La courbure est la somme de deux termes : le premier est la courbure dans le plan de la figure 1.6 et le deuxième dans le plan perpendiculaire à la figure contenant la normale à la surface (représenté en pointillés).

En $h = 0$, l'équilibre des pressions nous donne $P(0) = \gamma\kappa_o + P_{atm}$, où κ_o est la courbure à l'origine. Pour tout h , on a donc :

$$\gamma\kappa(h) = \rho gh + \gamma\kappa_o \quad (1.5)$$

que l'on peut mettre sous la forme suivante en faisant intervenir la longueur capillaire a :

$$\kappa(h) = \frac{h}{a^2} + \kappa_o \quad (1.6)$$

La courbure va ainsi croître linéairement avec la distance au sommet. Si la goutte est petite par rapport à a , la variation de courbure entre le haut et le bas de la goutte sera faible : on aura donc une forme de courbure constante $\kappa \simeq \kappa_o$, c'est-à-dire une sphère. Dans la limite inverse où la gravité domine ($h/a^2 \gg \kappa_o$), on s'attend à avoir une courbure très faible au sommet de la goutte et donc une forme plus proche de celle d'un cylindre. On peut trouver la hauteur H de ce cylindre dans la limite $H \ll R$. Le volume est $\Omega = \pi R^2 H$ et l'énergie totale est donc :

$$E = \rho g \Omega \frac{H}{2} + 2\gamma \frac{\Omega}{H} \quad (1.7)$$

La minimisation de cette énergie par rapport à H nous donne $H = 2a$. Dans la limite des grosses gouttes, la hauteur est donc directement proportionnelle à la longueur capillaire et ne dépend plus de R . On peut vérifier sur la figure 1.5b que l'épaisseur de la flaqué est de 2.2 mm, soit deux fois la longueur capillaire de l'oxygène liquide.

De l'équation (1.6), on peut tirer une équation différentielle pour α :

$$\frac{d\alpha}{ds} = \kappa_o + \frac{h}{a^2} - \frac{\sin \alpha}{r} \quad (1.8)$$

qui, combinée à $\frac{dr}{ds} = \cos \alpha$ et $\frac{dh}{ds} = \sin \alpha$, qui sont données par la géométrie de la figure 1.6, donne un système de trois équations différentielles non-linéaires que l'on peut résoudre numériquement.

Les résultats sont présentés sur la figure 1.7a, pour trois tailles de gouttes différentes, fixées par le choix du produit $a\kappa_o$, qui fixe le volume de la goutte. On peut

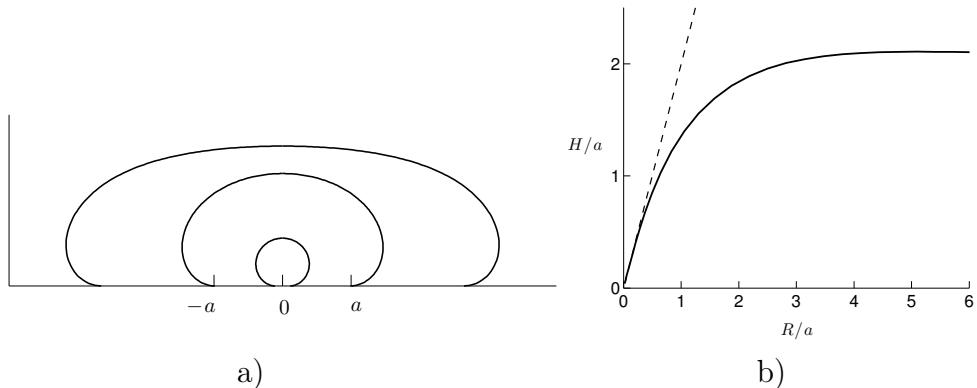


FIGURE 1.7 – a) Forme de goutte non-mouillante pour trois valeurs de $a\kappa_o$: de la plus petite à la plus grande, $a\kappa_o$ vaut 5, 1 et 0.2. b) Variation de la hauteur H des gouttes en fonction de leur rayon équatorial R . Les deux quantités sont adimensionnées par a . Pour $R \ll a$, on a des gouttes sphériques donc $H = 2R$ (ligne pointillée). Pour $R \gg a$, on retrouve bien que la hauteur sature à une valeur égale à $2a$.

extraire de ces formes la variation de la hauteur de la goutte H en fonction de son rayon équatorial R (figure 1.7b). Pour des gouttes de rayon inférieur à la longueur capillaire, la forme est sphérique si bien que la hauteur varie linéairement avec le rayon (la ligne pointillée représente $H = 2R$). Pour $R \gg a$, on retrouve bien une saturation à une valeur égale à $2a$.

1.2 L'oxygène : un liquide paramagnétique

Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à l'oxygène liquide. En dessous de -183°C et à pression atmosphérique, cet élément que nous connaissons bien sous sa forme gazeuse change de phase et devient un liquide transparent, dont la densité est proche de celle de l'eau ($\rho = 1140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) et dont la tension de surface γ vaut 13 mN/m , du même ordre de grandeur que d'autres liquides cryogéniques (l'azote à -196°C a une tension de surface $\gamma = 8.8 \text{ mN/m}$). Du fait de sa très basse température d'ébullition, l'oxygène liquide est en caléfaction sur n'importe quelle surface à température ambiante. Mais ce qui fait la particularité des gouttes d'oxygène par rapport aux autres liquides est leur sensibilité au champ magnétique. On peut ainsi utiliser des aimants pour manipuler ces gouttes et influer sur leur dynamique.

1.2.1 Un peu d'histoire

Sir James Dewar, un physicien et chimiste britannique de la fin du XIX^e siècle, pionnier de la recherche sur la liquéfaction des gaz et qui laissa son nom à un vase

conçu pour fournir une très bonne isolation thermique (l'ancêtre du Thermos), fut le premier à constater et à étudier les propriétés magnétiques de l'oxygène liquide. Dans une lettre de décembre 1891 adressée à Lord Kelvin, alors président de la Royal Society de Londres, Dewar relate ses observations.

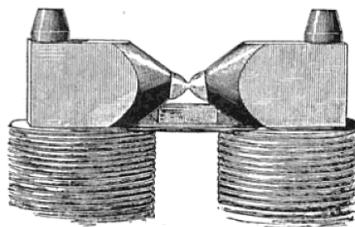
MAGNETIC PROPERTY OF LIQUID OXYGEN.

[*Proc. Roy. Soc. (1891) L. 247*]

Royal Institution,
10th December, 1891.

DEAR SIR WILLIAM THOMSON.—The following observation, which I have just made, may interest the members of the Royal Society, and if you think it of sufficient importance you may announce it at this day's meeting.

At 3 p.m. this afternoon I placed a quantity of liquid oxygen in the state of rapid ebullition in air (and therefore at a temperature of $-181^{\circ}\text{C}.$) between the poles of the historic Faraday magnet, in a cup-shaped piece of rock salt (which I have found is not moistened by liquid oxygen, and therefore keeps it in the spheroidal state), and to my surprise I have witnessed the liquid oxygen, as soon as the magnet was stimulated, suddenly leap up to the poles and remain there permanently attached until it evaporated. To see liquid oxygen suddenly attracted by the magnet is a very beautiful confirmation of our knowledge of the properties of gaseous oxygen.—Yours faithfully, JAMES DEWAR.



Magnetic Attraction of Liquid Oxygen.

FIGURE 1.8 – Lettre de James Dewar adressée à la Royal Society de Londres relatant la première observation de l'effet d'un champ magnétique sur l'oxygène liquide. Comme le montre la gravure, l'oxygène est très fortement attiré par les pôles de l'électroaimant et y reste piégé jusqu'à évaporation totale. Tiré de [22]

En plaçant de l'oxygène sous l'entrefer d'un électroaimant et en mettant ce dernier en marche, Dewar observe que le liquide bondit littéralement et vient se placer entre les pôles en formant un pont liquide, comme on le voit sur la figure 1.8. La forme symétrique du liquide suggère que la gravité n'agit plus que très peu sur lui.

Comme le mentionne Dewar dans sa lettre, les propriétés paramagnétiques de l'oxygène gazeux étaient déjà connues depuis les travaux d'Edmond Becquerel³ sur l'action du magnétisme sur les corps en 1849 [23]. Mais à cette époque, personne n'avait encore réussi à liquéfier l'oxygène. Ce mérite revient aux physiciens Raoul Pictet (suisse) et Louis-Paul Cailletet (français) qui, au même moment, mais de manière indépendante et par des procédés différents, furent les premiers en 1877 à liquéfier de petites quantités d'oxygène [24, 25]. Ils furent suivis de près par Wroblewski et Olszewski en Pologne [26]. Par la suite, les travaux de William Hampson, Carl von Linde et James Dewar permirent la mise au point de machines pouvant produire l'oxygène liquide en grande quantité ainsi que des récipients permettant son stockage à long terme [27]. Au début du XX^e siècle, la Grande-Bretagne produisait 120 tonnes d'oxygène liquide par jour, dont la moitié était utilisée pour la découpe et la soudure de métaux [22].

3. Le père d'Henri Becquerel, qui découvrit la radioactivité naturelle.

1.2.2 Origine du magnétisme de l'oxygène

Il faut attendre 1925 et Robert Mulliken⁴ pour expliquer les propriétés magnétiques de l'oxygène en utilisant la théorie des orbitales moléculaires [28]. Sans entrer dans les détails de cette théorie, nous voulons néanmoins en présenter le résultat principal concernant l'oxygène.

L'oxygène, qu'il soit sous forme gazeuse ou liquide, minimise son énergie en formant des molécules de dioxygène (O_2), c'est-à-dire en combinant les électrons de valence de chaque atome pour créer des liaisons covalentes. Chaque électron étant porteur d'un moment magnétique (spin), la façon dont ils vont se combiner va déterminer les propriétés magnétiques de la molécule. L'atome d'oxygène a six électrons de valence : quatre d'entre eux sont déjà appariés et deux sont célibataires. On pourrait donc supposer que dans la molécule de dioxygène, chacun des électrons célibataires s'apparie, créant ainsi une double liaison entre les atomes.

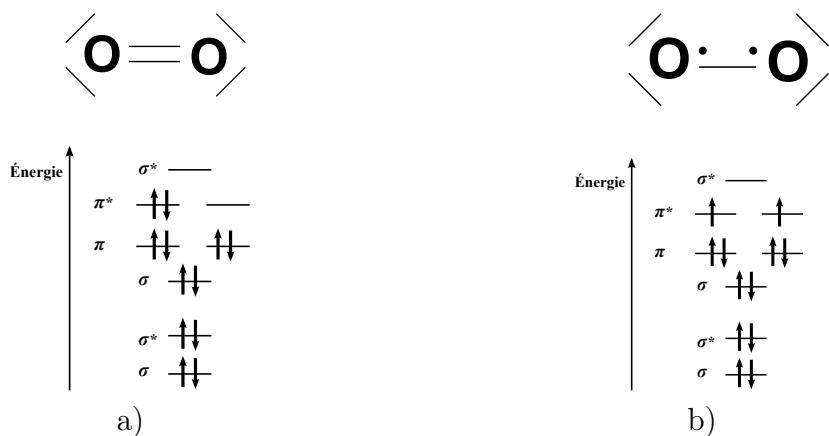


FIGURE 1.9 – Représentation de la molécule de dioxygène : par une structure de Lewis (en haut) et par les niveaux d'énergie de la molécule donnés par la théorie des orbitales moléculaires (en bas). a) Molécule où tous les électrons sont appariés et où les atomes sont reliés par une double liaison covalente. Cette configuration électronique ne prédit pas les propriétés magnétiques du dioxygène. b) Structure électronique minimisant l'énergie du dioxygène. Il reste deux électrons non-appariés qui engendrent un moment magnétique non-nul.

La figure 1.9a représente la structure de Lewis d'une telle molécule où les paires d'électrons sont représentées par des traits. En dessous se trouve le diagramme des niveaux d'énergie du dioxygène donnés par la théorie des orbitales moléculaires, où chaque électron est représenté par une flèche symbolisant la direction de son spin. Chaque paire étant composée de deux électrons de spins opposés, le moment magnétique total de cette molécule est donc nul. Cette approche très simple de la molécule ne suffit donc pas à expliquer les propriétés magnétiques du dioxygène.

4. Prix Nobel de chimie en 1966 pour ses travaux sur la théorie des orbitales moléculaires.

La théorie des orbitales moléculaires permet de montrer que cette structure ne minimise pas l'énergie de la molécule. En effet, la règle de Hund spécifie qu'une structure électronique minimise son énergie en maximisant son spin total. La figure 1.9b représente la configuration électronique de plus basse énergie. Dans ce diagramme, 10 des électrons de valence sont appariés, mais les deux derniers restent célibataires et orientés dans le même sens pour maximiser le spin total. Cette configuration a donc un moment magnétique non-nul et rend compte du paramagnétisme du dioxygène. On peut ainsi se représenter la molécule de dioxygène avec une liaison simple et deux électrons célibataires (figure 1.9).

1.2.3 Production d'oxygène liquide

Pour nos expériences, nous avons utilisé un système très simple permettant de produire de l'oxygène liquide par distillation de l'air, inspiré d'une expérience vue au Palais de la Découverte. Cette méthode est très facile à réaliser et peut facilement être reproduite avec du matériel simple. Elle nécessite de l'azote liquide qui, contrairement à l'oxygène liquide, est disponible dans la plupart des laboratoires où il est utilisé comme réfrigérant dans diverses applications (biologie, chimie, etc.). L'azote présente l'avantage d'être inerte chimiquement, ce qui facilite son stockage et sa manipulation. L'oxygène est quant à lui très réactif et forme facilement des oxydes avec la plupart des éléments chimiques. C'est un agent oxydant très puissant au contact duquel les matières organiques peuvent brûler. C'est pourquoi son stockage présente des risques et qu'il est préférable de le produire juste avant utilisation.

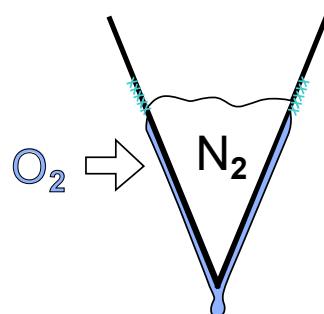


FIGURE 1.10 – Schéma du dispositif permettant la liquéfaction de l'oxygène présent dans l'air à l'aide d'un cône rempli d'azote liquide (N₂).

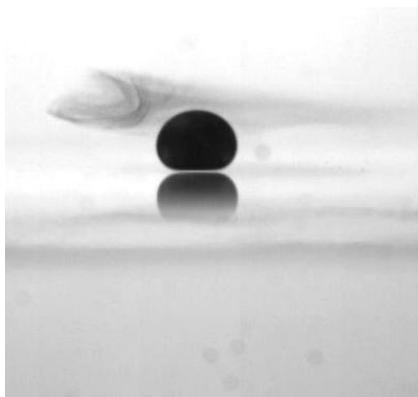
La méthode est la suivante : nous disposons d'un cône creux d'une dizaine de centimètres, fait à partir d'une feuille de cuivre d'un millimètre d'épaisseur enroulée sur elle-même et soudée. On le remplit d'azote liquide, en ébullition à une température de -196°C . Le cône se refroidit donc et l'air en contact avec l'extérieur du cône devient également très froid : l'oxygène, se trouvant alors sous sa température d'ébullition, se liquéfie sur la paroi. Ce film d'oxygène liquide draine sous l'action

de la gravité et coule jusqu'à la pointe, où l'on place un récipient pour le récupérer et l'utiliser immédiatement.

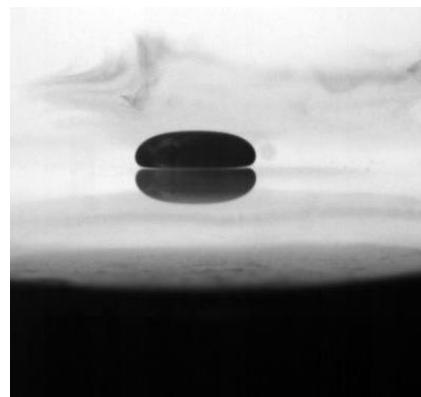
L'oxygène est le seul composant de l'air à se liquéfier à -196°C : l'azote est alors juste à sa température d'ébullition, et l'eau ainsi que le dioxyde de carbone sont solide à cette température. Ces deux derniers sont d'ailleurs présent sur le cône sous forme de givre, que l'on voit clairement en blanc au dessus du niveau d'azote liquide, là où la température n'est plus assez basse pour permettre à l'oxygène de se liquéfier. Du givre se forme également en dessous de ce niveau mais est décroché par le flux d'oxygène liquide. On remarque en effet que les gouttes récupérées contiennent de petits cristaux blancs.

1.2.4 Une première expérience

La première expérience que nous avons réalisée est assez proche de celle de Dewar. Une goutte d'oxygène liquide de rayon $R = 0.8 \text{ mm}$ est posée à température ambiante sur une plaque de verre de 2 mm d'épaisseur. Cette goutte étant plus petite que la longueur capillaire de l'oxygène ($a = 1.1 \text{ mm}$), la forme observée est proche de celle d'une sphère, comme on le constate sur la figure 1.11a. On remarque aussi la présence d'un petit nuage : l'air se trouvant autour de cette goutte est refroidi et la vapeur d'eau s'y trouvant se condense en gouttelettes – ou même en cristaux – restant en suspension dans l'air.



a)



b)

FIGURE 1.11 – a) Goutte d'oxygène liquide de rayon $R = 0.8 \text{ mm}$ posée sur une plaque de verre à température ambiante. b) La même goutte en présence d'un aimant permanent situé à 1.5 mm sous la plaque.

Sous cette plaque, nous approchons un aimant permanent (fig. 1.11b) à base de néodyme-fer-bore et engendrant un champ magnétique intense ($B = 0.5 \text{ T}$ à la surface de l'aimant). L'aimant est cylindrique, de 3 cm de diamètre et 1 cm de hauteur. La longueur caractéristique sur laquelle décroît le champ est centimétrique

(fixée par les dimensions de l'aimant). La forme de la goutte est alors notablement modifiée, et évoque plutôt une flaue gravitaire. Tout se passe comme si la présence de l'aimant avait modifié la longueur capillaire de l'oxygène. L'aimant exerce une force qui agit comme une gravité augmentée, mais on peut aussi se demander quel est l'effet du champ magnétique sur la tension de surface et sur la densité de l'oxygène liquide. C'est ce que nous discutons par la suite.

1.3 Forme de gouttes en présence de champ

Dans cette partie nous discutons l'influence d'un champ magnétique sur les propriétés d'une goutte d'oxygène, et cherchons à savoir comment décrire la forme d'une goutte en présence d'un tel champ.

1.3.1 Champ magnétique et propriétés du liquide

Les molécules de dioxygène peuvent être assimilées à des dipôles magnétiques, ayant donc des interactions antiferromagnétiques (les pôles identiques se repoussent et les pôles opposés s'attirent). En dessous de -250°C , on observe une phase cristalline antiferromagnétique, où toutes les molécules sont orientées dans la même direction et où les moments magnétiques sont ordonnés alternativement dans un sens ou dans l'autre (mesures par diffraction de neutrons) [29, 30, 31]. Au-dessus de cette température l'oxygène est paramagnétique : l'agitation thermique domine les interactions magnétiques et les moments sont orientés de façon aléatoire en l'absence de champ externe. Entre -250°C et sa température de fusion (-218°C) l'oxygène est donc un solide paramagnétique. Pour le cas qui nous intéresse – l'oxygène liquide à sa température d'ébullition (-183°C) – les interactions magnétiques entre molécules sont donc négligeables devant l'agitation thermique.

En présence d'un champ, les moments magnétiques vont avoir tendance à s'orienter dans le même sens, ce qui s'oppose à l'antiferromagnétisme naturel de l'oxygène. On pourrait donc s'attendre à des modifications des propriétés du liquide (densité, tension de surface, ...). Elles sont en fait extrêmement faibles car le liquide est dominé par l'agitation thermique. Uyeda *et al.* [32] ont ainsi mis en évidence une augmentation du volume de 0.02% sous un champ de 8 T. Cet effet est bien plus marqué dans la phase solide antiferromagnétique, où l'on observe une variation de 1% pour une même valeur de champ [33]. Takeda *et al.* ont mesuré la tension de surface de l'oxygène liquide sous champ magnétique uniforme et ne constatent aucune variation pour des champs allant jusqu'à 5 T [34].

Les propriétés de l'oxygène liquide n'étant pas modifiées par le champ, l'effet que nous avons décrit au paragraphe précédent ne peut vraisemblablement provenir que

d'une variation de gravité effective.

1.3.2 Force et énergie magnétique

Un champ magnétique exerce une force sur l'oxygène liquide. Rosenweig a fait une description très complète de la dynamique des fluides magnétiques [35]. En l'absence de champ, les molécules de dioxygène sont orientés de façon aléatoire et l'aimantation résultante est nulle. En présence d'un champ \vec{H} uniforme, on induit une aimantation $\vec{M} = \chi \vec{H}$, où χ est la susceptibilité magnétique de l'oxygène ($3.5 \cdot 10^{-3}$ en unités S.I., à -183°C). Dans cette situation, chaque extrémité du dipôle que constitue la molécule de dioxygène ressent une force d'égale amplitude, mais de sens opposé : la somme des forces est donc nulle mais on impose un couple qui oriente la molécule dans le sens du champ (figure 1.12a). Si le champ n'est pas uniforme mais varie dans l'espace comme sur la figure 1.12b, la somme des forces n'est plus nulle et le dipôle est attiré vers les zones de champ fort.

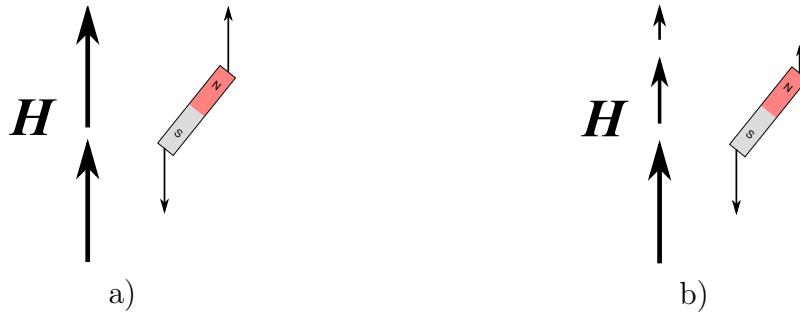


FIGURE 1.12 – a) Dipôle magnétique dans un champ H uniforme. La somme des forces est nulle mais le couple n'est pas nul et oriente le dipôle dans le sens du champ H . b) Dipôle dans un champ variable. La résultante des forces est orientée vers les valeurs de H élevées.

Un champ non-uniforme exerce ainsi une force volumique \vec{f}_{mag} sur l'oxygène liquide qui s'écrit :

$$\vec{f}_{mag} = \mu_o \left(\vec{M} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{H} \quad (1.9)$$

où $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ est la perméabilité magnétique du vide. Sachant de plus que l'induction magnétique $\vec{B} \simeq \mu_o \vec{H}$ (car $\chi \ll 1$) et que le théorème d'Ampère nous donne $\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{0}$, la force magnétique par unité de volume peut se mettre sous la forme :

$$\vec{f}_{mag} = \frac{\chi}{2\mu_o} \vec{\nabla} (B^2) \quad (1.10)$$

où l'on constate qu'elle peut s'écrire comme le gradient d'un potentiel $\vec{f}_{mag} = -\vec{\nabla} E_{mag}$. L'énergie magnétique par unité de volume est par conséquent :

$$E_{mag} = -\frac{\chi}{2\mu_o} B^2 \quad (1.11)$$

Cette énergie est toujours négative et proportionnelle au carré du champ magnétique, ce qui veut dire qu'une goutte d'oxygène sera attirée aussi bien par le pôle nord que par le pôle sud d'un aimant, ce que nous vérifions expérimentalement.

Revenons maintenant à l'expérience de la figure 1.11. Le diamètre de l'aimant est très grand devant celui de la goutte. On peut donc considérer que le champ est uniforme dans le plan horizontal et ne dépend que de la coordonnée verticale. Pour simplifier, nous définissons cette fois l'axe vertical orienté vers le haut et ayant pour origine la face supérieure de l'aimant (fig. 1.13a). L'abscisse z donne la distance entre l'aimant et le dessous de la goutte. Le champ magnétique s'écrit donc $\vec{B} = B(z) \cdot \vec{e}_z$, où $B(z)$ est une fonction décroissante. La force magnétique est donc verticale, orientée vers le bas, et vaut par unité de volume :

$$f_{mag}(z) = \frac{\chi}{2\mu_o} \frac{dB^2}{dz} \quad (1.12)$$

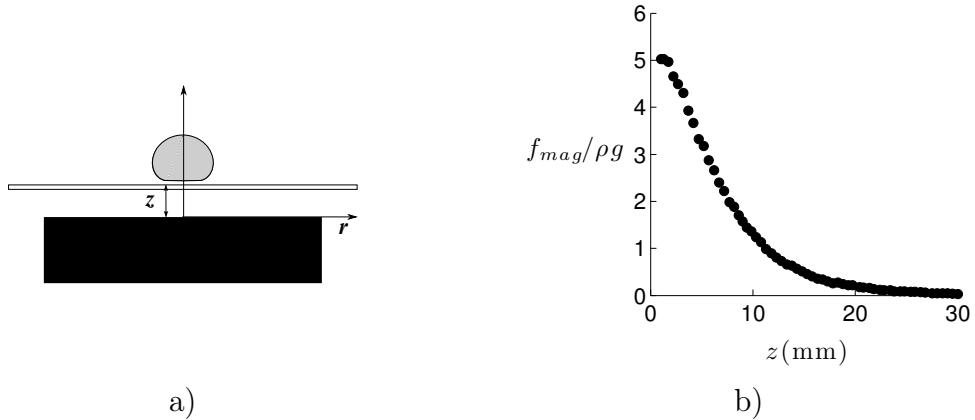


FIGURE 1.13 – a) Schéma de l'expérience. z désigne la distance entre le dessus de l'aimant et le dessous de la goutte. b) Rapport des forces magnétique (déduite d'une mesure du champ au teslamètre) et de gravité en fonction de la distance z à l'aimant

Nous mesurons le champ magnétique en fonction de l'altitude z (en l'absence de la plaque de verre) à l'aide d'un teslamètre (voir annexe A). La sonde faisant 1 mm d'épaisseur, nous ne pouvons pas mesurer le champ pour $z < 0.5$ mm. La mesure du champ nous permet de connaître la valeur de la force $f_{mag}(z)$ en utilisant l'équation (1.12). Le résultat est représenté sur la figure 1.13b. Loin de l'aimant ($z > 20$ mm), la force magnétique est très faible et négligeable devant la gravité. Lorsque $z \sim 10$ mm, la force magnétique devient du même ordre de grandeur que

la gravité, et pour des distances de quelques millimètres, le rapport $f_{mag}/\rho g$ peut aller jusqu'à 5 avec cet aimant. Ceci peut être vérifié qualitativement en retournant complètement le dispositif de la figure 1.13a et en constatant que la goutte reste plaquée contre le verre quelle que soit l'orientation.

Lorsque l'aimant se trouve sous la goutte, il exerce donc une force volumique orientée vers le bas, exactement comme le fait la pesanteur. On peut donc définir une longueur capillaire modifiée a^* pour rendre compte du changement de forme subi par la goutte dans notre première expérience.

$$a^*(z) = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g + f_{mag}(z)}} \quad (1.13)$$

Cette longueur magnéto-capillaire dépend de z : quand z est grand devant la taille de l'aimant (~ 1 cm), les effets magnétiques sont négligeables et a^* tend vers a . À mesure que l'on s'approche de l'aimant, a^* décroît. Ainsi, une goutte de rayon R initialement plus petit que la longueur capillaire a changera de forme si elle se trouve à une distance z suffisamment petite pour que $R > a^*(z)$. Si l'on revient sur l'expérience de la figure 1.11, la goutte a pour rayon initial $R = 0.8$ mm, inférieur à $a \simeq 1.1$ mm. Placée à une distance $z = 1.5$ mm de l'aimant, où $a^* \simeq 0.5$ mm, on comprend maintenant que sa forme ait changé.

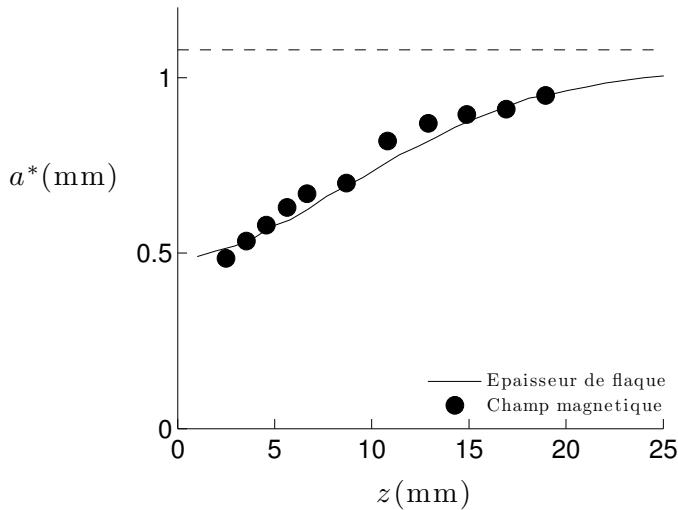


FIGURE 1.14 – Longueur magnéto-capillaire a^* (éq. (1.13)) en fonction de la distance z à l'aimant. La courbe en train plein provient de la mesure du champ magnétique et les points sont des mesures déduites de l'épaisseur ($h \approx 2a^*$) d'une flaqué d'oxygène liquide. Le trait en pointillés représente la valeur de la longueur capillaire classique $a = 1.1$ mm

Si R est initialement plus grand que a , rapprocher l'aimant aura pour effet de modifier l'épaisseur de la flaqué, qui est directement proportionnelle à a^* (voir pa-

ragraphé 1.1.3). Mesurer l'épaisseur des flaques en fonction de leur distance z à l'aimant nous donne donc une mesure directe de $a^*(z)$, que l'on peut comparer à la valeur de $a^*(z)$ obtenue par mesure du champ magnétique. Ces résultats, reportés sur la figure 1.14, sont en très bon accord.

Nous pouvons ainsi modifier la longueur capillaire d'un facteur 2, sans modifier ni la densité ni la tension de surface de l'oxygène. Dans la suite, nous allons procéder à une description plus détaillée de la forme des gouttes en présence de champ, en reprenant un raisonnement similaire à celui fait au paragraphe 1.1.3.

1.3.3 Formes de gouttes dans un gradient de champ

En nous plaçant dans le repère de la figure 1.6 attaché au sommet de la goutte et orienté vers le bas, nous pouvons réécrire l'équilibre des pressions dans la goutte en ajoutant à l'équation de l'hydrostatique (1.3) le terme dû à la force magnétique.

$$P(h) = P(0) + \rho gh + \int_0^h f_{mag}(h') dh' \quad (1.14)$$

Comme nous l'avons vu, f_{mag} dérive du potentiel $E_{mag} = -\chi B^2 / 2\mu_o$ (éq. (1.11)), ce qui nous permet de nous débarrasser de l'intégrale. L'équilibre de cette pression hydrostatique modifiée avec la pression de Laplace (éq. (1.5)) nous donne :

$$\kappa(h) = \frac{h}{a^2} + \kappa_o + \frac{E_{mag}(0) - E_{mag}(h)}{\gamma} \quad (1.15)$$

On constate donc que si l'énergie magnétique ne dépend pas de h , tout se passe comme s'il n'y avait pas d'aimant. En revanche, si $|E_{mag}|$ est une fonction croissante de h , la courbure est modifiée mais $\kappa(h)$ reste bien une fonction croissante de h .

On peut évaluer l'importance du terme magnétique : au plus près de l'aimant, on mesure un gradient $dB^2/dh \sim 40 \text{ T}^2/\text{m}$, ce qui nous donne $\chi [B^2(h) - B^2(0)] / 2\mu_o \gamma \sim 10 \text{ mm}^{-1}$ (on rappelle que $\chi = 3.5 \cdot 10^{-3}$, $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ et $\gamma = 13 \text{ mN/m}$). Pour une goutte millimétrique, le terme $h/a^2 \sim 1 \text{ mm}^{-1}$. Près de l'aimant, le terme magnétique est donc un ordre de grandeur supérieur au terme lié à la gravité. L'équation de la courbure se simplifie et devient :

$$\kappa(h) \simeq \frac{E_{mag}(0) - E_{mag}(h)}{\gamma} \quad (1.16)$$

Si l'on considère une plaque d'épaisseur $H \sim a^*$, sa courbure est donc d'ordre $1/a^*$ et le membre de droite de l'équation (1.16) est d'ordre $f_{mag} a^* / \gamma$. On retrouve donc l'expression de la longueur capillaire $a^* \sim \sqrt{\gamma / f_{mag}}$, qui est l'équation (1.13) dans la limite où la gravité est négligeable.

Connaissant $E_{mag}(h)$ par mesure du champ magnétique, nous pouvons résoudre l'équation (1.15) pour différentes distances à l'aimant. En pratique, on fixe la distance entre le sommet de la goutte et la surface de l'aimant, ce qui nous permet d'intégrer la forme de la goutte. On déduit par la suite la véritable distance z entre l'aimant et le dessous de la goutte.

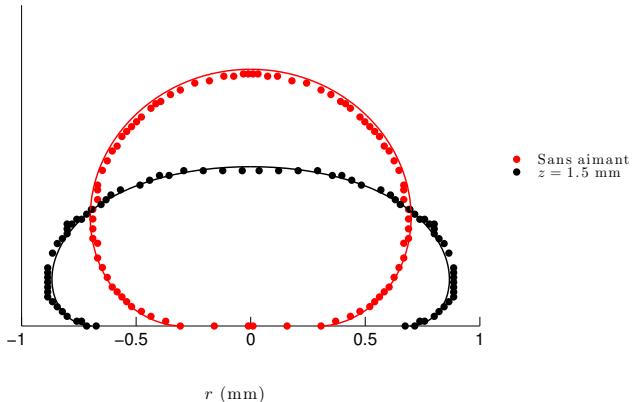


FIGURE 1.15 – Forme d'une goutte d'oxygène liquide de volume $\Omega = 1.2 \text{ mm}^3$ en l'absence de champ magnétique (rouge) et en présence d'un gradient de champ de $40 \text{ T}^2/\text{m}$ ($z = 1.5 \text{ mm}$). Les traits pleins sont les solutions de l'équation (1.15) et les points sont des mesures expérimentales.

Sur la figure 1.15 sont représentées en trait plein les solutions de l'équation (1.15) : la courbe rouge est la forme d'une goutte d'oxygène de 0.7 mm de rayon en l'absence de champ. La courbe noire représente la même goutte, placée à $z = 1.5 \text{ mm}$ de l'aimant (soit un gradient de champ de $40 \text{ T}^2/\text{m}$). Ces formes sont très proches des formes de gouttes d'oxygène liquide observées expérimentalement (points, sur la même figure).

En présence d'un gradient de champ, la courbure n'est *a priori* plus une fonction linéaire de h , et l'on pourrait s'attendre à des formes de gouttes différentes de celles observées sous gravité. En pratique, E_{mag} décroît sur une longueur caractéristique centimétrique, fixée par la taille de l'aimant et donc très grande devant une taille de goutte. Par conséquent, la variation de l'énergie magnétique sur une distance millimétrique est quasiment linéaire et les formes obtenues dévient très peu du cas où la force est constante sur l'épaisseur de la goutte, comme on le voit sur la figure 1.15.

1.4 Conclusion

L'oxygène liquide est en caléfaction sur un substrat à température ambiante, du fait de sa température d'ébullition très basse. Il est donc en situation de non-mouillage car il n'est jamais en contact direct avec son support. L'effet qui nous

a intéressé tout particulièrement est la sensibilité de ce liquide à la présence d'un champ magnétique. L'oxygène liquide est soumis à une force volumique proportionnelle au gradient du carré du champ magnétique : une goutte est donc attirée par les pôles d'un aimant. Nous avons caractérisé cette force et nous avons montré qu'il était possible de l'utiliser pour déformer une goutte d'oxygène liquide. Nous avons pu induire la transition entre une forme sphérique, typiquement observée pour les gouttes non-mouillantes de rayon inférieur à la longueur capillaire, et une forme de flaque que l'on observe généralement pour les grosses gouttes, en approchant un aimant sous le support d'une goutte. Nous avons défini une longueur capillaire modifiée prenant en compte la force magnétique et permettant de rendre compte de ces déformations. Nous avons déterminé l'équation régissant la forme de l'interface d'une goutte d'oxygène en présence de champ et nous avons pu vérifier sa validité en la confrontant aux formes observées.

Chapitre 2

Mouvement d'une goutte d'oxygène dans un champ magnétique

Gouttes joueuses riantes plus que des ludions

Petite cosmogonie portative
RAYMOND QUENEAU

Sommaire

2.1	Introduction	34
2.2	Expériences	35
2.3	Mouvement à force centrale	38
2.3.1	Énergie potentielle magnétique	38
2.3.2	Équations du mouvement	40
2.4	Interprétation des résultats	41
2.4.1	Péricentre de la trajectoire	41
2.4.2	Angle de déflexion	43
2.4.3	Capture de gouttes sans dissipation d'énergie	45
2.5	Discussion sur la forme du potentiel	48
2.6	Fronde magnétique	50
2.6.1	Expérience avec un aimant mobile	50
2.6.2	Vitesse de sortie pour un choc frontal	52
2.6.3	Vitesse de sortie pour un choc latéral	55
2.7	Conclusion	57

2.1 Introduction

Au chapitre précédent, nous avons vu qu'une goutte d'oxygène liquide placée près d'un aimant subit une force volumique qui peut être plusieurs fois supérieure à la gravité et qui permet de la déformer. Nous savons également qu'en l'absence d'aimant, une goutte d'oxygène sur une surface à température ambiante est en caléfaction, donc extrêmement mobile. Lancée avec une vitesse initiale de l'ordre de 10 cm/s sur une surface horizontale, cette goutte aura une trajectoire rectiligne et une vitesse quasi-constante sur une longueur de l'ordre du mètre.

Dans ce chapitre, nous allons étudier comment la présence d'un champ magnétique localisé peut influer sur la trajectoire et la vitesse d'une goutte d'oxygène. La manipulation de gouttes à l'aide de champs externes à déjà fait l'objet de nombreuses études. Les travaux de Couder ont notamment montré qu'une goutte posée sur un bain du même liquide et vibrant verticalement peut non seulement rebondir (la vibration du bain entretient un film d'air qui empêche la goutte de coalescer) mais également se déplacer sur la surface du bain avec une vitesse bien définie [36]. Ce phénomène est expliqué par l'interaction entre la goutte et l'onde de surface qu'elle génère lorsqu'elle rebondit. Lorsque deux de ces gouttes se rapprochent suffisamment, elles interagissent par le biais des ondes de surfaces : leurs trajectoires sont alors modifiées et peuvent, dans certains cas, s'enrouler l'une sur l'autre en formant des orbites.

La manipulation de gouttes peut aussi se faire à l'aide de gradients de température. D'une manière générale, la tension de surface d'un liquide décroît lorsque la température augmente. Un gradient de température sur la taille d'une goutte peut alors induire des écoulements par effet Marangoni. Les expériences de Neitzel [14] ont montré qu'il est possible, à l'aide d'un laser, de chauffer localement la surface d'une goutte d'huile. L'écoulement induit dans la goutte permet alors d'entretenir un film d'air entre la goutte et le solide (maintenu froid), donnant naissance à une situation de non-mouillage dynamique. Il est alors possible de manipuler cette goutte en déplaçant le laser dont la goutte suit les mouvements.

Un champ acoustique peut être utilisé pour influer sur la position de bulles d'air lorsqu'elles sont assez petites. Récemment, Marmottant a ainsi montré que des microbulles (d'une taille typique de 10 μm) peuvent être manipulées à l'aide d'ultrasons [37]. Les bulles peuvent par exemple s'ordonner de façon périodique : la distance entre les bulles est liée à la fréquence acoustique.

Il est également possible de manipuler des gouttes à l'aide de champs électriques. On sait depuis Lippman que l'angle de contact d'un liquide est modifié lorsqu'on lui applique un champ électrique. Mugele *et al.* ont montré qu'un champ électrique alternatif permet d'annuler l'hystérosis d'angle de contact, qui est à l'origine de l'accrochage des gouttes mouillantes sur des surfaces inclinées [38, 39]. Pour des

fréquences de l'ordre de 10 kHz, une goutte initialement accrochée sur une vitre inclinée se met à glisser lorsque l'amplitude de la tension est suffisamment élevée.

Enfin, un grand nombre de travaux a déjà été effectué sur la manipulation de gouttes de ferrofluides à l'aide de champ magnétiques. On peut entre autre citer les recherches sur la déformation de gouttes de ferrofluide sous champ constant ou bien tournant [40, 41]. De nombreux travaux ont été faits sur les microgouttes de ferrofluides et leurs applications en microfluidique : micro-pompes, valves, mélange, transport, séparation, etc. [42, 43]. Enfin, plus récemment, des études ont été menées sur des gouttes liquides enrobées de nanoparticules magnétiques hydrophobes. Ceci permet d'avoir une goutte en situation de mouillage nul manipulable à l'aide d'un champ magnétique. On peut entre autre citer de belles expériences réalisées par T. Lin *et al.* [44] ainsi que des travaux sur le mouvement de gouttes de ferrofluides sur des surfaces superhydrophobes [45]. À ce jour, nous ne connaissons pas d'études sur des gouttes magnétiques en caléfaction. C'est ce que nous proposons de faire à l'aide de gouttes d'oxygène liquide.

2.2 Expériences

Nous reprenons le dispositif de la figure 1.13, où nous plaçons un aimant en dessous d'une plaque de verre, sur laquelle va se mouvoir la goutte d'oxygène. Nous fixons la distance entre les faces supérieures de l'aimant et de la vitre à $z = 2$ mm, de façon à ce que la force magnétique soit élevée lorsque la goutte se trouve juste au dessus de l'aimant ($f_{mag} \sim 10\rho g$). Nous utilisons un aimant cylindrique, de 1 cm de hauteur et 1 cm de diamètre. L'expérience consiste à envoyer la goutte tangentiellement à la vitre avec une vitesse initiale V_{in} , de sorte à ce qu'elle passe à proximité de l'aimant (fig. 2.1). Pour cela, la goutte est lachée sur un plan incliné débouchant sur la plaque de verre horizontale. L'inclinaison fixe la valeur de V_{in} . Nous appelons b la distance entre le centre de l'aimant et la droite passant par V_{in} .

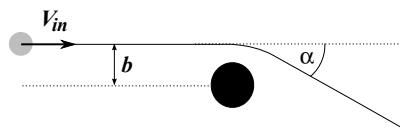


FIGURE 2.1 – Schéma de l'expérience vue du dessus. La goutte (en gris) est envoyée à une vitesse V_{in} en direction de l'aimant (en noir). On appelle b la distance entre le centre de l'aimant et la droite passant par V_{in} et α l'angle de déviation de la trajectoire.

L'expérience est filmée du dessus à l'aide d'une caméra rapide. Un éclairage rasant est utilisé de façon à ce que la goutte apparaisse très blanche et se détache ainsi du fond noir sur les images. Les trajectoires observées sont montrées sur la figure 2.2. Sur chaque image, l'aimant est au centre et la goutte arrive par la gauche avec une

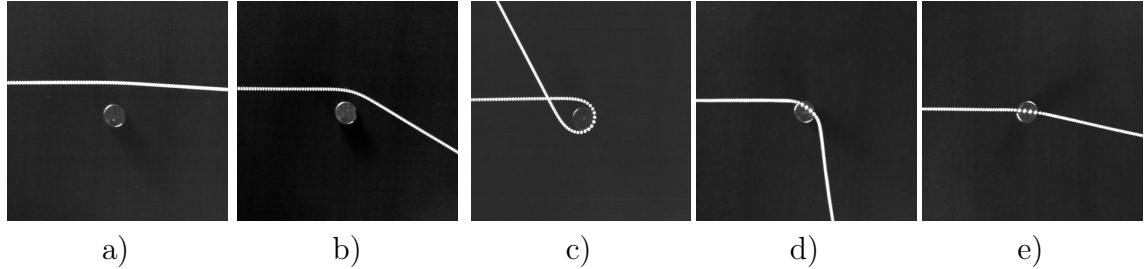


FIGURE 2.2 – Chronophotographies de trajectoires de gouttes d’oxygène à proximité d’un aimant, observées par le dessus. L’aimant (au centre de l’image) a un rayon de 5 mm et se trouve 2 mm sous la vitre. La vitesse initiale est la même sur toutes les images et vaut $V_{in} = 25 \text{ cm/s}$. a) $b = 15 \text{ mm}$, $\alpha = 3^\circ$. b) $b = 11 \text{ mm}$, $\alpha = 30^\circ$. c) $b = 9 \text{ mm}$, $\alpha = 245^\circ$. d) $b = 5 \text{ mm}$, $\alpha = 85^\circ$. e) $b = 1 \text{ mm}$, $\alpha = 15^\circ$.

vitesse initiale fixée dans un premier temps à $V_{in} = 25 \text{ cm/s}$. Le paramètre b varie entre 15 mm (fig. 2.2a) et 1 mm (fig. 2.2e). Lorsque la goutte passe suffisamment loin de l’aimant, elle ne ressent pas sa présence et la trajectoire est rectiligne. À mesure que l’on diminue b , la trajectoire est de plus en plus déviée : l’angle α varie fortement, de 30° (fig. 2.2b) à 245° (fig. 2.2c) lorsque b passe de 11 mm à 9 mm. Si l’on diminue b en dessous de cette valeur, l’angle décroît pour atteindre une valeur nulle lorsque $b = 0$. Il existe donc une valeur de b pour laquelle la déviation est maximale.

Nous traçons la courbe $\alpha(b)$ à vitesse fixée (fig. 2.3), pour $V_{in} = 22 \pm 2 \text{ cm/s}$ (\bullet) et $V_{in} = 40 \pm 2 \text{ cm/s}$ (\circ). α est maximal lorsque $b \approx 10 \text{ mm}$ (maximum en $b = 9.5 \text{ mm}$ pour $V_{in} = 22 \text{ cm/s}$ et en $b = 7 \text{ mm}$ pour $V_{in} = 40 \text{ cm/s}$). Ce maximum est d’autant plus élevé et piqué que la vitesse initiale est faible.

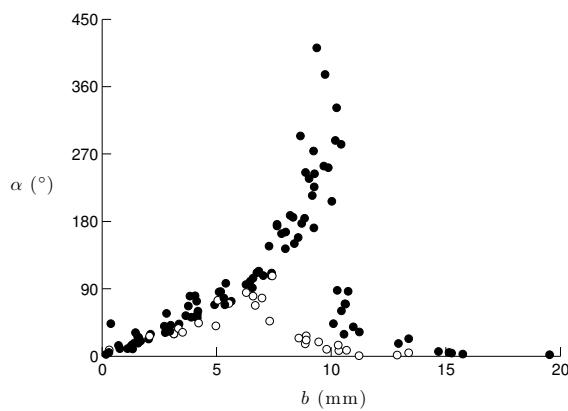


FIGURE 2.3 – Angle de déflexion α de la trajectoire en fonction de b pour deux vitesses initiales : $V_{in} = 22 \pm 2 \text{ cm/s}$ (\bullet) et $V_{in} = 40 \pm 2 \text{ cm/s}$ (\circ).

Les trajectoires des figures 2.2b, 2.2d et 2.2e rappellent les hyperboles que l’on

peut observer dans des systèmes à force centrale – le système solaire, pour n'en citer qu'un – où les trajectoires sont des coniques (hyperboles, paraboles, ellipses). La trajectoire de la figure 2.2c ne rentre pas dans cette catégorie : la goutte fait ici plus d'un demi-tour avant de repartir et la trajectoire sortante coupe la trajectoire entrante, l'angle total parcouru étant alors de 245° .

La figure 2.4 provient d'une série d'expériences similaires, où nous avons cette fois fixé le paramètre b à environ 10 mm et fait varier V_{in} entre 45 cm/s et 10 cm/s. On observe que la déflexion dépend de V_{in} : plus la goutte arrive lentement, plus elle est déviée. Sur la figure 2.4a, la vitesse initiale vaut 45 cm/s et la trajectoire est déviée d'un angle α de 46° ; pour une vitesse de 31 cm/s, toutes choses égales par ailleurs (fig. 2.4b), la déflexion est de 150° . On observe également des trajectoires très déviées et pouvant se recouper, comme sur la figure 2.4c où l'angle est de 410° . Enfin, pour des vitesses initiales encore plus faibles, la goutte ne parvient plus à s'échapper de l'attraction de l'aimant (fig. 2.4d et 2.4e) : elle reste piégée et se met à osciller au dessus de l'aimant, en formant des motifs plus ou moins réguliers.

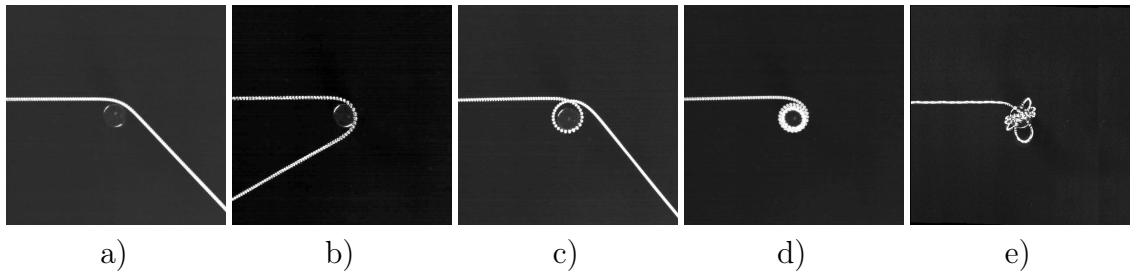


FIGURE 2.4 – Chronophotographies de gouttes d'oxygène à proximité d'un aimant, vues du dessus. L'aimant (au centre de l'image) a un rayon de 5 mm et se trouve à 2 mm en dessous de la vitre. a) $V_{in} = 45$ cm/s, $b = 7.3$ mm, $\alpha = 46^\circ$. b) $V_{in} = 31$ cm/s, $b = 8.4$ mm, $\alpha = 150^\circ$. c) $V_{in} = 24$ cm/s, $b = 9.3$ mm, $\alpha = 410^\circ$. d) $V_{in} = 21$ cm/s, $b = 10.3$ mm. e) $V_{in} = 11$ cm/s, $b = 6$ mm.

Nous pouvons résumer ces résultats sur un « diagramme de capture » (fig. 2.5), où l'abscisse est le paramètre b et l'ordonnée la vitesse initiale. Chaque expérience correspond à un point dans ce plan, symbolisée par un triangle noir (\blacktriangledown) si la goutte reste piégée autour de l'aimant et par un cercle blanc (\circ) si elle parvient à s'échapper.

On remarque que pour des vitesses initiales inférieures à 15 cm/s et des distances b inférieures à 10 mm, quasiment toutes les gouttes sont capturées. Lorsque b croît au delà de 10 mm il devient de plus en plus difficile de piéger les gouttes : la vitesse en dessous de laquelle les gouttes sont capturées décroît à mesure que b augmente. Enfin, pour des vitesses initiales supérieures à 24 cm/s, toutes les gouttes s'échappent, quel que soit b .

Pour tenter de comprendre ces différents aspects des trajectoires, nous avons besoin dans un premier temps de connaître le paysage énergétique dans lequel évolue la goutte lorsqu'elle passe à proximité de l'aimant. Les forces de friction étant ex-

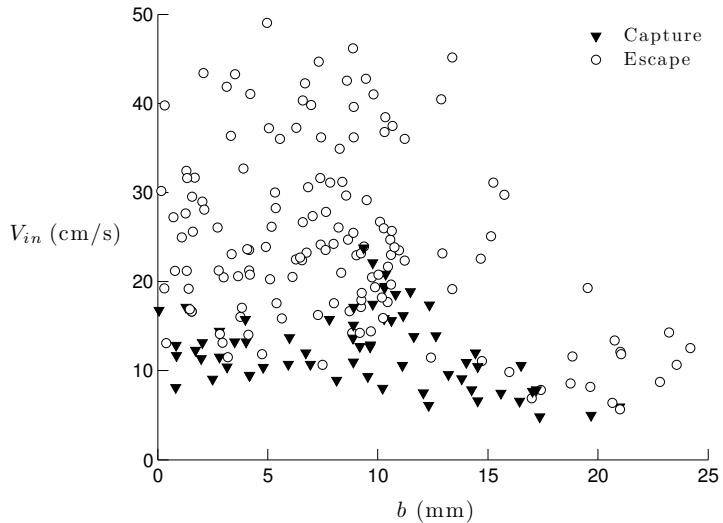


FIGURE 2.5 – « Diagramme de capture », où l’abscisse est le paramètre b et l’ordonnée la vitesse initiale V_{in} . Dans ce diagramme, chaque point représente une expérience. Les triangles (\blacktriangledown) marquent les expériences pour lesquelles la goutte est restée piégée autour de l’aimant et les cercles (\circ) celles où la goutte a réussi à s’échapper.

trêmement faibles pour les gouttes que nous utilisons, nous cherchons à savoir dans quelle mesure leurs trajectoires peuvent être décrites par une simple équation du mouvement supposant la conservation de l’énergie et du moment cinétique. Par la suite (chapitre 3), nous nous intéresserons aux mécanismes de dissipation d’énergie qui peuvent apparaître et leurs conséquences sur la déflexion et la capture des gouttes.

2.3 Mouvement à force centrale

2.3.1 Énergie potentielle magnétique

La goutte n’étant plus centrée par rapport à l’aimant, et l’aimant étant plus petit que celui utilisé au chapitre précédent, nous ne pouvons plus négliger les variations radiales du champ magnétique. Une mesure directionnelle du champ autour de la goutte à l’aide d’un teslamètre nous permet de connaître le paysage énergétique rencontré par la goutte le long de sa trajectoire (la mesure du champ se trouve dans l’annexe A).

La figure 2.6a montre l’énergie magnétique volumique $E_{mag} = -\chi(B_r^2 + B_z^2)/2\mu_0$ (éq. (1.11)) en fonction de r , en notant B_r et B_z les composantes axiale et radiale du champ magnétique. E_{mag} forme un puits de taille comparable à celle de l’aimant (de diamètre 10 mm, représenté en pointillés). Entre $r = 0$ et $r = 5$ mm, E_{mag} varie

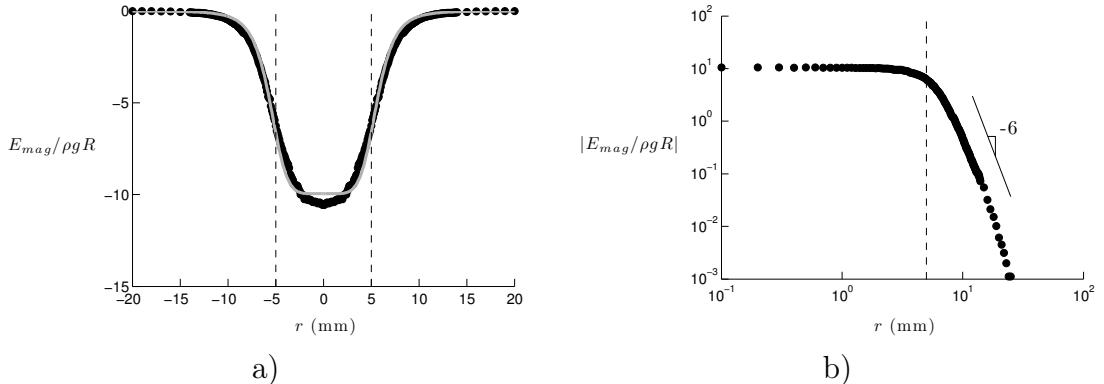


FIGURE 2.6 – a) Énergie magnétique par unité de volume en fonction de la coordonnée radiale r , à $z = 2$ mm (en noir), déduite d'une mesure du champ magnétique. E_{mag} est normalisée par l'énergie potentielle de gravité de la goutte $\rho g R$. Les lignes pointillées représentent les bords de l'aimant. La courbe grise représente un ajustement des données par l'équation 2.1. b) Valeur absolue de l'énergie magnétique normalisée par $\rho g R$, en échelle logarithmique. On trouve une décroissance en r^{-6} lorsque $r \gg 5$ mm, comme on s'y attend pour un dipôle magnétique.

d'un facteur 2 et est environ 10 fois supérieure à l'énergie potentielle de gravité de la goutte $\rho g R$. Cette valeur est plus élevée que celle mesurée au chapitre précédent : l'aimant que nous utilisons étant plus petit, le champ décroît sur une distance plus courte et par conséquent l'énergie magnétique est plus grande. Lorsque $r \gg 5$ mm, l'énergie magnétique décroît (en valeur absolue) en r^{-6} comme on peut le voir sur une représentation en échelle logarithmique (figure 2.6b). En effet, E_{mag} est proportionnelle au carré du champ magnétique, or le champ décroît comme r^{-3} autour d'un dipôle. Cela dit, le champ d'un dipôle d'extension radiale nulle ne nous permet pas de décrire de façon satisfaisante le champ à proximité l'aimant. Nous pouvons en revanche ajuster le potentiel magnétique par une fonction de la forme :

$$E_{mag}(r) = -\frac{E_o}{q + (r/r_o)^6} \quad (2.1)$$

Cette forme donne bien une décroissance en r^{-6} pour $r \gg r_o$ ainsi qu'une pente nulle et une valeur finie en $r = 0$. Un ajustement des paramètres par la méthode des moindres carrés nous donne $E_o = 9.409 \text{ J/m}^3$, $q = 0.084$ et $r_o = 8.45 \text{ mm}$, avec un coefficient de corrélation de 0.9975. L'accord entre ces deux courbes est légèrement moins bon pour r petit.

Du point de vue des forces volumiques, une composante radiale f_r vient s'ajouter à la composante axiale étudiée précédemment (fig. 1.13). En se servant de l'équation 1.10, nous déduisons $f_r(r)$ de la mesure du champ $B(r)$ en $z = 2$ mm. Pour $f_z(r)$, nous procédons à la même mesure du champ en $z = 1.5$ mm et $z = 2.5$ mm, ce qui nous donne la variation du gradient de champ selon z en fonction de r (fig. 2.7b). La force axiale f_z est maximale en $r = 0$ et a une valeur proche de $8 \rho g$. Elle décroît

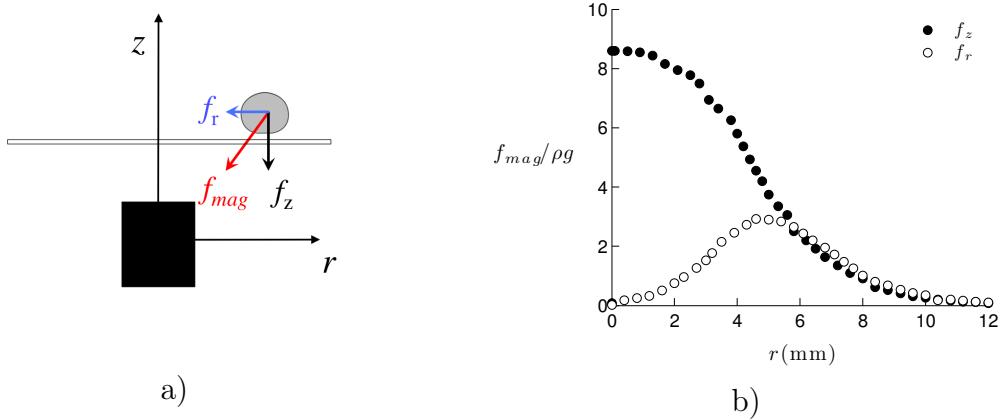


FIGURE 2.7 – a) Schéma de l’expérience vue de côté. La goutte n’étant pas sur l’axe z , la force magnétique a une composante radiale f_r en plus de la composante axiale f_z . b) Valeurs absolues de f_z (●) et f_r (○) en fonction de r à $z = 2$ mm déduites d’une mesure du champ magnétique.

fortement autour de $r = 5$ mm, qui correspond au rayon de l’aimant. C’est aussi le point où la force radiale f_r atteint sa valeur maximale, autour de $3\rho g$. Par ailleurs f_r est nul en $r = 0$ par symétrie, et les deux composantes de la force deviennent négligeables par rapport à la gravité pour $r > 10$ mm.

2.3.2 Équations du mouvement

Pour décrire la trajectoire de la goutte, nous utilisons les coordonnées polaires, où r est la distance entre l’aimant et la goutte, et θ l’angle par rapport à l’horizontale (fig. 2.8). Nous assimilons la goutte à un point matériel de densité ρ .

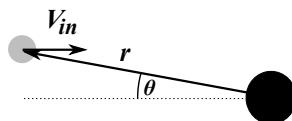


FIGURE 2.8 – Schéma représentant les coordonnées polaires utilisées.

$E_{mag}(r)$ étant nul lorsque la goutte se trouve loin de l’aimant, la conservation de l’énergie (par unité de volume) donne :

$$\frac{1}{2}\rho(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) + E_{mag}(r) = \frac{1}{2}\rho V_{in}^2 \quad (2.2)$$

Par ailleurs, la conservation du moment cinétique s’écrit :

$$r^2\dot{\theta} = b V_{in} \quad (2.3)$$

En combinant ces deux équations, nous obtenons une équation différentielle pour r où θ n'intervient plus :

$$\frac{\rho \dot{r}^2}{2} + \frac{\rho b^2 V_{in}^2}{2 r^2} + E_{mag}(r) = \frac{\rho V_{in}^2}{2} \quad (2.4)$$

Le problème est ainsi ramené à l'étude d'un point matériel à un degré de liberté dans un potentiel effectif :

$$E_{eff}(r) = \frac{\rho b^2 V_{in}^2}{2 r^2} + E_{mag}(r) \quad (2.5)$$

Dans le cas particulier où $b = 0$, le potentiel effectif est simplement l'énergie magnétique $E_{mag}(r)$ (fig. 2.6). Lorsque $b \neq 0$, un terme proportionnel à r^{-2} vient s'ajouter. Ce terme est toujours dominant pour les petites valeurs de r , ce qui peut engendrer des extrema locaux sur $E_{eff}(r)$. C'est également ce terme qui domine lorsque r tend vers l'infini, car $|E_{mag}(r)|$ décroît en r^{-6} dans cette limite.

La forme de $E_{eff}(r)$ est représentée sur les figures 2.9a et 2.9b pour deux vitesses initiales différentes (respectivement 15 cm/s et 25 cm/s). Pour chaque vitesse, E_{eff} est tracée pour différentes valeurs de b . On représente par une ligne pointillée la valeur de l'énergie cinétique initiale $\rho V_{in}^2/2$ (qui est aussi l'énergie mécanique totale du système). D'une manière générale, E_{eff} présente un minimum et un maximum lorsque b est suffisamment petit ($b < 16$ mm sur la première figure et $b < 8.5$ mm sur la seconde). Lorsque b augmente, la distance entre les deux extrema diminue et la valeur de E_{eff} en chacun de ces points augmente jusqu'à ce que ces deux points coïncident et disparaissent. On remarque que les extrema disparaissent au dessus de $\rho V_{in}^2/2$ sur la figure 2.9a alors qu'ils disparaissent en dessous de cette valeur sur la figure 2.9b.

2.4 Interprétation des résultats

2.4.1 Péricentre de la trajectoire

L'un des premiers résultats que l'on peut facilement déduire de l'énergie effective est la position du péricentre, c'est-à-dire l'endroit de la trajectoire où la distance entre la goutte et l'aimant est minimale. Cette position nous est donnée par l'intersection de la droite $\rho V_{in}^2/2$ (en pointillés sur la figure 2.9) avec la courbe $E_{eff}(r)$, position pour laquelle la vitesse radiale s'annule. Nous appellerons par la suite r_p la valeur de r pour laquelle les courbes se croisent. Il se peut qu'il y ait plusieurs points d'intersection ; dans ce cas, la goutte venant de l'infini, nous ne retenons que le point le plus éloigné de l'aimant pour laquelle la condition $E_{eff}(r_p) = \rho V_{in}^2/2$ est vérifiée.

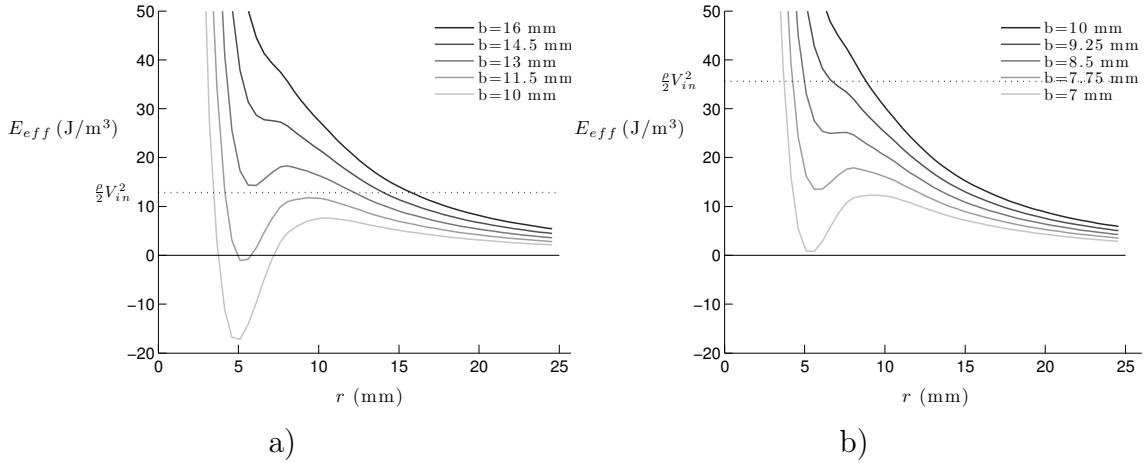


FIGURE 2.9 – Énergie potentielle effective $E_{eff}(r)$ a) $V_{in} = 15$ cm/s et b varie de 10 mm à 16 mm (du clair au foncé). b) $V_{in} = 25$ cm/s et b varie de 7 mm à 10 mm. La droite en pointillés représente l'énergie cinétique initiale du système $\rho V_{in}^2/2$.

La goutte arrivant avec une vitesse radiale négative $-V_{in}$ se retrouve donc à vitesse radiale nulle en $r = r_p$. Elle repart alors avec une vitesse radiale positive, liée à la pente de $E_{eff}(r)$ en cet endroit et s'éloigne de l'aimant de manière symétrique à sa venue. Si la trajectoire est rectiligne, alors $r_p = b$ (notamment, $r_p(b=0) = 0$). On s'attend donc à ce que la fonction $r_p(b)$ tende vers une droite de pente 1 pour b grand (typiquement supérieur à 15 mm). Si la trajectoire est courbée, r_p sera alors inférieur à b .

Nous pouvons aisément mesurer r_p pour chaque expérience. La figure 2.10 montre ces mesures prises sur les expériences de la figure 2.3, pour les deux mêmes vitesses initiales ($V_{in} = 22$ cm/s et $V_{in} = 40$ cm/s).

Pour des vitesses initiales suffisamment faibles, une discontinuité apparaît (en $b = 10$ mm pour $V_{in} = 22$ cm/s). Ceci correspond au passage du maximum de $E_{eff}(r)$ au dessus de la courbe $\rho V_{in}^2/2$ à mesure que b augmente (fig. 2.9a entre $b = 11.5$ mm et $b = 13$ mm). Cette discontinuité n'existe plus pour des vitesses élevées car le maximum disparaît avant d'avoir atteint cette valeur (fig. 2.9b).

En utilisant l'équation 2.1 pour E_{mag} , nous obtenons l'équation suivante pour r_p :

$$\frac{\rho b^2 V_{in}^2}{2 r_p^2} - \frac{E_o}{q + (r_p/r_o)^6} = \rho \frac{V_{in}^2}{2} \quad (2.6)$$

ce qui peut se ramener à chercher les racines d'un polynôme du quatrième degré (en posant $X = r_p^2$), que nous pouvons résoudre numériquement. Sur la figure 2.10, la ligne en trait plein correspond aux résultats de cette résolution pour $V_{in} = 22$ cm/s et la ligne en pointillés pour $V_{in} = 40$ cm/s.

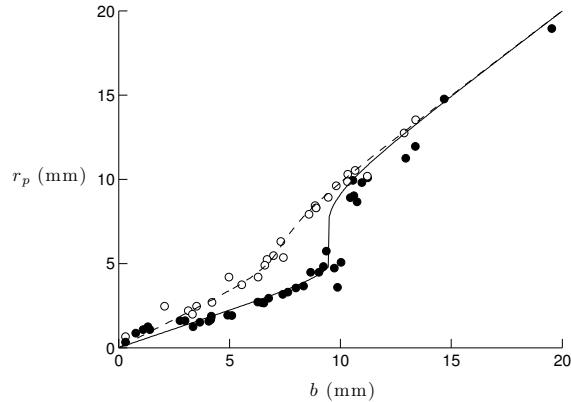


FIGURE 2.10 – Distance r_p entre le péricentre de la trajectoire et le centre de l’aimant en fonction de b , pour deux vitesses initiales, $V_{in} = 22$ cm/s (●) et $V_{in} = 40$ cm/s (○). Les données correspondent aux expériences de la figure 2.3. Les lignes proviennent de la résolution numérique de $E_{eff}(r_p) = \rho V_{in}^2/2$ en utilisant l’équation 2.1 pour E_{mag} , pour $V_{in} = 22$ cm/s (trait plein) et $V_{in} = 40$ cm/s (pointillés).

On remarque sur la figure 2.10 que $r_p(b)$ devient linéaire lorsque b est assez faible. En effet l’équation 2.6 se simplifie dans la limite $r_p \ll r_o$ et l’on obtient :

$$r_p = \left(\frac{\rho V_{in}^2 q}{\rho V_{in}^2 q + 2E_o} \right)^{1/2} b \quad (2.7)$$

Dans cette limite, r_p est donc une fonction linéaire de b dont la pente augmente avec la vitesse initiale. Si l’énergie cinétique initiale $\rho V_{in}^2/2$ est grande devant l’énergie magnétique E_o/q , alors cette pente vaut 1, ce qui signifie que la trajectoire sera une ligne droite. Si les deux énergies sont du même ordre, alors la pente sera inférieure à 1, devenant linéaire en V_{in} à faible vitesse ($\rho V_{in}^2 q/2E_o \ll 1$).

2.4.2 Angle de déflexion

Nous cherchons maintenant à déduire l’angle de déflexion α de la forme du potentiel magnétique et des conditions de l’expérience (b, V_{in}) . α peut s’exprimer en fonction de la vitesse angulaire $\dot{\theta}$ de la goutte :

$$\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{\theta}(t) dt - \pi \quad (2.8)$$

où le temps $t = 0$ correspond au moment où la goutte est au péricentre. Étant donné que le péricentre est un point de symétrie de la trajectoire, l’équation 2.8 peut aussi s’écrire :

$$\alpha = 2 \int_0^{+\infty} \dot{\theta}(t) dt - \pi \quad (2.9)$$

D'après l'équation 2.3, la vitesse angulaire de la goutte est $\dot{\theta} = b V_{in}/r^2$. L'angle α parcouru par la goutte est donc d'autant plus grand que le temps passé à proximité de l'aimant est long. Par ailleurs l'équation de \dot{r} (éq. (2.4)) nous fournit une expression de dt :

$$dt = \frac{dr}{\sqrt{V_{in}^2 - \frac{2E_{eff}(r)}{\rho}}} \quad (2.10)$$

En utilisant les équations 2.3, 2.9 et 2.10, il vient :

$$\alpha = 2b \int_{r_p}^{+\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{2E_{eff}(r)}{\rho V_{in}^2}}} - \pi \quad (2.11)$$

Dans le cas où l'énergie magnétique est nulle, l'énergie effective vaut $E_{eff}(r) = \rho b^2 V_{in}^2 / 2 r^2$ et l'on retrouve bien un angle α nul (en utilisant le changement de variable $u = b/r$). Dans le cas où l'énergie magnétique est importante, les régions de l'espace où $E_{eff}(r) \sim \rho V_{in}^2 / 2$ vont donc être celles où α va croître rapidement.

Les résultats sont présentés par les lignes sur la figure 2.11, qui reprend les données expérimentales de la figure 2.3. La ligne en trait plein correspond à $V_{in} = 22$ cm/s et la ligne pointillée à $V_{in} = 40$ cm/s. Ces résultats sont en bon accord avec les expériences : pour des vitesses V_{in} autour de 40 cm/s, la position du maximum ainsi que sa hauteur sont bien décrites par l'équation 2.11. Pour des vitesses plus

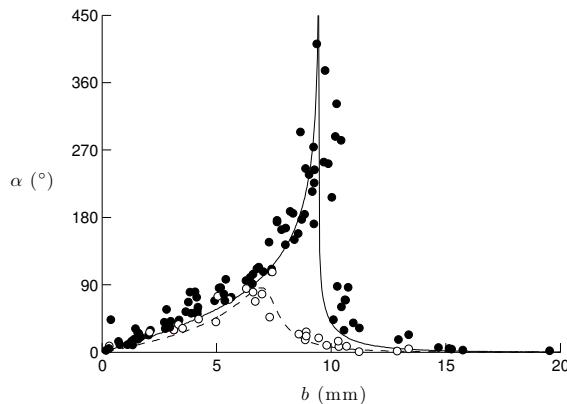


FIGURE 2.11 – Angle de déflexion α de la trajectoire en fonction de b pour deux vitesses initiales : $V_{in} = 22 \pm 2$ cm/s (●) et $V_{in} = 40 \pm 2$ cm/s (○). Les lignes proviennent du calcul de l'équation 2.11 : la ligne continue pour $V_{in} = 22$ cm/s et la ligne pointillée pour $V_{in} = 40$ cm/s

faibles, notre modèle reproduit également les mesures, bien qu'il sous-estime systématiquement l'angle α d'environ une dizaine de degrés. Ceci peut se comprendre si l'on suppose une faible perte d'énergie. En effet, dans ce cas, la goutte allant plus lentement passera plus de temps autour de l'aimant, et elle sera par conséquent plus défléchie.

On note que pour $V_{in} = 22$ cm/s, $\alpha(b)$ semble diverger aux alentours de $b = 9.5$ mm : ce sont en effet des valeurs de (b, V_{in}) pour lesquelles l'énergie effective (éq. (2.5)) prend des valeurs très proches de $\rho V_{in}^2/2$ au cours de la trajectoire. L'intégrand de l'équation 2.11 devient alors très grand, d'où une déflexion élevée. Autour de ce point, on observe effectivement de nombreuses trajectoires défléchies de plus de 180° . C'est également autour de ce point que certaines gouttes ne parviennent pas à s'échapper de l'aimant et se mettent « en orbite », comme sur la figure 2.4d. Elles sont le sujet du paragraphe suivant.

2.4.3 Capture de gouttes sans dissipation d'énergie

Un cas particulier

Il existe un cas particulier, qui n'apparaît que pour des vitesses faibles (typiquement inférieures à 20 cm/s), où la droite $\rho V_{in}^2/2$ est tangente au maximum local de $E_{eff}(r)$. La figure 2.12 montre une telle situation pour une vitesse initiale $V_{in} = 10$ cm/s et $b = 13.5$ mm.

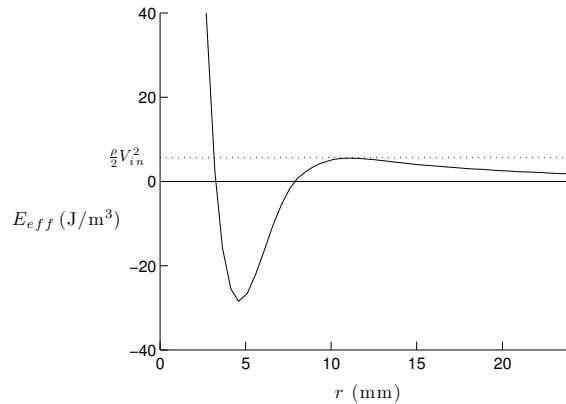


FIGURE 2.12 – $E_{eff}(r)$ pour $V_{in} = 10$ cm/s et $b = 13.5$ mm. Une goutte arrivant de l'infini se retrouve à vitesse radiale nulle sur le maximum, qui est un équilibre instable.

Dans ce cas, la goutte arrivant de l'infini se retrouve à vitesse radiale nulle sur le maximum, qui est une position d'équilibre instable. En l'absence de perturbations, elle restera donc à cette position, et fera alors un grand nombre de tours autour de l'aimant. Pour que cette situation puisse exister, il faut que le point où le minimum et le maximum de $E_{eff}(r)$ coïncident (fig. 2.9) ait une énergie supérieure à $\rho V_{in}^2/2$.

C'est bien le cas sur la figure 2.9a où les extrema coïncident pour $b = 14.5$ mm à une énergie $E_{eff} = 28$ J/m³ alors que $\rho V_{in}^2/2 = 13$ J/m³. Cette condition n'est pas réalisée sur la figure 2.9b, où l'on remarque que pour $b = 8.5$ mm, les deux extrema coïncident à une énergie $E_{eff} = 25$ J/m³ alors que $\rho V_{in}^2/2 = 36$ J/m³

Nous montrons ainsi que la situation de la figure 2.12 ne peut être réalisée que pour des vitesses initiales $V_{in} < 21.5$ cm/s. Lorsque la vitesse est inférieure à cette valeur, on peut toujours trouver une valeur de b qui satisfera cette condition. Nous avons estimé cette valeur par résolution graphique à partir du potentiel E_{mag} mesuré. Le résultat est reporté en pointillés sur la figure 2.13, qui est le diagramme de capture (fig. 2.5).

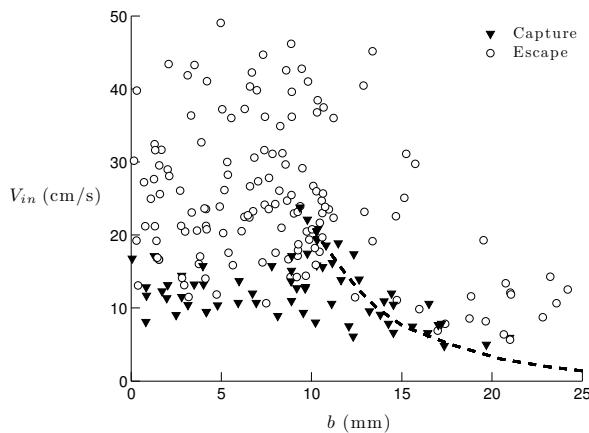


FIGURE 2.13 – « Diagramme de capture », où les triangles noirs (\blacktriangledown) représentent les expériences où la goutte est piégée par l'aimant et les cercles (\circ) celles où la goutte s'est échappée, indépendamment de l'angle de deflexion α . La ligne en pointillés représente l'ensemble des valeurs (b, V_{in}) pour lesquelles la valeur de l'énergie effective E_{eff} au maximum local est égale à $\rho V_{in}^2/2$.

Si la dissipation d'énergie le long de la trajectoire n'est pas strictement nulle mais faible par rapport à toutes les autres énergies en jeu, on s'attend à retrouver une zone de capture autour de la ligne en pointillés. C'est effectivement ce que nous observons. Notamment, l'expérience de la figure 2.4d ($V_{in} = 21$ cm/s, $b = 10.3$ mm) où la goutte se met à tourner sur un cercle de rayon quasi-constant se retrouve très proche de la ligne pointillée. Cette ligne décrit bien la décroissance de la vitesse minimale de capture lorsque b varie entre 10 mm et 25 mm. L'existence d'un point critique au bout de la ligne pointillées est également confirmée par l'expérience : on n'observe aucune capture pour des vitesses supérieures à 24 cm/s, alors que la résolution graphique prédit une vitesse critique de 21.5 cm/s.

Cette analyse où nous avons supposé la conservation de l'énergie et du moment cinétique permet ainsi de rendre compte des situations de capture située autour de la ligne pointillée sur la figure 2.13, pour lesquelles la goutte se met « en orbite »

autour de l'aimant sans parvenir à s'échapper. Il reste cependant de nombreux cas de capture que notre modèle simple ne prédit pas, notamment ceux situés autour de $b = 0$ mm.

Dissipation d'énergie à proximité de l'aimant

Nous nous intéressons ici à la zone comprise entre $b = 0$ mm et $b = 10$ mm, où les gouttes sont capturées alors que notre analyse prédit une trajectoire sortante. En effet, d'après notre modèle, dans les cas où b est faible (courbes en gris clair sur la figure 2.9), la goutte « survole » le minimum d'énergie effective mais n'y reste pas piégée car son énergie cinétique est grande par rapport à la barrière énergétique. Cependant, nous savons qu'à proximité de l'aimant, la force magnétique devient grande par rapport à la gravité et peut induire une déformation de la goutte. Une partie de l'énergie peut alors être transférée dans des modes de déformation et de vibration de la goutte, entraînant une perte d'énergie cinétique.

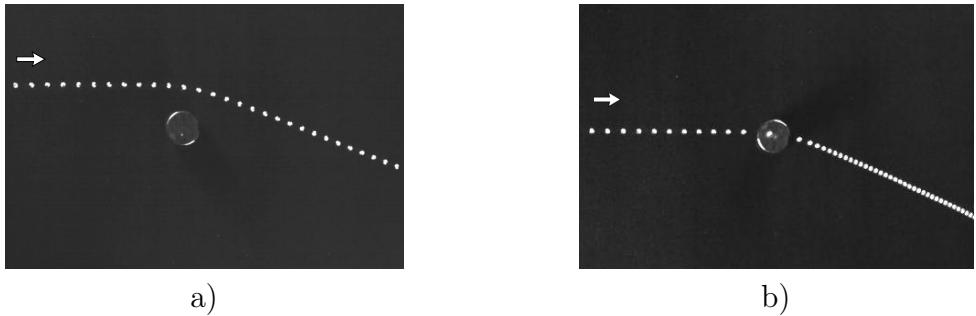


FIGURE 2.14 – Chronophotographies de gouttes au voisinage d'un aimant $\Delta t = 25$ ms. Dans les deux cas la goutte est déviée d'un angle $\alpha = 25^\circ$. a) $V_{in} = 20$ cm/s et $b = 13$ mm. La goutte n'a quasiment pas ralenti et elle repart avec une vitesse $V_{out} = 17$ cm/s. b) $V_{in} = 20$ cm/s et $b = 1.5$ mm. La goutte freine fortement et repart avec une vitesse $V_{out} = 6$ cm/s.

Cet effet est bien présent comme le montrent les deux chronophotographies de la figure 2.14. Deux gouttes sont lancées à la même vitesse initiale $V_{in} = 20$ cm/s, avec $b = 13$ mm sur la première figure et $b = 1.5$ mm sur la seconde. Elles se retrouvent donc d'un côté et de l'autre du maximum de $\alpha(b)$ sur la figure 2.11 et sont déviées d'un même angle $\alpha = 25^\circ$. La différence principale entre ces deux trajectoires est que la première passe loin de l'aimant, c'est-à-dire que r_p est grand devant le rayon de l'aimant, alors que la seconde passe au dessus de ce dernier. Comme on le déduit de la distance entre deux positions consécutives, la deuxième goutte est fortement ralenti par son passage à proximité de l'aimant et elle en ressort avec une vitesse qui n'est plus que 30% de sa vitesse initiale alors que la première conserve 85% de sa vitesse. L'étude détaillée de la déformation de la goutte et des transferts d'énergies est faite au chapitre 3.

2.5 Discussion sur la forme du potentiel

Dans ce paragraphe, nous cherchons à savoir, d'une manière générale, quels types de potentiels vont pouvoir engendrer les cas particuliers de capture en l'absence de dissipation d'énergie (comme celui de la figure 2.12). On sait que pour un potentiel en $-k/r$ (comme l'énergie potentielle gravitationnelle), ces situations n'existent pas et l'ensemble des trajectoires observées sont des coniques (ellipses, hyperboles ou paraboles).

Une condition nécessaire pour réaliser la situation de capture évoquée précédemment est la présence d'un maximum local de l'énergie effective. Pour un point de masse m évoluant dans un potentiel $E(r)$, l'énergie effective est $E_{eff}(r) = L^2/2mr^2 + E(r)$, où L est le moment cinétique ($L = mr^2\dot{\theta} = mV_{in}b$), conservé le long de la trajectoire.

Dans le cas de l'énergie gravitationnelle, l'énergie effective est $E_{eff}(r) = L^2/2mr^2 - k/r$ (fig. 2.15). Il n'existe donc qu'un seul point où la dérivée s'annule (en $r = L^2/mk$), ce qui définit le minimum de l'énergie effective. Un tel potentiel n'admet donc aucun maximum local et l'on ne peut par conséquent jamais obtenir une vitesse radiale nulle en partant d'une condition initiale où $\dot{r} \neq 0$.

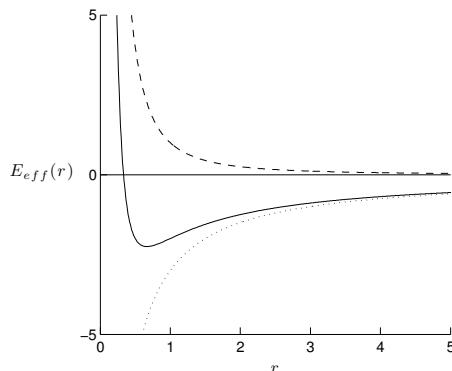
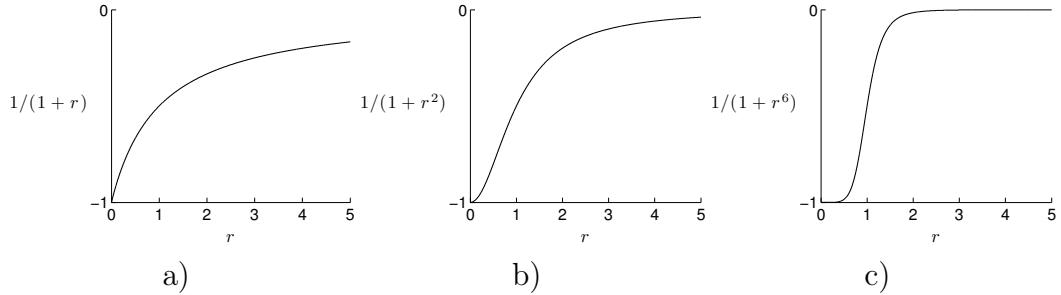


FIGURE 2.15 – a) Énergie effective pour un potentiel de type gravitationnel. La ligne en pointillés représente $-k/r$ (pour $k = 3$) et la ligne discontinue la courbe $L^2/2mr^2$ (pour $L^2/2m = 1$). La ligne en trait plein est l'énergie effective, somme de ces deux termes.

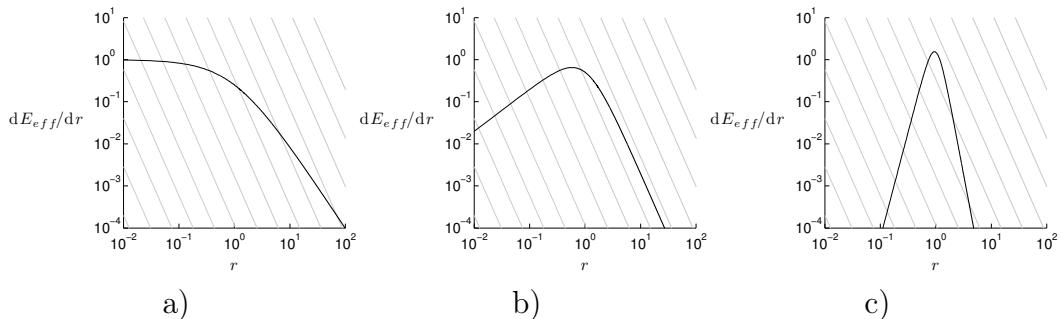
Revenons maintenant sur un potentiel en forme de puits de taille finie comme celui étudié précédemment (fig. 2.6a et éq. (2.5)). On peut trouver une condition sur la « raideur » du puits pour laquelle la capture est possible sans perte d'énergie. On considère des puits de potentiel de la forme $E_n(r) = -1/(1 + r^n)$. Plus n est élevé, plus le puits est raide. L'équation 2.5 choisie pour décrire le potentiel magnétique fait partie de cette famille de fonction, avec $n = 6$. La figure 2.16 représente trois de ces courbes, pour $n = 1, 2$ et 6 .

FIGURE 2.16 – Famille de fonction $E_n(r) = -1/(1+r^n)$. a) $n = 1$ b) $n = 2$ c) $n = 6$.

Nous cherchons les points où la dérivée de $E_{eff}(r)$ s'annule, ce qui revient à résoudre l'équation :

$$\frac{n r^{n-1}}{(1+r^n)^2} = \frac{L^2}{mr^3} \quad (2.12)$$

Pour cela, nous effectuons une résolution graphique, en traçant chacun de ces termes sur un diagramme en échelle logarithmique (fig. 2.17). Le membre de gauche est représenté par la ligne noire et le membre de droite est représenté en gris pour différentes valeurs de L , ce qui donne une famille de droites parallèles de pente -3 .

FIGURE 2.17 – Méthode graphique de recherche des extrema locaux de $E_{eff}(r)$ à partir de l'équation 2.12, pour différentes valeurs de n . Les axes sont en échelle logarithmique. Sur chaque figure, la ligne noire représente le terme $n r^{n-1} / (1 + r^n)^2$ et les droites grises le terme L^2 / mr^3 pour différentes valeurs de L . a) $n = 1$ b) $n = 2$ c) $n = 6$.

Nous constatons ainsi que pour $n = 1$ (fig. 2.17a), il existe toujours un point et un seul pour lequel les deux termes sont égaux, et ceci quel que soit L . $E_{eff}(r)$ admet donc toujours un minimum et il n'existe jamais de maximum. Pour $n = 2$, il existe un minimum pour des valeurs de L suffisamment faible. On remarque qu'au delà d'une certaine $L > L_c$, il n'y a plus aucune intersection, $E_{eff}(r)$ est alors strictement décroissante. Enfin, pour $n > 3$, il existe toujours deux points d'intersection lorsque $L < L_c$: un minimum et un maximum. Pour $L = L_c$, il existe un point d'inflexion sur E_{eff} et pour $L > L_c$, E_{eff} est strictement décroissante.

Ainsi, les situations de capture en l'absence de perte d'énergie peuvent exister à condition que le potentiel soit suffisamment raide. Pour des trous de taille finie (pour lesquels le potentiel a une valeur finie en $r = 0$), nous avons montré que la condition de capture ne peut apparaître que si le potentiel décroît plus rapidement que $-1/r^2$ lorsque r tend vers l'infini. Dans l'expérience de tous les jours, des situations où un objet se déplace à proximité d'un potentiel très raide sont rencontrées dans certains sports comme le basketball ou le golf. Lorsque la balle s'approche tangentiellement du trou dans lequel elle doit rentrer, il se peut qu'elle se mette à tourner plusieurs fois (autour du pot) avant de tomber au fond, ou de repartir dans certains cas. Une étude approfondie de l'interaction entre une balle de golf et un trou a été faite par Holmes [46].

2.6 Fronde magnétique

Nous avons vu qu'à l'aide d'aimants, nous pouvons dévier, ralentir et même capturer des gouttes d'oxygène liquide. Nous allons voir qu'il est également possible de les accélérer. Pour cela, l'idée est de déplacer l'aimant avec une vitesse horizontale rectiligne sous la plaque de verre pendant que la goutte passe au dessus. L'aimant peut alors, dans certains cas, emporter la goutte dans sa trajectoire pendant un certain temps et la relancer ainsi avec une vitesse qui peut être supérieure à sa vitesse initiale.

2.6.1 Expérience avec un aimant mobile

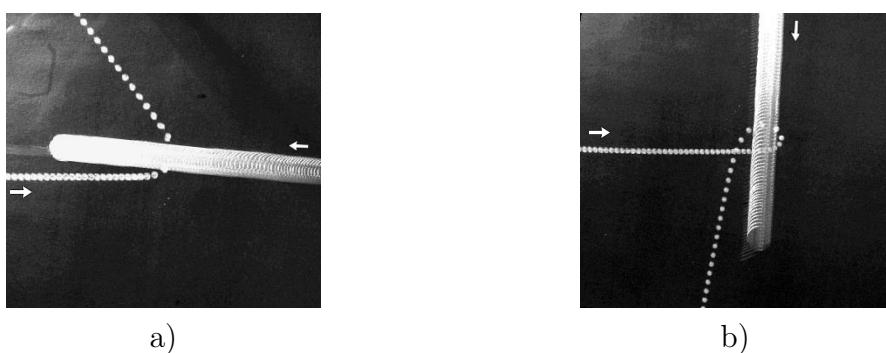


FIGURE 2.18 – Chronophotographies d'une goutte millimétrique passant à proximité d'un aimant (de diamètre 1 cm) se déplaçant à vitesse constante $U = 7 \text{ cm/s}$. a) « Choc » frontal : la goutte arrive avec une vitesse $V_{in} = 12 \text{ cm/s}$ et l'aimant arrive de la droite. La goutte est déviée d'environ 125° et repart à une vitesse $V_{out} = 21.5 \text{ cm/s}$. b) « Choc » latéral. La goutte arrive à une vitesse $V_{in} = 11 \text{ cm/s}$ devant l'aimant, perpendiculairement à celui-ci. Elle est déviée de 260° et repart à $V_{out} = 18 \text{ cm/s}$. Intervalle de temps : 20 ms pour les deux figures.

Nous avons réalisé cette expérience dans deux situations : un « choc » frontal où l'aimant arrive en sens opposé à celui de la goutte (fig. 2.18a), et un « choc » latéral où l'aimant arrive perpendiculairement à la goutte (fig. 2.18b). Pour les deux expériences, la goutte arrive par la gauche avec une vitesse initiale de l'ordre de 10 cm/s. L'aimant arrive par la droite sur la première figure et par le haut sur la seconde. On appelle U la vitesse de l'aimant, valant 7 cm/s dans les deux expériences. En pratique, l'aimant est attaché à un fil enroulé à vitesse constante par un moteur. Comme on peut le voir, la goutte, en plus d'être déviée, est accélérée. Sur la première figure, la goutte est déviée d'environ 125° et ressort avec une vitesse $V_{out} = 21.5$ cm/s soit près de deux fois sa vitesse initiale. Sur la deuxième figure, la déflexion est proche de 260° et la vitesse de sortie V_{out} vaut 18 cm/s.

Nous créons ainsi une sorte de « collision » (bien que les deux objets ne puissent jamais entrer en contact) entre un objet très massif (l'aimant) et un autre très léger (la goutte). On comprend l'effet observé par une analogie très simple [47] : si on lance une balle de masse m à une vitesse v assez lente, sur un camion (de masse M) roulant à grande vitesse (V), la balle va rebondir sur le camion et repartir avec une vitesse v' bien plus grande que sa vitesse initiale. Le camion, lui, n'a perdu qu'une infime quantité de vitesse. Si l'on considère que le choc est élastique, la quantité d'énergie gagnée par la balle est égale à celle perdue par le camion. La conservation de l'énergie nous donne donc :

$$\frac{v'^2 - v^2}{V'^2 - V^2} = \frac{M}{m} \ll 1 \quad (2.13)$$

Le camion ayant une masse très grande par rapport à celle de la balle, sa vitesse ne varie presque pas alors que la balle est grandement accélérée.

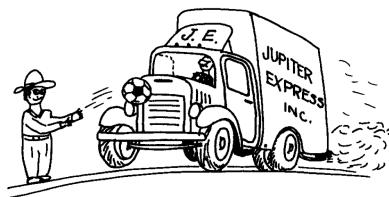


FIGURE 2.19 – Schéma d'une expérience analogue, où l'on lance à faible vitesse une balle sur un camion arrivant rapidement. La balle rebondit alors sur le camion et repart avec une vitesse plus élevée que sa vitesse initiale. Le camion, lui, ne ralentit quasiment pas. Tiré de [47].

Cet effet est connu dans le domaine de la mécanique spatiale sous le nom d'« assistance gravitationnelle » ou « fronde gravitationnelle », où l'attraction d'un astre tel qu'une planète ou un satellite est utilisée pour modifier (à distance et non plus par collision) la vitesse d'un engin spatial. L'effet a été utilisé pour la première fois autour d'une planète par la sonde Mariner 10, lancée en 1973 par la NASA, qui

utilisa l'attraction de Vénus pour accélérer sa trajectoire et atteindre Mercure. Le dispositif a par la suite été utilisé dans de nombreux programmes spatiaux parmi lesquels le plus remarquable est sans doute le programme Voyager. Ce programme a été mis sur pied pour exploiter une conjonction rare des planètes externes du système solaire (qui se produit environ tous les 175 ans) permettant d'utiliser l'effet de « fronde » à répétition. Les sondes Voyager 1 et 2 lancées en 1977 ont ainsi pu survoler Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune, utilisant à chaque passage la gravité de l'astre survolé pour se propulser vers le prochain. Voyager 2 a ainsi atteint Neptune en 12 ans au lieu de 30 sans l'aide de l'effet « fronde ». Les deux sondes se trouvent actuellement aux limites du système solaire et sont toujours en fonctionnement : elles transmettent des données, notamment sur le champ magnétique solaire. La sonde Voyager 1 est ainsi l'objet construit par l'homme se trouvant le plus loin de la Terre, à quelques 17 milliards de kilomètres de son lieu de fabrication.

2.6.2 Vitesse de sortie pour un choc frontal

Pour une déflexion fixée à 180°

Revenons à notre expérience. Nous voulons connaître la vitesse de sortie de la goutte en fonction de sa déviation. Commençons par nous intéresser au cas simple où le choc est frontal et où la goutte fait demi-tour. La figure 2.20 représente cette situation. Dans le raisonnement qui suit, nous ne nous intéressons plus aux détails de l'interaction entre la goutte et l'aimant mais seulement aux vitesses initiales et finales des objets. Les résultats ne sont donc pas spécifiques aux gouttes d'oxygène liquide mais peuvent s'appliquer à tout système de deux corps en interaction.



FIGURE 2.20 – Schéma de l'interaction entre une goutte et un aimant en mouvement à vitesse U dans le référentiel du laboratoire \mathbf{R} . Le référentiel \mathbf{R}' est le référentiel de l'aimant, dans lequel les vitesses initiales et finales de la goutte sont identiques. La déflexion est fixée à 180° .

On appelle \mathbf{R} le référentiel du laboratoire et \mathbf{R}' le référentiel du centre de masse. La masse de l'aimant étant très grande devant celle de la goutte, le référentiel du centre de masse est donc le référentiel de l'aimant. $V_{in/R'}$ et $V_{out/R'}$ sont les modules des vitesses initiales et finales dans \mathbf{R}' . La conservation de l'énergie nous donne :

$$V_{out/R'} = V_{in/R'} \quad (2.14)$$

La composition des vitesses nous donne les vitesses dans \mathbf{R} :

$$V_{in/R} = V_{in/R'} - U \quad (2.15)$$

$$V_{out/R} = V_{out/R'} + U \quad (2.16)$$

Ce qui nous donne la vitesse de sortie dans \mathbf{R} :

$$V_{out/R} = V_{in/R} + 2U \quad (2.17)$$

Ainsi, dans le cas où la déflexion de la trajectoire est de 180° , la goutte accroît sa vitesse de deux fois la vitesse de l'aimant. Ceci est le cas le plus « favorable » lors d'un choc frontal.

Pour une déflexion quelconque

Laissons à présent l'angle α libre (déterminé par les détails de l'interaction) et cherchons comment $V_{out/R}$ en dépend. Nous appelons α' l'angle de déflexion dans le repère \mathbf{R}' .

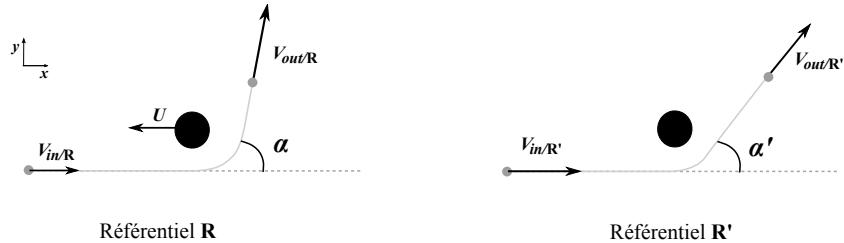


FIGURE 2.21 – Schéma de l'interaction entre une goutte et un aimant en mouvement à vitesse U dans le référentiel du laboratoire \mathbf{R} . Le référentiel \mathbf{R}' est le référentiel de l'aimant, dans lequel les vitesses initiale et finale de la goutte sont identiques.

La vitesse de sortie a maintenant deux composantes :

$$\vec{V}_{out/R} = V_{out/R} (\cos \alpha \cdot \vec{e}_x + \sin \alpha \cdot \vec{e}_y) \quad (2.18)$$

Dans le référentiel \mathbf{R}' , nous avons toujours $V_{out/R'} = V_{in/R'}$ (éq. (2.14)). De la composition des vitesses nous tirons :

$$V_{in/R} = V_{in/R'} - U \quad (2.19)$$

$$V_{out/R} \cos \alpha = V_{out/R'} \cos \alpha' - U \quad (2.20)$$

$$V_{out/R} \sin \alpha = V_{out/R'} \sin \alpha' \quad (2.21)$$

Ce qui nous donne le module de la vitesse de sortie dans \mathbf{R} :

$$V_{out/R}^2 = V_{out/R'}^2 - 2U V_{out/R'} \cos \alpha' + U^2 \quad (2.22)$$

Par ailleurs, en utilisant les équations 2.19 et 2.20, nous pouvons exprimer $V_{out/R'}$ et $\cos \alpha'$ en fonction de U et $V_{in/R}$.

$$V_{out/R'} = V_{in/R} + U \quad (2.23)$$

$$\cos \alpha' = \frac{V_{out/R} \cos \alpha + U}{V_{in/R} + U} \quad (2.24)$$

En combinant ces trois dernières équations, nous obtenons une équation du deuxième degré à résoudre pour la vitesse de sortie dans le référentiel **R** :

$$(V_{out/R} + U)^2 + 2U(\cos \alpha - 1) V_{out/R} = (V_{in/R} + U)^2 \quad (2.25)$$

qui a une seule solution positive. Toutes les vitesses étant exprimées dans **R**, nous n'indiquons plus le référentiel en indice :

$$V_{out}(\alpha) = -U \cos \alpha + \sqrt{(U + V_{in})^2 + U^2 (\cos^2 \alpha - 1)} \quad (2.26)$$

Si $\alpha = 0^\circ$, la vitesse de sortie est égale à la vitesse d'entrée. Dans le cas où $\alpha = 180^\circ$, nous retrouvons bien l'équation 2.17. La fonction $V_{out}(\alpha)$ est tracée sur la figure 2.22 en reprenant les conditions expérimentales de la figure 2.18a ($V_{in} = 12$ cm/s et $U = 7$ cm/s). Elle prédit une vitesse de sortie de 22 cm/s pour une déflexion de 125° , ce qui est très proche de la valeur mesurée de 21.5 cm/s.

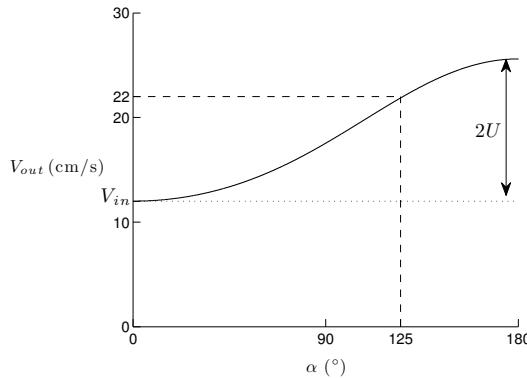


FIGURE 2.22 – Vitesse de sortie V_{out} de la goutte (dans le repère **R**) en fonction de l'angle de déviation α , calculée à partir de l'équation 2.26, en prenant les conditions de l'expérience de la figure 2.18a : $V_{in} = 12$ cm/s et $U = 7$ cm/s.

Pour un choc frontal, l'accélération de la goutte sera maximale pour une déflexion de 180° . Dans la limite $U \gg V_{in}$, la vitesse de sortie maximale vaut $V_{out} = 2U$. C'est le cas d'un ballon de football que l'on frappe du pied : initialement à l'arrêt, il part avec une vitesse égale à deux fois la vitesse du pied du joueur. Étant données les symétries du problème ainsi posé, on a $V_{out}(180 + \alpha) = V_{out}(180 - \alpha)$. Nous allons voir que ceci n'est plus le cas pour un choc latéral.

2.6.3 Vitesse de sortie pour un choc latéral

Nous pouvons procéder au même raisonnement pour un choc latéral. La figure 2.23 représente cette situation dans les repères \mathbf{R} et \mathbf{R}' . Le calcul étant très similaire à celui effectué au paragraphe précédent, nous donnons directement le résultat de la vitesse de sortie dans \mathbf{R} :

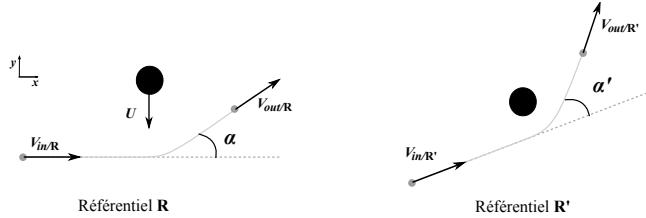


FIGURE 2.23 – Schéma de l’interaction entre une goutte et un aimant dans le cas d’un choc latéral, dans le référentiel du laboratoire (\mathbf{R}) et dans le référentiel de l’aimant (\mathbf{R}').

$$V_{out}(\alpha) = -U \sin \alpha + \sqrt{U^2 \sin^2 \alpha + V_{in}^2} \quad (2.27)$$

La solution n’est plus symétrique par rapport à $\alpha = 180^\circ$. En effet, si la goutte sort avec un angle $\alpha = 90^\circ$, elle se retrouve avec une vitesse opposée à U alors qu’elle sera dans le même sens si $\alpha = 270^\circ$. L’équation 2.27 est représentée sur la figure 2.24 pour les conditions de l’expérience 2.18b ($V_{in} = 11$ cm/s et $U = 7$ cm/s).

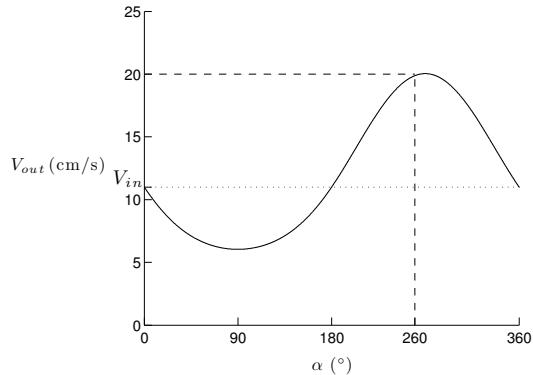


FIGURE 2.24 – Vitesse de sortie V_{out} dans le repère du laboratoire pour un impact latéral, calculé à partir de l’équation 2.27 avec les conditions de l’expérience de la figure 2.18b ($V_{in} = 11$ cm/s et $U = 7$ cm/s).

L’équation 2.27 donne une vitesse de sortie de 20 cm/s pour une déflexion de 260° , ce qui est relativement proche de notre mesure de $V_{out} = 18$ cm/s.

Le choc latéral est intéressant par rapport au cas frontal car la vitesse de sortie peut être inférieure à la vitesse d’arrivée dans certains cas ($\alpha < 180^\circ$), comme on le constate sur la figure 2.24. La vitesse de sortie est minimale pour $\alpha = 90^\circ$ et vaut :

$$V_{out}(90^\circ) = \sqrt{U^2 + V_{in}^2} - U \quad (2.28)$$

Si la vitesse de l'aimant est très grande devant la vitesse de la goutte, celle-ci peut être totalement arrêtée ($V_{out}(90^\circ) = 0$). Nous ne possédons pas de mesures pour ce cas. Le cas le plus favorable pour l'accélération de la goutte est donc $\alpha = 270^\circ$, pour lequel la vitesse de sortie vaut :

$$V_{out}(270^\circ) = \sqrt{U^2 + V_{in}^2} + U \quad (2.29)$$

Dans la limite où $U \gg V_{in}$, on retrouve la même vitesse de sortie $V_{out} = 2U$ que dans le cas frontal. Enfin, dans le cas où la goutte fait un demi-tour ($\alpha = 180^\circ$), la vitesse de sortie est égale à V_{in} . Ceci est vérifié expérimentalement, comme on peut le voir sur la figure 2.25, où une goutte arrive à une vitesse $V_{in} = 10.5$ cm/s et est défléchie de 186° . On mesure une vitesse de sortie identique à la vitesse d'entrée à 2% près. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'effet fronde est utilisé pour le

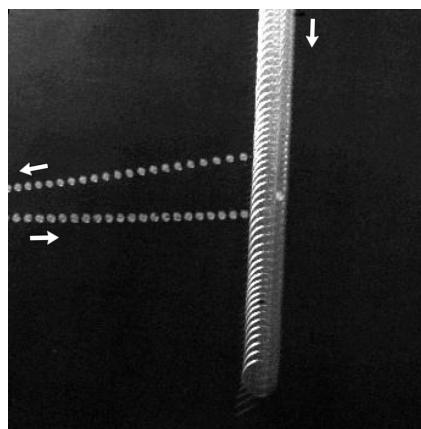


FIGURE 2.25 – Chronophotographies d'une goutte millimétrique passant à proximité d'un aimant (de diamètre 1 cm) se déplaçant à vitesse constante $U = 7$ cm/s. La goutte arrive avec une vitesse $V_{in} = 10.5$ cm/s devant l'aimant. Comme sur la figure 2.18b, elle passe derrière l'aimant, et dévie ici de 186° . La vitesse de sortie est identique à la vitesse d'entrée à 2% près. Intervalle de temps : 33 ms.

guidage et la propulsion d'engins spatiaux. Il peut aussi être utilisé, sous certaines conditions, pour les ralentir et les mettre ainsi en orbite autour de planètes lointaine sans dépenser beaucoup de carburant. Un engin s'approchant d'une planète isolée ne pourra décrire que des hyperboles ou des paraboles autour de cet astre et ne ralentira donc pas dans le référentiel de la planète. Mais si la planète possède un satellite naturel en orbite autour d'elle, l'effet fronde peut être réalisé autour de ce dernier. L'engin ne décélère pas dans le référentiel de la lune mais décélère dans le référentiel de la planète. Cet effet assez subtil de mise en orbite peut être

effectivement retrouvé dans des problèmes à trois corps [48]. Cet effet pourrait ainsi expliquer pourquoi certains satellites de grandes planètes gazeuses, tel que Phœbé (un satellite de Saturne), sont si différents des autres satellites de la même planète. Comme on le remarque sur la figure 2.26, Phœbé ressemble beaucoup plus à un astéroïde qu'à une lune. Mais ce qui le rend surtout différent des autres satellites de Saturne est son orbite rétrograde : Phœbe tourne dans le sens contraire de rotation de Saturne et de la plupart des autres satellites. Il semble donc peu probable qu'il ait été formé de la même manière que ses voisins : il a vraisemblablement été « capturé » par l'une des lunes de Saturne.



FIGURE 2.26 – Cliché de Phœbé pris par la sonde Cassini en 2004 [49]. Le diamètre moyen est de 200 km

2.7 Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible d'influer sur la trajectoire d'une goutte d'oxygène liquide en caléfaction se déplaçant sur un support horizontal à l'aide d'aimants. Les gouttes, se déplaçant de façon rectiligne et uniforme en l'absence de champ magnétiques, peuvent être déviées, ralenties, capturées ou même accélérées grâce à des aimants. Nous avons étudié de manière quantitative les trajectoires et nous avons montré qu'elles pouvaient être décrites en grande partie à l'aide d'un modèle considérant la goutte comme une masse ponctuelle se déplaçant sans friction dans un potentiel magnétique. Ce modèle rends compte de la position du péricentre des trajectoires, de leur déflexion avec une précision de l'ordre de 10°, ainsi que ce certaines situations de « mise en orbite » où la goutte se met à tourner autour de l'aimant à vitesse angulaire constante et vitesse radiale nulle. Nous avons montré que ces situations de captures peuvent apparaître dans des systèmes conservatifs à condition que le potentiel dans lequel évolue l'objet soit suffisamment raide (cette situation n'est pas réalisable pour un potentiel du type gravitationnel en $-r^{-1}$). Enfin, nous avons réalisé des expériences où l'aimant se déplace à vitesse constante dans le référentiel du laboratoire et avons montré que les gouttes d'oxygène rencontrant cet aimant peuvent alors être accélérées. Ces expériences reproduisent à l'échelle de quelques centimètres le phénomène utilisé par certaines sondes spatiales pour accélérer leurs trajectoires interplanétaires.

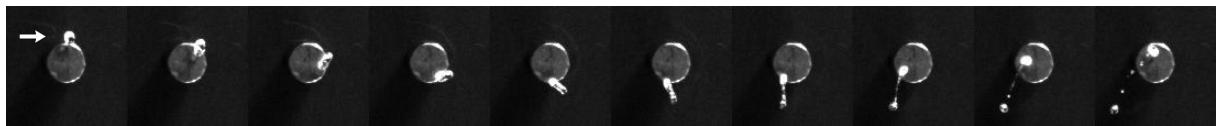


FIGURE 2.27 – Goutte d'oxygène de rayon 1.7 mm arrivant à 21 cm/s sur un aimant de 10 mm de diamètre. La flèche blanche indique la direction du mouvement. La goutte s'allonge lors de sa rotation et se fragmente en gouttelettes.

On peut imaginer bien d'autres questions sur ce système. Par exemple, on peut se demander quel est comportement de gouttes plus grandes que la longueur capillaire ($a = 1.1$ mm). La figure 2.27, montre une goutte de rayon $R = 1.7$ mm en rotation autour d'un aimant. On observe une élongation importante de la goutte, puis une fragmentation en deux gouttes secondaires et quatre gouttelettes satellites. Cette observation laisse penser que la force centrifuge est devenue plus importante que la tension de surface qui assure l'intégrité de la goutte. Dans la limite où l'aimant est petit devant la taille de la goutte, on pourrait également s'attendre à un gradient de force de part et d'autre de la goutte, entraînant une « force de marée » sur la goutte.

Chapitre 3

Mécanismes d'échange d'énergie

Sommaire

3.1	Introduction	59
3.2	Expériences	60
3.2.1	Expériences préliminaires	60
3.2.2	Expériences avec un barreau aimanté	61
3.3	Vitesse critique de capture	64
3.3.1	Perte de vitesse en l'absence de friction	65
3.3.2	Variation de la vitesse critique avec la distance à l'aimant	68
3.3.3	Déformation de la goutte	70
3.4	Dissipation d'énergie dans le film de vapeur	71
3.4.1	Épaisseur du film de vapeur	72
3.4.2	Friction dans le film de vapeur	74
3.5	Expériences préliminaires avec un solide en caléfaction	75
3.6	Conclusion	77

3.1 Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les trajectoires des gouttes d'oxygène dans un champ magnétique sont bien décrites en considérant la goutte comme un point matériel (indéformable) se déplaçant sans friction dans un potentiel magnétique. Ce modèle permet notamment de rendre compte de la déviation des trajectoires avec une précision d'une dizaine de degrés. Il permet également d'expliquer certaines situations de capture, où la goutte ne parvient pas à s'échapper de l'attraction de l'aimant et se met « en orbite » autour de lui avec une vitesse radiale nulle et une vitesse angulaire constante (fig. 2.4d). Cependant, ce modèle n'explique

pas toutes les situations de capture : ainsi, une goutte arrivant centrée sur l'aimant ($b = 0$ mm) devrait passer au dessus et ressortir du piège avec une vitesse quasi-identique à sa vitesse d'arrivée, et ceci quelle que soit sa vitesse initiale. Or on remarque que les gouttes sont toujours piégées lorsque leur vitesse initiale est inférieure à 15 cm/s, pour peu qu'elles soient à moins de 10 mm de l'aimant. Elles décrivent alors des trajectoires avec une vitesse radiale oscillante (fig. 2.4e) au dessus de l'aimant. Il nous faut donc raffiner notre modèle pour rendre compte de ces situations de capture.

La friction sur les gouttes en caléfaction est extrêmement faible du fait de l'absence totale de contact direct avec le solide, et provient principalement des frottements de l'air. Cependant, un aspect important négligé jusque là est la déformation de la goutte le long de sa trajectoire. On s'attend notamment à ce qu'elle soit aplatie lorsqu'elle se trouve juste au dessus de l'aimant (chapitre 1). Il peut y avoir donc des transferts entre énergies cinétique, magnétique et superficielle.

3.2 Expériences

3.2.1 Expériences préliminaires

Pour comprendre les mécanismes d'échange d'énergie lorsqu'une goutte d'oxygène passe près d'un aimant, nous avons effectué des expériences similaires à celles du chapitre précédent où une goutte passe au-dessus d'un aimant situé sous une plaque de verre, en fixant le paramètre b à zéro (la goutte passe au-dessus de l'aimant, sans être déviée) et en filmant l'expérience de côté (et non plus de dessus).

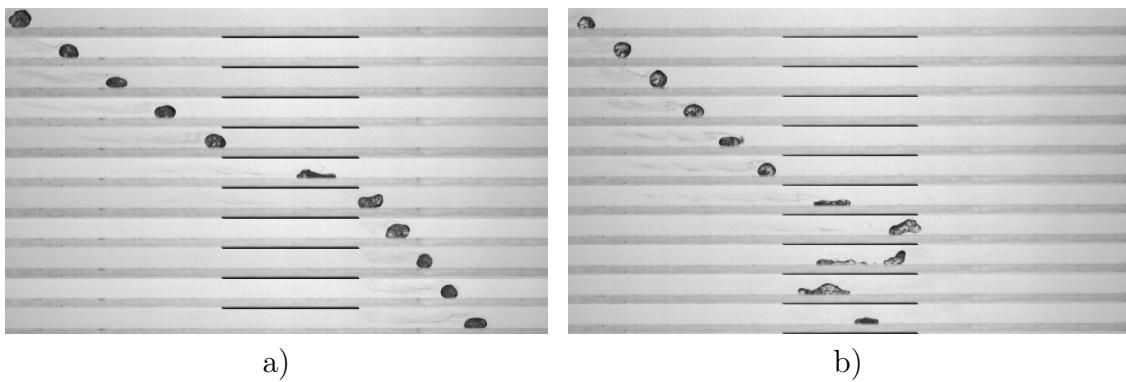


FIGURE 3.1 – Goutte d'oxygène liquide de rayon $R = 0.7$ mm lors de son passage au dessus d'un aimant (de diamètre 1 cm), vue de côté. a) $V_{in} = 16$ cm/s. La goutte est très déformée lors de son passage et elle est ralentie : $V_{out} = 7$ cm/s. b) $V_{in} = 10$ cm/s. La goutte ne parvient pas à s'échapper et se met à osciller au dessus de l'aimant. Intervalle de temps : 25 ms sur les deux images.

Ce nouvel angle de vue permet de suivre la déformation de la goutte. Sur la

figure 3.1a, une goutte arrive avec une vitesse initiale proche de 16 cm/s. Lorsqu'elle s'approche de l'aimant, elle accélère et s'aplatit fortement. Après être passée au-dessus du piège magnétique, sa vitesse est environ deux fois moindre ($V_{out} = 7$ cm/s). Sur la deuxième figure, la goutte arrive plus lentement, à 10 cm/s. De la même manière que précédemment, la goutte est accélérée et aplatie, mais ne parvient pas à s'échapper de l'attraction de l'aimant. Elle reste donc piégée et se met à osciller. La présence de l'aimant entraîne donc une décélération, voire une capture. Pour étudier les mécanismes physiques à l'origine de cette perte de vitesse, nous utilisons un aimant en forme de barreau, placé transversalement à la trajectoire de la goutte. La goutte n'est alors plus déviée mais est simplement ralentie.

3.2.2 Expériences avec un barreau aimanté

Perte de vitesse

Les expériences présentées dans ce paragraphe ont été réalisées avec un aimant en forme de barreau (fig. 3.2a) de section carrée, de 10 mm de côté et de 40 mm de longueur. L'aimant étant très long par rapport à la taille de la goutte, il n'y a plus de déflexion de la trajectoire et le problème se ramène à une dimension. Cet aimant est de force comparable au précédent (la mesure du champ se trouve dans l'annexe A) et il est toujours situé à 2 mm en dessous de la plaque sur laquelle se déplace la goutte.

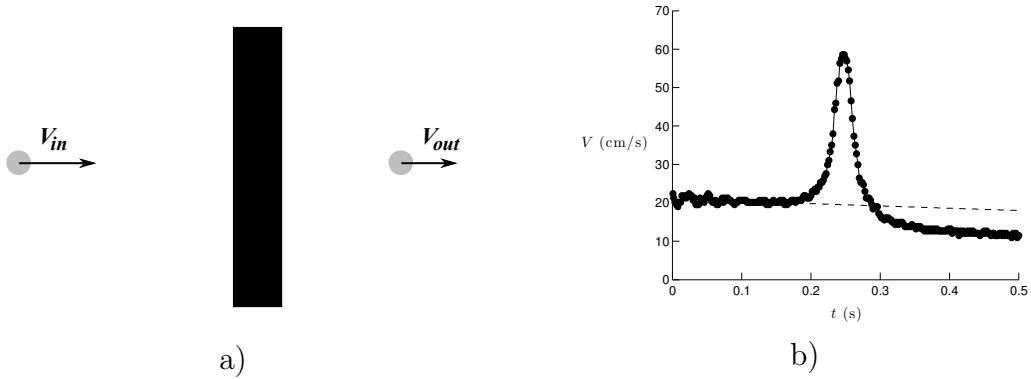


FIGURE 3.2 – a) Schéma de l'expérience avec un aimant en forme de barreau, vue de dessus. b) Vitesse V d'une goutte de rayon $R = 1$ mm en fonction du temps lors de son passage au dessus de l'aimant. La goutte arrive à 20 cm/s, accélère brutalement et sort du piège à 12 cm/s. On remarque une faible décélération de la goutte avant son arrivée sur l'aimant. La ligne pointillée est un ajustement des données pour $t < 0.15$ s par l'équation $v(t) = v_o - \Gamma t$, avec $v_o = 21$ cm/s et $\Gamma = 6$ cm/s².

La vitesse de la goutte en fonction du temps est représentée sur la figure 3.2b pour une expérience typique où une goutte de rayon millimétrique est envoyée à

$V_{in} = 20$ cm/s. On observe une faible décélération avant que la goutte n'atteigne l'aimant, que l'on peut estimer en mesurant la pente sur les données pour $t < 0.15$ s. Un ajustement par l'équation $v(t) = v_o - \Gamma t$ (en pointillés sur la figure 3.2b) donne une vitesse $v_o = 21$ cm/s et une décélération $\Gamma = 6$ cm/s², qui correspond à une friction de l'ordre de 1 μ N, exercée par les frottements de l'air et le cisaillement du film de vapeur, que nous avons discuté au chapitre 1 (§1.1.2). Lors de son passage au-dessus de l'aimant, la goutte accélère fortement jusqu'à une vitesse proche de 60 cm/s, puis ralentit avant de s'extraire du piège à vitesse $V_{out} = 12$ cm/s nettement inférieure à la vitesse attendue en l'absence l'aimant.

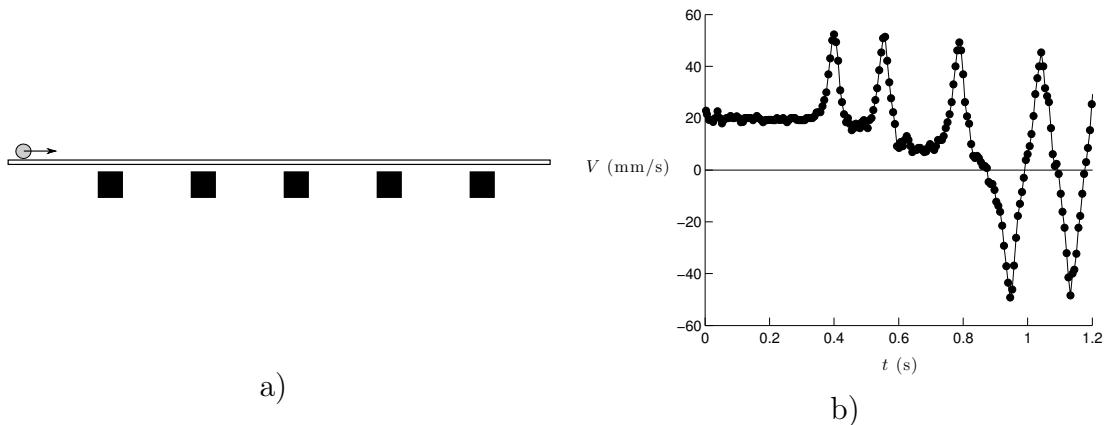


FIGURE 3.3 – a) Schéma de l'expérience où une goutte d'oxygène est lancée sur une plaque sous laquelle se trouve une série d'aimants, vue de côté. b) Vitesse de la goutte en fonction du temps pour cette expérience. La vitesse initiale de la goutte est $V_{in} = 20$ cm/s. À chaque passage au-dessus d'un aimant, la goutte perd un peu de vitesse et elle est capturée lors de son passage sur le troisième aimant. Sa vitesse s'annule et la goutte se met à osciller.

La même expérience peut être réalisée en plaçant non plus un, mais une série d'aimants placés les uns derrière les autres (fig. 3.3a). Une goutte d'oxygène arrivant rapidement perd une certaine quantité d'énergie cinétique à chaque passage et elle peut ainsi être ralentie jusqu'à être finalement capturée. La figure 3.3b représente la vitesse d'une goutte arrivant à 20 cm/s en fonction du temps. Après le premier aimant, la vitesse n'est plus de que de 15 cm/s puis de 8 cm/s après de second. Finalement, après le troisième piège, la vitesse moyenne s'annule, la goutte rebroussant chemin et se mettant à osciller au-dessus de l'aimant.

Cette expérience est répétée pour différentes vitesses initiales comprises entre 1 et 60 cm/s. Pour chaque aimant, nous mesurons la vitesse d'arrivée de la goutte V_{in} et la vitesse de sortie V_{out} . Les résultats sont représentés sur la figure 3.4 où l'on trace V_{out} en fonction de V_{in} . Il existe une vitesse critique, que l'on appellera V^* par la suite, en dessous de laquelle la goutte ne parvient pas à s'échapper ($V_{out} = 0$). On mesure une vitesse critique $V^* = 13.5$ cm/s, comparable à celle mesurée pour l'aimant cylindrique (pour $b = 0$ mm). Lorsque la vitesse initiale est supérieure à V^* ,

la goutte parvient à s'échapper. Pour $V_{in} \gtrsim V^*$, la vitesse de sortie est nettement inférieure à la vitesse d'entrée. À mesure que la vitesse initiale augmente, l'écart $V_{in} - V_{out}$ diminue et semble tendre vers zéro lorsque $V_{in} \gg V^*$.

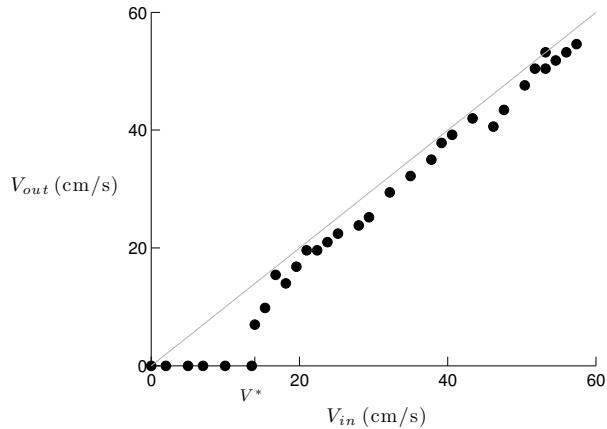


FIGURE 3.4 – Vitesse finale V_{out} d'une goutte s'oxygène de rayon $R = 1$ mm après son passage au dessus d'un aimant barreau, en fonction de sa vitesse initiale V_{in} . Le trait gris représente la droite $V_{out} = V_{in}$.

Amplitude et durée de la déformation

On mesure la déformation de la goutte lors de son passage sur l'aimant en mesurant son rayon maximal R_{max} qu'elle atteint lors de l'étalement. Comme on le constate sur la figure 3.5a, la déformation est de l'ordre de $R_{max}/R = 1.3$ et elle ne dépend pas de la vitesse initiale de la goutte. On peut comparer cette valeur à la déformation statique attendue sous un gradient de champ similaire, calculée au chapitre 1. La déformation, déduite de l'équation (1.15) et de la mesure du champ magnétique, est $R_{max}/R = 1.26$. Ainsi, la déformation lors du passage au-dessus de l'aimant est proche de celle d'une goutte au repos dans un champ identique.

On mesure également le temps δt mis par la goutte pour atteindre le rayon maximal. Il ne varie que très peu avec V_{in} , et il est de l'ordre de 15 ms (fig 3.5b). Ce temps est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de vibration d'une goutte. Une goutte peut, en effet, être vue comme un oscillateur : elle possède une tension de surface qui la pousse à reprendre sa forme d'équilibre lorsqu'elle est déformée et une masse qui lui confère une certaine inertie quand elle est en mouvement. On peut donc en déduire une période d'oscillation de la goutte $T \sim \sqrt{\rho R^3 / \gamma} \sim 10$ ms. Ce temps caractéristique apparaît dans les expériences de rebond d'une goutte en caléfaction : il a été montré que le temps de contact entre la goutte et le substrat lors de l'impact est indépendant de la vitesse d'impact et est de l'ordre

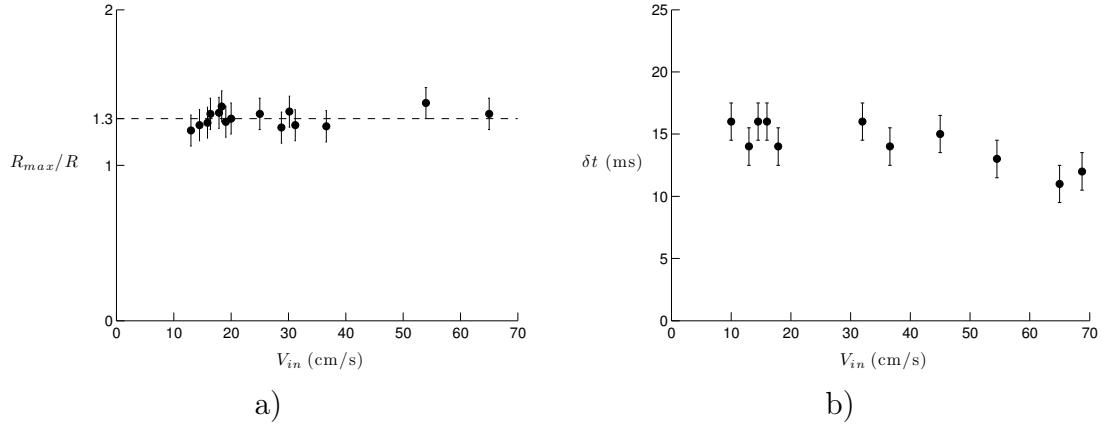


FIGURE 3.5 – a) Rayon maximal R_{max} atteint par une goutte de rayon R millimétrique lors de son passage au dessus de l'aimant, en fonction de sa vitesse V_{in} . b) Temps de déformation δt de la goutte en fonction de V_{in}

de $\sqrt{\rho R^3 / \gamma}$ [6].

Si la goutte d'oxygène passe assez lentement sur l'aimant, on s'attend à retrouver ce temps caractéristique de déformation. En revanche, si la vitesse initiale est trop élevée, on peut imaginer que la goutte n'ait plus le temps de se déformer complètement pendant son passage. Pour une goutte arrivant à vitesse V élevée sur un aimant de largeur $L = 1$ cm, le temps de passage sera de l'ordre de L/V . Ce temps est plus court que le temps de déformation si :

$$V > L \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R^3}} \sim 1 \text{ m/s} \quad (3.1)$$

On s'attend donc à un temps de déformation plus faible pour une vitesse de quelques m/s. Ces vitesses élevées sont difficilement accessible avec notre dispositif expérimental car elles deviennent de l'ordre de grandeur de la vitesse terminale d'une goutte non-mouillante sur un plan incliné [17]. Dans nos expériences, la vitesse est au maximum de 0.7 m/s, pour laquelle on semble observer une légère diminution du temps de déformation (fig. 3.5b). Il reste cependant toujours de l'ordre de $\sqrt{\rho R^3 / \gamma}$.

3.3 Vitesse critique de capture

Nous cherchons à déterminer la vitesse critique de capture en considérant que la friction sur la goutte est négligeable mais qu'une partie de l'énergie du système peut être stockée dans les modes de déformation de la goutte.

3.3.1 Perte de vitesse en l'absence de friction

Un objet sans friction et indéformable n'a aucune raison de ralentir si l'énergie totale du système est conservée. En revanche, si l'objet est capable de se déformer, une partie de l'énergie totale du système va être stockée sous forme d'énergie de déformation (comme dans le cas du rebond d'une goutte). Dans notre cas, l'énergie totale est la somme de trois énergies : cinétique, magnétique et de déformation. Cette énergie est conservée au cours du temps si les frictions sur la goutte sont négligeables.

$$E_{tot} = E_{cin}(t) + E_{mag}(t) + E_{def}(t) \quad (3.2)$$

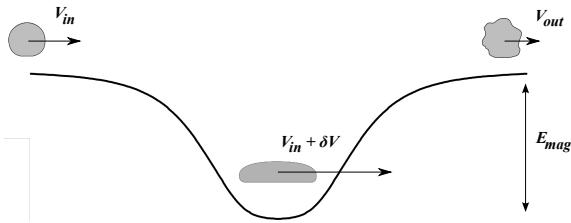


FIGURE 3.6 – Schéma représentant la goutte à différents instants lors de son passage sur un piège magnétique. Au début (à gauche) la goutte se trouve loin de l'aimant. Elle avance à une vitesse V_{in} et son énergie est purement cinétique. Lorsqu'elle se rapproche, elle accélère et elle est déformée sous l'influence de l'aimant. Enfin, elle s'échappe à une vitesse V_{out} en vibrant.

Au début de la trajectoire, l'énergie est purement cinétique et vaut $mV_{in}^2/2$: les énergies magnétique et de déformation sont nulles. Lorsque la goutte se trouve sur l'aimant, l'énergie magnétique est minimale, l'énergie de déformation maximale et l'énergie cinétique augmente. La conservation de l'énergie entre ces deux instants s'écrit :

$$\frac{1}{2} mV_{in}^2 = \frac{1}{2} m (V_{in} + \delta V)^2 - E_{mag} + E_{def} \quad (3.3)$$

Pour réussir à s'éloigner de l'aimant, la goutte doit franchir une barrière d'énergie magnétique. Elle en sera capable si son énergie cinétique est suffisamment élevée. Cette condition s'écrit :

$$\frac{1}{2} m (V_{in} + \delta V)^2 \geq E_{mag} \quad (3.4)$$

En combinant ces deux équations, on trouve une condition sur l'énergie cinétique minimale pour laquelle la goutte s'échappera :

$$\frac{1}{2} mV_{in}^2 \geq E_{def} \quad (3.5)$$

On obtient ainsi une vitesse critique V^* en dessous de laquelle la goutte sera capturée :

$$V^* = \sqrt{\frac{2E_{def}}{m}} \quad (3.6)$$

Si la goutte arrive avec une vitesse V_{in} inférieure à V^* , elle ne s'échappera pas de l'attraction de l'aimant. Pour connaître la vitesse critique de capture, il nous faut évaluer le coût énergétique de la déformation. On identifie deux contributions à ce coût :

- L'énergie de surface : déformer la goutte revient à augmenter sa surface. Si $\delta\Sigma$ est l'accroissement de surface maximal de la goutte, l'énergie de surface est de l'ordre de $\gamma \delta\Sigma$. La variation de surface s'écrit en loi d'échelle $\delta\Sigma \sim 2R\delta R + \delta R^2$. À faible déformation, ($\delta R \ll R$), le terme δR^2 est négligeable. L'énergie de surface dans cette limite est donc :

$$E_{surface} \approx 2\gamma R\delta R \quad (3.7)$$

Comme dans le rebond d'une goutte (fig. 3.16), cette énergie peut dans certains cas être convertie en énergie cinétique verticale et donner lieu à un bond comme on peut le voir sur la figure 3.7, où le liquide, après être passé sur l'aimant, ne touche plus le substrat pendant quelques instants.

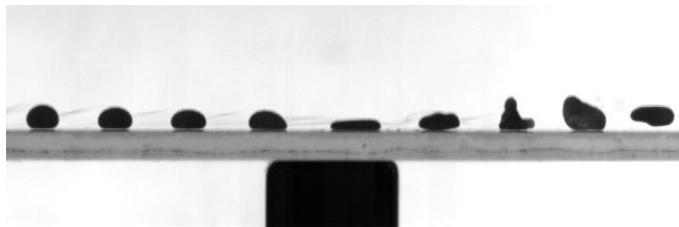


FIGURE 3.7 – Chronophotographie d'une goutte d'oxygène liquide de 1 mm de rayon passant au-dessus d'un aimant à une vitesse horizontale $V_{in} \sim 60$ cm/s. Intervalle de temps : 8 ms.

Le surcroît d'énergie de surface relaxe le plus souvent sous forme de vibrations qui ne sont pas suffisantes pour la faire décoller. Dans tous les cas, l'énergie de déformation n'est pas récupérée sous forme de vitesse horizontale.

- L'énergie cinétique de l'écoulement : lors de l'écrasement, le fluide est mis en mouvement dans la goutte. La variation du rayon de la goutte (fig. 3.5a) et le temps sur lequel elle a lieu (fig. 3.5b) étant tous les deux indépendant de V_{in} , on peut définir une vitesse caractéristique de déformation $v \sim \delta R/\delta t \sim 2$ cm/s. Le nombre de Reynolds associé à cet écoulement est $Re = \rho v R / \eta \sim 100$, où η est la viscosité dynamique de l'oxygène ($\eta = 0.19$ mPa s à -183 °C). Les

effets visqueux sont donc négligeables devant les effets inertIELS, et l'énergie cinétique de cet écoulement est, en loi d'échelle :

$$E_{écoulement} \sim \rho \left(\frac{\delta R}{\delta t} \right)^2 R^3 \quad (3.8)$$

Le rapport de cette énergie sur l'énergie de surface nous donne le nombre de Weber (qui compare traditionnellement énergie cinétique et énergie de surface) de cet écoulement. Avec $R \sim 1$ mm, $\delta R \sim 0.3$ mm, $\rho \sim 10^3$ kg/m³, $\delta t \sim 15$ ms, $\gamma \sim 10$ mN/m, nous obtenons :

$$We = \frac{E_{écoulement}}{E_{surface}} \sim \frac{\rho R^2 \delta R}{\gamma \delta t^2} \sim 0.1 \quad (3.9)$$

Nous pouvons donc négliger l'énergie liée aux écoulements internes dans la goutte devant l'énergie de surface. Le coût énergétique de la déformation est donc de l'ordre de $\gamma R \delta R$. À l'aide de l'équation (3.6), on en déduit la vitesse critique de capture :

$$V^* = \sqrt{\frac{\gamma \delta \Sigma}{\rho R^3}} \sim \sqrt{\frac{\gamma \delta R}{\rho R^2}} \sim 10 \text{ cm/s} \quad (3.10)$$

Ce résultat est en bon accord avec la mesure de $V^* = 13.5$ cm/s. Que peut-on dire sur la vitesse V_{out} avec laquelle la goutte part dans le cas où $V_{in} > V^*$? La conservation de l'énergie entre le moment où la goutte est juste au dessus de l'aimant et le moment où elle s'en éloigne donne :

$$\frac{1}{2} m (V_{in} + \delta V)^2 - E_{mag} + E_{def} = \frac{1}{2} m V_{out}^2 + E_{vib} \quad (3.11)$$

où E_{vib} est l'énergie liée aux vibrations de la goutte à sa sortie du piège. Par ailleurs, on sait que l'énergie de déformation n'est pas récupérée en énergie cinétique horizontale mais se transforme en vibrations de la goutte lors de la sortie : $E_{def} = E_{vib}$. En utilisant l'équation (3.3), on obtient :

$$\frac{1}{2} m V_{out}^2 = \frac{1}{2} m V_{in}^2 - E_{def} \quad (3.12)$$

La goutte perd une quantité d'énergie cinétique égale à l'énergie de déformation. La vitesse de sortie est donc :

$$V_{out} = \sqrt{V_{in}^2 - V^{*2}} \quad (3.13)$$

Cette équation, représentée sur la figure 3.8 pour $V^* = 13.5$ cm/s (trait plein) est en bon accord avec les mesures. Elle a bien la propriété de montrer un caractère critique en V^* et de rejoindre V_{in} pour $V_{in} \gg V^*$.

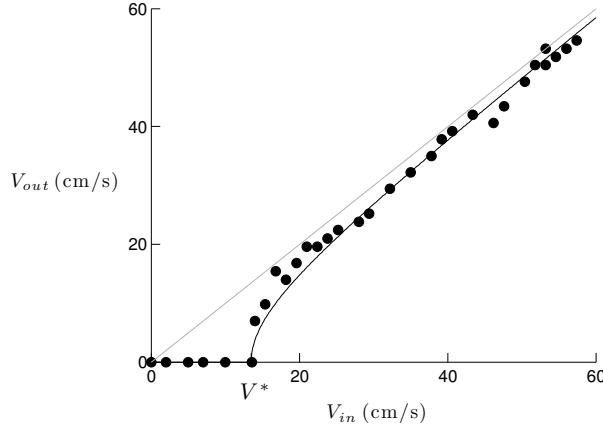


FIGURE 3.8 – Vitesse finale V_{out} d'une goutte s'oxygène de rayon $R = 1$ mm après son passage au dessus d'un aimant barreau, en fonction de sa vitesse initiale V_{in} . Le trait noir représente l'équation (3.13).

Ainsi, lorsque l'énergie cinétique initiale est grande devant l'énergie de déformation, la goutte ne ralentit presque pas. Quand ces deux énergies deviennent du même ordre, la goutte perd une fraction conséquente de sa vitesse. Une façon de vérifier la loi d'échelle pour V^* (éq. (3.10)) est de faire varier la distance entre l'aimant et le support sur lequel repose la goutte, ce qui aura pour effet de modifier la déformation δR de la goutte.

3.3.2 Variation de la vitesse critique avec la distance à l'aimant

Nous avons mesuré la vitesse critique de capture d'une goutte pour cinq différentes distances à l'aimant, allant de $z = 0.3$ mm à $z = 3$ mm (fig. 3.9a). La vitesse critique V^* , de l'ordre de 10 mm/s à $z = 2$ mm augmente notablement lorsque l'aimant est placé plus près du support : pour $z = 0.3$ mm, elle est de 43 cm/s, soit environ 4 fois plus élevée. La goutte est effectivement plus déformée lorsque z diminue : le rapport R_{max}/R devient supérieur à 2 pour $z = 0.3$ mm (fig. 3.9b).

La variation du rayon $\delta R = (R_{max} - R)$ étant maintenant de l'ordre de R , l'accroissement de surface $\delta\Sigma$ est de l'ordre de $2R\delta R + \delta R^2$. L'équation (3.10) pour la vitesse critique peut se mettre sous la forme :

$$V^* \sim \left(\frac{\gamma}{\rho R} \right)^{1/2} \left(2 \left(\frac{R_{max}}{R} - 1 \right) + \left(\frac{R_{max}}{R} - 1 \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

L'équation (3.14) rend relativement bien compte des mesures de V^* en fonction de R_{max}/R comme on peut le voir sur la figure 3.10. La ligne pointillée représente

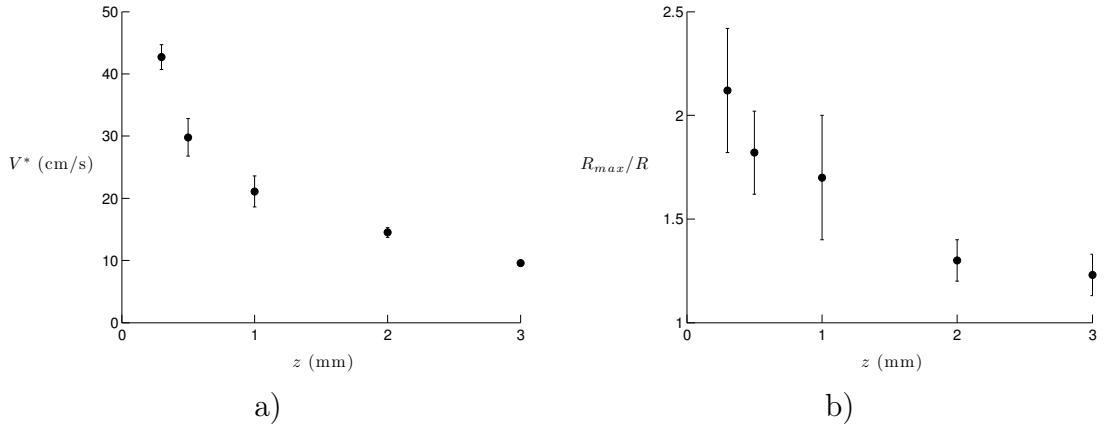


FIGURE 3.9 – a) Vitesse critique de capture V^* d'une goutte d'oxygène millimétrique en fonction de la position z de l'aimant sous la plaque. b) Rayon maximal adimensionné R_{max}/R d'une goutte d'oxygène de rayon millimétrique en fonction de z .

un ajustement des données par l'équation (3.14), avec comme paramètre ajustable $(\gamma/\rho R)^{1/2}$. Le meilleur ajustement est obtenu pour $(\gamma/\rho R)^{1/2} = 19.5$ cm/s ce qui est cohérent avec l'ordre de grandeur attendu, qui est 10 cm/s pour $\gamma \sim 10$ mN/m, $\rho \sim 10^3$ kg/m³ et $R \sim 1$ mm.

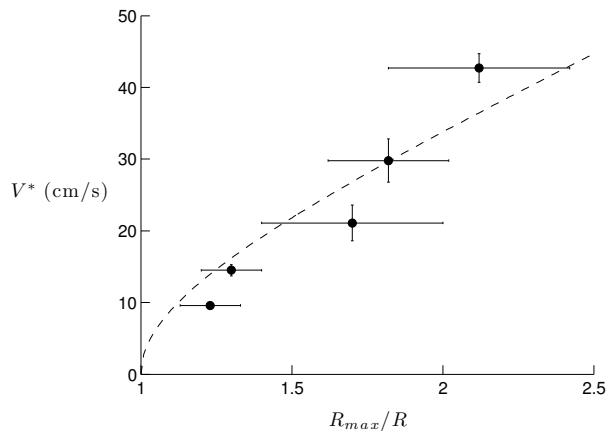


FIGURE 3.10 – Vitesse critique de capture V^* en fonction de la déformation R_{max}/R . La ligne pointillée est l'équation (3.14) tracée pour $(\gamma/\rho R)^{1/2} = 19.5$ cm/s, en bon accord avec l'ordre de grandeur attendu de 10 cm/s.

La vitesse critique de capture est donc de l'ordre de $\sqrt{\gamma/\rho R}$, qui ne dépend que des propriétés du liquide. L'influence de l'aimant apparaît à travers R_{max} , fixée par la force magnétique. V^* varie comme $\sqrt{R_{max}/R}$ pour de faibles déformations et comme R_{max}/R lorsque la déformation est de l'ordre du rayon de la goutte. Nous cherchons maintenant à savoir si le rayon maximal R_{max} mesuré est toujours décrit

par la statique lorsque $\delta R \sim R$

3.3.3 Déformation de la goutte

La mesure du champ magnétique autour de l'aimant nous permet, grâce à l'équation (1.15), de calculer la forme d'équilibre d'une goutte à une distance z de l'aimant. On compare sur la figure 3.11 la valeur statique de R_{max}/R (en pointillés) à celle mesurée lors du passage de la goutte au dessus de l'aimant. Comme on l'a vu (fig. 3.5b), cette valeur ne dépend pas de la vitesse initiale dans la gamme de vitesse utilisée ($V_{in} \sim 10 - 50$ cm/s).

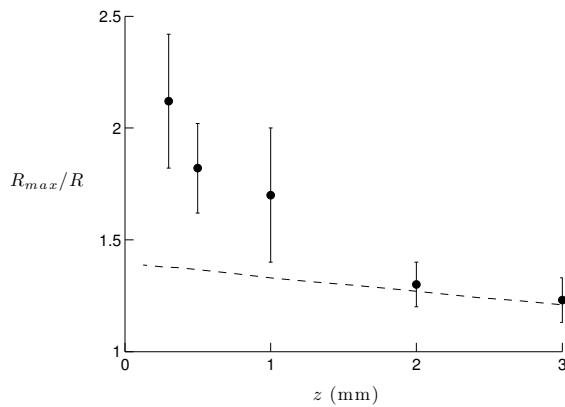


FIGURE 3.11 – R_{max}/R en fonction de z mesuré lors des expériences (●), comparé à la déformation statique attendue à proximité d'un aimant (ligne en pointillés), obtenue à partir de la mesure du champ magnétique et de l'équation (1.15).

Lorsque l'aimant est relativement loin ($z \simeq 2$ mm), le rayon maximal mesuré est proche de celui prédit par un équilibre statique. Ceci n'est plus le cas lorsque la goutte passe très près de l'aimant, le rayon mesuré est alors plus grand et devient de l'ordre de $2R$. Par ailleurs, le temps de passage est toujours de l'ordre de 10 ms. La vitesse caractéristique de l'écoulement dans la goutte est donc $\delta R/\delta t \sim 10$ cm/s. La déformation δR étant maintenant de l'ordre de R , l'énergie interne (équation (3.8)) est donc de l'ordre de $\rho(R^2/\delta t^2)R^3$. Par ailleurs, l'accroissement d'énergie superficielle est $\gamma\delta\Sigma \sim \gamma R^2$. Le nombre de Weber est donc :

$$\text{We}_{(z=0.3)} \sim \frac{\rho R^3}{\gamma \delta t^2} \sim 1 \quad (3.15)$$

(avec $\rho \sim 10^3$ kg/m³, $R \sim 1$ mm, $\gamma \sim 10^{-2}$ N/m, et $\delta t \sim 10$ ms), soit 10 fois supérieur à celui calculé pour $z = 2$ mm. L'inertie du fluide n'est plus négligeable lors de cette déformation. Ceci devient évident lorsque l'on observe la déformation d'une goutte passant très près de l'aimant.

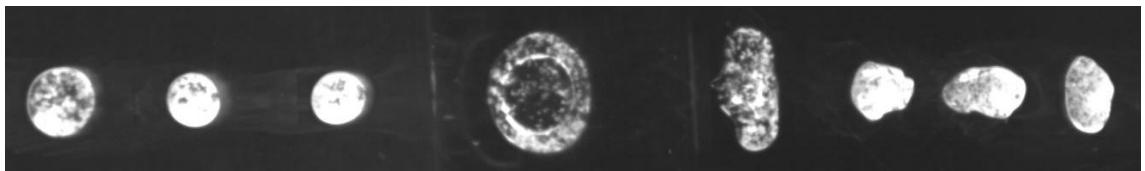


FIGURE 3.12 – Chronophotographie d'une goutte d'oxygène de rayon $R = 1$ mm, lors de son passage au dessus d'un aimant situé à $z = 0.5$ mm sous la goutte. La vitesse initiale V_{in} de la goutte est de 48 cm/s. Le rayon maximal R_{max} atteint par la goutte est de 2 mm. On observe une déformation dynamique, caractérisée par l'apparition d'un bourrelet.

La figure 3.12 montre les formes prises par une goutte millimétrique passant au dessus d'un aimant situé à une distance $z = 0.5$ mm sous le support. On observe la formation d'un bourrelet lors de la déformation de la goutte. La forme n'est donc plus statique mais dynamique. Cette forme est également observée lors de l'impact d'une goutte sur un solide et a déjà fait (et fait toujours) l'objet de nombreuses études [50, 51, 52]. Un bourrelet semblable est également observé lors de l'éclatement d'un film de savon [53, 54, 55].

Nous avons négligé jusqu'ici la friction sur la goutte. Cette friction est due aux frottements de l'air mais aussi au cisaillement du film de vapeur. En l'absence d'aimant, ce film fait une centaine de microns d'épaisseur et il dissipe une très faible quantité d'énergie – une goutte millimétrique lancée à une vitesse de l'ordre de 10 cm/s subit une force de friction de l'ordre de 1 μ N et décélère sur une distance de l'ordre du mètre (voir chapitre 1, fig. 1.3). Cependant, lorsque la goutte passe au dessus de l'aimant, on pourrait s'attendre à ce que ce film s'amincisse et à ce que la surface de contact augmente. Ceci pourrait engendrer une dissipation d'énergie accrue.

3.4 Dissipation d'énergie dans le film de vapeur

Comme on l'a vu, la force de friction sur une goutte en caléfaction en l'absence de champ magnétique est très faible, de l'ordre de 1 μ N (voir chapitre 1, §1.1.2). Cette friction provient des frottements de l'air et du cisaillement du film de vapeur. Lorsqu'une goutte d'oxygène passe au dessus d'un aimant, la force exercée sur elle dans la direction verticale augmente grandement : la goutte est aplatie, sa surface croît ainsi que sa vitesse. Le film de vapeur étant comprimé, on peut également s'attendre à une diminution de son épaisseur. Ces effets combinés pourraient augmenter la friction dans le film de vapeur, qui est (pour une goutte millimétrique) de l'ordre de $\eta_v(V/e)R^2$ où η_v est la viscosité de la vapeur, V la vitesse de la goutte, e l'épaisseur du film et R le rayon de la goutte (équation (1.2)). Pour évaluer la force de friction et sa variation lors du passage à proximité de l'aimant, il nous faut

donc avoir un ordre de grandeur de la variation de l'épaisseur du film de vapeur en présence de champ magnétique.

3.4.1 Épaisseur du film de vapeur

L'étude détaillée du film de vapeur d'une goutte en caléfaction est faite dans la thèse de A.-L. Biance [6]. Nous reprenons ici quelques uns de ses résultats. L'épaisseur de ce film résulte d'un équilibre entre évaporation de la goutte et flux sortant, sous l'effet du poids du liquide.

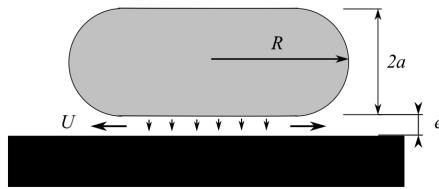


FIGURE 3.13 – Schéma d'une flaques gravitaire en caléfaction sur un film de sa propre vapeur : l'épaisseur e du film est fixée par un bilan de masse.

Le transfert de chaleur est diffusif entre le support et la goutte, si bien que le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température $\Delta T/e$ où ΔT est la différence de température entre la goutte (qui est à la température d'ébullition du liquide) et son support et e l'épaisseur du film de vapeur. Le coefficient de proportionnalité entre le gradient de température et le flux de chaleur est la conductivité thermique λ de la vapeur. Par ailleurs, dans le cas des flaques gravitaires (auquel nous nous restreindrons) le volume Ω de la goutte est de l'ordre de R^2a où a est la longueur capillaire. La surface à travers laquelle se fait le flux de chaleur est de l'ordre de R^2 . Si \dot{m} est la perte de masse de la goutte par unité de temps et \mathcal{L} la chaleur latente de vaporisation, on peut écrire (en loi d'échelle) :

$$\dot{m} \sim \lambda \frac{\Delta T}{e\mathcal{L}} R^2 \quad (3.16)$$

Cette masse de liquide évaporé passe dans le film et s'échappe par les côtés à une vitesse U . La conservation de la masse conduit à :

$$\dot{m} \sim \rho_v U R e \quad (3.17)$$

ρ_v étant la densité de la vapeur. On peut ainsi obtenir un ordre de grandeur pour la vitesse. Sachant que $\lambda \sim 10^{-2}$ W/m K, $\mathcal{L} \sim 10^5$ J/kg, $\Delta T \sim 10^2$ K, $R \sim 1$ mm, $\rho_v \sim 1$ kg/m³ et $e \sim 100$ μm, on trouve :

$$U \sim \frac{\lambda \Delta T R}{\rho_v e^2 \mathcal{L}} \sim 1 \text{ m/s} \quad (3.18)$$

On peut donc estimer le nombre de Reynolds de l'écoulement de vapeur dans le film. Dans l'équation de Navier-Stokes pour cet écoulement axial, le terme inertiel est $\rho_v(U \cdot \nabla)U \sim \rho_v U^2/R$ et le terme visqueux $\eta_v \Delta U \sim \eta_v U/e^2$. Nous obtenons ainsi $\text{Re} = \rho_v U e^2 / \eta_v R \sim 1$ pour une épaisseur de l'ordre de 100 μm ($\eta_v \sim 10^{-5}$ Pa s). Cet écoulement peut donc être décrit par une équation de Stokes :

$$\eta_v \frac{U}{e^2} \sim \frac{\Delta P}{R} \quad (3.19)$$

où ΔP est la surpression imposée par la goutte dans le film de vapeur. Pour une flaqué gravitaire ($R \gg a$) et en l'absence de force magnétique, cette surpression est hydrostatique, et elle vaut $\rho g a$. En combinant les équations (3.18) et (3.19), on en déduit l'épaisseur du film de vapeur :

$$e \sim \left(\frac{\lambda \Delta T \eta_v}{\rho_v \mathcal{L} \sqrt{\gamma \rho g}} \right)^{1/4} R^{1/2} \quad (3.20)$$

Ce qui nous donne un film de l'ordre de 50 μm pour une goutte d'oxygène de rayon millimétrique. Une mesure directe de l'épaisseur du film de vapeur par visualisation à l'aide d'une loupe binoculaire pour des gouttes de rayon $R \simeq 3$ mm (soit 3 fois la longueur capillaire a) donne une épaisseur $e = 45 \pm 7 \mu\text{m}$.

La loi d'échelle $e \propto R^{1/2}$ a été vérifiée expérimentalement par A.-L. Biance [6] et elle permet de rendre compte des mesures pour des rayons R de goutte supérieurs où égaux à la longueur capillaire a . Lorsque la goutte est plus petite que a , cette loi n'est plus correcte : la surpression imposée par la goutte n'est plus hydrostatique mais donnée par la pression de Laplace. La surface de contact est également différente et ne varie plus en R^2 .

Connaissant e , on peut évaluer la force de friction sur la goutte. Si la goutte se déplace à une vitesse V elle cisaille le film de vapeur avec un taux de cisaillement V/e . La force de friction est donc de l'ordre de $\eta_v(V/e)R^2 \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ N pour des vitesses entre 10 et 50 cm/s (équation (1.2)).

Que se passe-t-il en présence d'un champ magnétique ? Si l'on suppose que la force magnétique est grande devant la gravité, la surpression s'écrit $\Delta P \sim f_{mag} a^*$, où a^* est la longueur capillaire modifiée en présence d'un champ magnétique (éq. (1.13)). L'épaisseur e^* en présence de champ est donc :

$$e^* \sim \left(\frac{\lambda \Delta T \eta_v}{\rho_v \mathcal{L} \sqrt{\gamma f_{mag}}} \right)^{1/4} R^{*1/2} \quad (3.21)$$

où R^* est le rayon de la goutte sous champ magnétique. Cette équation est l'équation (3.20), où ρg a été remplacé par f_{mag} . On peut alors écrire le rapport des épaisseurs en présence et en l'absence de champ :

$$\frac{e^*}{e} \sim \left(\frac{\rho g}{f_{mag}} \right)^{1/8} \left(\frac{R^*}{R} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

À rayon constant, la variation de l'épaisseur avec f_{mag} est donc très faible. Une mesure de l'épaisseur à la loupe binoculaire pour des gouttes de rayon $R \sim 1$ mm (soit 2 fois la longueur magnéto-capillaire a^*) soumises à une force magnétique de l'ordre de $5 \rho g$ donne $e^* = 23 \pm 3 \mu\text{m}$ soit un rapport $e^*/e = 0.5 \pm 0.2$. L'équation (3.22) prédit un rapport des épaisseurs $e^*/e = 0.47$ (en prenant $f_{mag}/\rho g = 5$ et $R^*/R = 1/3$), qui semble vérifier la validité de l'équation (3.22).

3.4.2 Friction dans le film de vapeur

Revenons aux expériences de passage d'une goutte au dessus d'un aimant. Nous cherchons à comparer l'épaisseur e du film de vapeur en présence et en l'absence de champ. Les gouttes ont un rayon initial $R \simeq a \simeq 1$ mm et leur volume $\Omega \sim R^2 a$ est constant lors de l'expérience. Si l'on suppose une déformation quasi-statique – ce qui est vrai pour des distances à l'aimant suffisamment grande (fig. 3.11) – le rayon R^* de la goutte lors de son passage au dessus de l'aimant est de l'ordre de $(\Omega/a^*)^{1/2}$. En utilisant l'équation (3.22) et la conservation du volume, le rapport des épaisseurs s'écrit, en loi d'échelle :

$$\frac{e^*}{e} \sim \left(\frac{\rho g}{f_{mag}} \right)^{1/8} \left(\frac{a}{a^*} \right)^{1/4} \quad (3.23)$$

Or $a/a^* \sim (f_{mag}/\rho g)^{1/2}$ (éq. (1.13)), ce qui donne finalement $e^*/e \sim 1$. Le film de vapeur ne devrait donc pas changer d'épaisseur. Ce résultat surprenant peut se comprendre de la manière suivante : la goutte soumise à un champ magnétique est pressée contre son support ce qui a pour effet d'augmenter la pression ΔP sur le film de vapeur et donc d'amincir le film. Cependant, la goutte s'étale et sa surface augmente, ce qui accroît le flux d'évaporation qui nourrit le film de vapeur (éq. (3.16)). L'équation (3.23) nous montre que ces deux effets se compensent.

La variation de l'épaisseur du film de vapeur est donc très faible. Lors du passage d'une goutte à $V_{in} \approx 10$ cm/s au-dessus de l'aimant, sa vitesse augmente typiquement d'un facteur 2 ou 3 et son rayon d'un facteur 2. La friction $\eta(V/e)R^2$ est multipliée au maximum par 10. Cette force travaille sur une longueur égale à la largeur L de l'aimant. L'énergie ainsi dissipée est donc de l'ordre de $\eta_v(V/e)R^2 L \sim 10^{-9}$ J. Elle est très faible devant l'ordre de grandeur de l'énergie de surface $\gamma \delta \Sigma$ comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} J. La friction dans le film de vapeur est donc négligeable dans nos expériences. Si l'on disposait d'un solide magnétique en caléfaction, il ne subirait aucune déformation lors de son passage sur l'aimant et l'on s'attendrait donc à des décélérations bien plus faibles qu'avec des gouttes d'oxygène liquide. Nous avons

fait des expériences préliminaires avec de la carboglace (c'est-à-dire du dioxyde de carbone solide), présentées dans le paragraphe suivant.

3.5 Expériences préliminaires avec un solide en caléfaction

Une façon de réduire la perte de vitesse lors du passage au-dessus de l'aimant est d'empêcher la déformation de la goutte. On s'affranchit ainsi du coût énergétique lié à l'accroissement de surface. Ceci est faisable avec de la carboglace, c'est-à-dire du dioxyde de carbone solide. À pression atmosphérique, le CO₂ n'a pas de phase liquide et se transforme directement en gaz à -78 °C. Un palet de carboglace posé sur une plaque maintenue à température de 100 °C se sublime fortement par le dessous et nous obtenons ainsi un solide en caléfaction. Le palet est rendu magnétique à l'aide d'une bille d'acier de rayon 0.5 mm et de masse 4 g (comparable à la masse d'une goutte d'oxygène de rayon 1 mm), que l'on incruste dans un palet de carboglace de hauteur $h \approx 1$ mm et de rayon $R \approx 4$ mm) (fig. 3.14a). On envoie ensuite ce palet magnétique avec une vitesse horizontale V_{in} au dessus d'un aimant, en le poussant doucement.

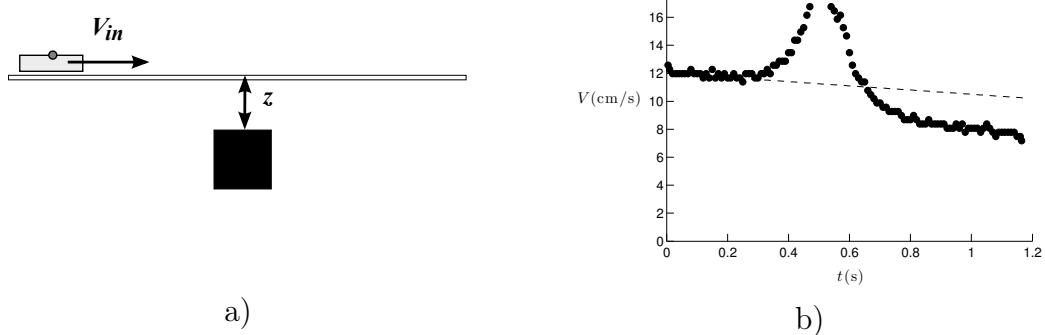


FIGURE 3.14 – a) Schéma de l'expérience où une bille d'acier est incrustée dans un palet de carboglace, de façon à créer un solide magnétique lévitant. Cet objet est envoyé au dessus d'un aimant de façon similaire aux gouttes d'oxygène. b) Vitesse du palet magnétique en fonction du temps pour une expérience typique. La vitesse initiale V_{in} est de 12 cm/s. Tout comme les gouttes d'oxygène, le palet accélère pour atteindre une vitesse de l'ordre de 19 cm/s lors de son passage au dessus de l'aimant et il sort du piège avec une vitesse $V_{out} = 8$ cm/s, bien qu'il n'ait subit aucune déformation. La droite en pointillés est un ajustement par une fonction affine des données pour $t < 0.3$ s, de pente $\Gamma = 2$ cm/s².

Nous avons mesuré la force exercée par l'aimant sur la bille en fonction de la distance z à l'aide d'un capteur de force et nous avons choisi pour nos expériences une

distance $z = 15$ mm pour laquelle la force volumique mesurée est comparable à celle exercée sur l'oxygène à $z = 2$ mm, soit de l'ordre de $5\rho_{bille}g$ ($\rho_{bille} = 7800$ kg/m³). La bille a donc une « masse » effective de 20 mg lorsqu'elle se trouve exactement au dessus de l'aimant. Cependant, la masse du palet est bien plus importante, de l'ordre de 50 à 100 mg. On ne s'attend donc pas à une modification significative de l'épaisseur du film de vapeur en présence de champ.

On constate néanmoins une décélération accrue lors du passage sur l'aimant sur la figure 3.14b, représentant la vitesse du palet en fonction du temps. Lancé à $V_{in} = 12$ cm/s, il décélère d'abord très lentement avant d'atteindre l'aimant. Cette décélération est de l'ordre de 2 cm/s² (mesuré par un ajustement des données pour $t < 0.3$ s par une droite affine, en pointillés), ce qui correspond à une force de friction de l'ordre de 1 μ N pour une masse de 100 mg. Lorsqu'il s'approche de l'aimant, le palet accélère en un peu moins de 0.2 s pour atteindre 19 cm/s, puis ralentit sur un temps similaire et quitte le piège magnétique avec une vitesse $V_{out} = 8$ cm/s, nettement inférieure à la vitesse attendu en l'absence d'aimant.

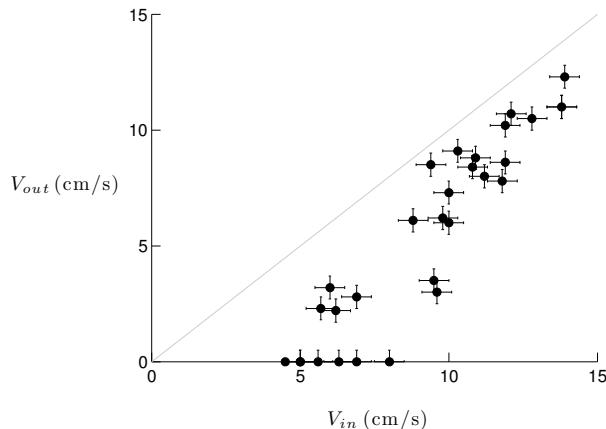


FIGURE 3.15 – Vitesse finale V_{out} d'un palet de carboglace magnétique après son passage au dessus d'un barreau aimanté en fonction de sa vitesse initiale V_{in} . Le palet fait 4 mm de rayon et 1 mm d'épaisseur. La bille d'acier fait 1 mm de diamètre. L'aimant se situe à $z = 15$ mm au dessous du support. Le trait gris représente $V_{out} = V_{in}$.

Une série de mesures pour des vitesses initiales allant de 5 à 15 cm/s (fig. 3.15) montre que les palets arrivant suffisamment lentement sont capturés par le piège magnétique. On trouve une vitesse critique $V^* \approx 5$ cm/s, très faible par rapport aux vitesses mesurées avec des gouttes d'oxygène. Ces expériences ne sont cependant pas directement comparables à celles faites avec des gouttes d'oxygène à cause de la masse et des dimensions très différentes. Des expériences avec différentes tailles de palets et de bille d'acier seraient nécessaire pour comprendre l'origine exacte de la friction dans ce cas.

3.6 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre la décélération et la capture d'une goutte d'oxygène lors de son passage au dessus d'un aimant. Nous avons montré que la perte de vitesse est due à la déformation de la goutte, qui emmagasine une fraction de l'énergie totale du système, principalement sous forme d'énergie de surface. Après que la goutte est passée au dessus de l'aimant, l'énergie de surface n'est pas restituée sous forme d'énergie cinétique mais sous forme de vibrations, ce qui induit une perte de vitesse de la goutte. Nous avons mis en évidence l'existence d'une vitesse initiale critique en dessous de laquelle la goutte n'est pas capable de s'échapper de l'attraction de l'aimant et nous avons trouvé une loi d'échelle pour cette vitesse, en bon accord avec nos mesures. Nous avons vérifié cette loi d'échelle pour différentes déformations de la goutte, en modifiant la distance entre l'aimant et le support. Enfin nous avons argumenté le fait que la friction engendrée par le cisaillement du film de vapeur était négligeable dans nos expériences, et nous avons commencé des expériences préliminaires avec un solide magnétique en caléfaction pour mettre en évidence la faible contribution de la friction dans ces expériences.

Ces expériences sont, par plusieurs aspects, similaires à des expériences d'impacts de gouttes non-mouillantes sur une surface horizontale [56, 6]. Pour des vitesses de chute de l'ordre de 0.1 à 1 m/s et pour des gouttes plus petites que la longueur capillaire, on peut observer un rebond (fig. 3.16).



FIGURE 3.16 – Rebond d'une goutte d'oxygène liquide sur une plaque de verre à température ambiante. La goutte fait 1 mm de rayon et arrive avec une vitesse verticale d'environ 50 cm/s. Intervalle de temps entre les images : 5 ms.

La goutte, de rayon $R = 1$ mm arrive sur la surface avec une vitesse verticale $V \approx 50$ cm/s. Lors de la phase d'étalement, l'énergie cinétique de la goutte est convertie en énergie de surface. Lorsque la vitesse de la goutte s'annule, sa déformation est maximale. La goutte se rétracte alors et tend à reprendre sa forme d'équilibre, ce qui résulte en une vitesse verticale et donc au décollage de la goutte. L'énergie stockée dans la surface peut donc à nouveau être transformée en énergie cinétique.

La dynamique du rebond résulte également d'une compétition entre inertie et tension de surface (si la viscosité est négligeable) et le nombre sans dimension comparant ces deux effets est le nombre de Weber $\rho V^2 R / \gamma$, où R est le rayon de la goutte. Pour des impacts à faible vitesse, typiquement de l'ordre de 10 cm/s (hauteur de chute de l'ordre du millimètre), soit un nombre de Weber de l'ordre de 1,

il a été montré que le rebond est quasiment élastique : toute l'énergie cinétique est convertie en énergie de surface, qui est à nouveau restituée sous forme de vitesse verticale [57]. La perte d'énergie lors de cet échange est très faible. Lorsque l'impact se fait à vitesse plus élevée ($We \sim 10 - 50$), la perte d'énergie est plus importante et la goutte décolle moins vite qu'elle n'est arrivée. Pour des nombres de Weber supérieur à 50, la goutte se fragmente. Sur la figure 3.16, $We \approx 25$.

On peut tenter de faire un parallèle entre le rebond et le freinage de nos gouttes. Pour un rebond, plus la goutte arrive vite, plus elle s'étale et plus le coefficient de restitution est faible. Dans nos expériences, la vitesse d'étalement de la goutte ne dépend pas de sa vitesse initiale mais est fixé par la force magnétique. Vitesse d'étalement et vitesse de translation sont découplées et sont dans des directions orthogonales, contrairement au rebond. La perte d'énergie est donc toujours la même pour une distance à l'aimant fixée, et la vitesse de sortie de la goutte croît avec la vitesse initiale. En revanche, si l'on rapproche l'aimant de la goutte, on augmente la vitesse d'étalement, ce qui engendre une perte de vitesse plus importante.

Transition

Une goutte d'oxygène, comme tout liquide en caléfaction, est ultra-mobile et se déplace de façon rectiligne et uniforme si on la lance tangentiellement sur une surface horizontale : la gravité n'agit pas sur sa trajectoire et la friction est extrêmement faible. Nous avons vu dans cette première partie qu'un champ magnétique permet de piloter les gouttes d'oxygène et de modifier leurs trajectoires. En utilisant des aimants, nous sommes capable de dévier, ralentir, déformer, capturer et même parfois accélérer ces gouttes. La force magnétique exercée par l'aimant nous permet de canaliser et de dompter leur grande mobilité.

Dans la deuxième partie de cette thèse, la mobilité des gouttes non-mouillante est utilisée dans une situation inverse, où nous cherchons à mouvoir une goutte d'huile dans un tube où elle se trouve initialement au repos. Cette question se pose dans des applications très concrètes : on peut penser à une tache de graisse prise entre les fibres d'un vêtement ou encore à du pétrole coincé dans une roche. La solution brutale consiste à injecter de l'eau sous pression et pousser la goutte d'huile. Cette méthode peut fonctionner si le pore est assez grand, mais devient inutile lorsque le pore est trop petit. La solution à ce problème, bien connue pour son efficacité, est de mélanger du savon à l'eau. La question que nous posons est de savoir si l'action seule du savon, en l'absence d'écoulement, peut mettre une goutte d'huile en mouvement dans un pore. Si l'huile est en situation de non-mouillage, on peut imaginer qu'une force, même faible, pourrait suffire à déclencher un mouvement.

Deuxième partie

Propulsion dans un tube

Chapitre 4

Détergence

... Et maintenant, cher lecteur, pour ta
toilette intellectuelle, voici un petit morceau
de savon.

Le savon
FRANCIS PONGE

Sommaire

4.1	Généralités sur les tensioactifs	83
4.1.1	Définition	83
4.1.2	Effet sur la tension de surface	84
4.1.3	Utilisations des tensioactifs	88
4.1.4	Conséquences sur l'hydrodynamique	90
4.1.5	Propulsion au savon	91
4.2	Détergence dans un tube	92
4.2.1	Expériences	93
4.2.2	Force de propulsion	95
4.2.3	Vitesse de la goutte dans le cas non-mouillant	96
4.3	Conclusion	99

4.1 Généralités sur les tensioactifs

4.1.1 Définition

Le mot *tensioactif* désigne une large famille de molécules que l'on retrouve dans bien des contextes : elles sont présentes dans la plupart des produits ménagers tels que le savon, le shampooing, le dentifrice, la lessive, et bien d'autres. On les trouve aussi dans la salive, les poumons, le jaune d'oeuf ou encore la membrane des cellules.

Le point commun à toutes ces molécules est qu'elles sont composées de deux parties en opposition (fig 4.1) : une partie hydrophobe, formée dans la plupart des cas par une (ou plusieurs) chaînes aliphatiques $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, au bout de laquelle se trouve une « tête » polaire, portant parfois des charges (positives ou négatives) ; cette partie est hydrophile car elle interagit fortement avec des liquides de forte constante diélectrique comme l'eau. La figure 4.1b représente la structure chimique du dodécylsulfate de sodium (SDS), l'un des tensioactifs les plus courants dans les produits ménagers, également l'un des plus étudiés [58, 59, 60]. Il est composé d'une chaîne de douze carbones attachée à un ion sulfate.

Étant donné cette structure amphiphile, on peut se demander si un tensioactif est plus soluble dans l'eau (composé de molécules polaires) ou dans l'huile (typiquement composée d'hydrocarbures saturés). La réponse dépend du type de tensioactif. S'il possède une chaîne aliphatique très longue et une tête faiblement polaire, le tensioactif sera préférentiellement soluble dans l'huile. Au contraire, si la queue hydrophobe est relativement courte et que la tête est fortement polarisée, il sera plus facile à dissoudre dans l'eau. Les tensioactifs peuvent ainsi être classés sur une échelle définie par Griffin et appelée HLB (*hydrophilic lipophilic balance*) [61]. Le SDS fait partie des tensioactifs hydrophiles, solubles dans l'eau et très peu dans l'huile.

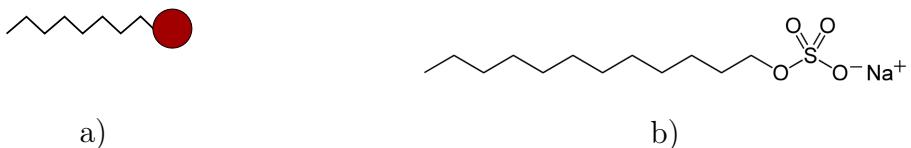


FIGURE 4.1 – a) Schéma d'un tensioactif. La « tête » hydrophile (en rouge) est reliée à une chaîne aliphatique hydrophobe. b) Dodécylsulfate de sodium : la partie hydrophile est un ion sulfate se trouvant au bout d'une chaîne de douze carbones. Ce tensioactif est très courant dans les produits ménagers.

4.1.2 Effet sur la tension de surface

Mesures

Il y a toujours un certain coût énergétique à maintenir un tensioactif dans l'eau, où la partie hydrophobe sera « frustrée ». Un tensioactif abaissera son énergie à l'interface, en plaçant la partie polaire dans l'eau et la partie apolaire dans l'huile. Sa présence à l'interface a pour conséquence principale une diminution de la tension de surface. La figure 4.2 représente la tension de surface γ à l'interface eau/huile de silicium mesurée par la méthode de la goutte pendante, en fonction de la concentration C de SDS dans l'eau (normalisée par $C^* = 8 \text{ mM}$, soit 2.3 g/L).

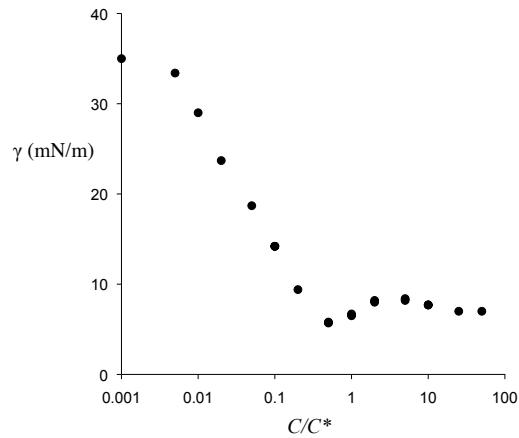


FIGURE 4.2 – Tension de surface à l’interface eau/huile de silicone en fonction de la concentration C de SDS présent dans l’eau, adimensionnée par la concentration micellaire critique $C^* = 8$ mM soit 2.3 g/L. L’axe des abscisses est en échelle logarithmique.

La tension de surface γ entre l’eau et l’huile est de 35 mN/m en l’absence de surfactant. Pour de faibles concentrations ($C \ll C^*$), γ décroît comme le logarithme de C : une concentration plus élevée signifie plus de tensioactifs à l’interface et donc une tension de surface plus faible. Il suffit d’une très faible quantité de SDS pour constater un effet notable : pour une concentration de l’ordre de 1 mM, la tension de surface est divisée par 4.

La tension de surface semble saturer à une valeur minimale $\gamma \approx 5$ mN/m lorsque C devient supérieur à C^* . Ceci est la conséquence de l’auto-assemblage des tensioactifs. Lorsqu’elles sont en concentration suffisante, ces molécules peuvent former des structures appelée micelles (fig. 4.3) dans lesquelles les chaînes aliphatiques sont rassemblées et entourées par les têtes hydrophiles qui font face à l’eau. Les micelles peuvent prendre différentes formes (sphériques, cylindriques, lamellaires, etc.) dont les dimensions sont typiquement de l’ordre de 10 nm [62]. La structure micellaire est énergétiquement favorable car elle évite le contact des parties hydrophobes avec l’eau. Elle permet aux tensioactifs de se solubiliser. Les micelles les plus petites

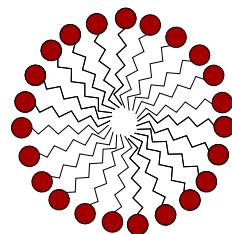


FIGURE 4.3 – Schéma d’une micelle sphérique.

sont formées typiquement d'une centaines de molécules et elles n'apparaissent que pour une concentration assez élevée, appelée concentration micellaire critique (C^*). Lorsque la concentration est supérieure à C^* , l'ajout de nouvelles molécules ne va plus augmenter le nombre de tensioactifs à l'interface mais plutôt le nombre des micelles.

On remarque également que la tension de surface semble atteindre une valeur minimale pour une concentration légèrement inférieure à C^* avant de remonter quelque peu pour $C > C^*$. Ce minimum local est dû à la présence d'impuretés telles que le dodécanol ($C_{12}OH$), formé par hydrolyse du SDS. L'origine de cet effet est discuté dans [58].

Origine de la décroissance logarithmique

La décroissance logarithmique de la tension de surface à faible concentration peut être retrouvée à l'aide d'arguments thermodynamiques. En voici le principe, une explication plus rigoureuse figure dans [63]. Le point de départ est la relation de Gibbs-Duheim, en présence d'un terme d'énergie de surface :

$$n_s d\mu_s + Ad\gamma = 0 \quad (4.1)$$

où n_s est le nombre de molécules à la surface, μ_s le potentiel chimique de ces molécules, A l'aire de la surface et γ la tension de surface. On peut remettre cette équation sous la forme :

$$-d\gamma = \Gamma d\mu_s \quad (4.2)$$

qui relie la variation de tension de surface $d\gamma$, la concentration surfacique en tensioactifs $\Gamma = n_s/A$ et la variation de potentiel chimique surfacique. À l'équilibre, ce potentiel est égal au potentiel en volume μ_v . À faible concentration, on considère le tensioactif dans le volume comme un gaz parfait. Son potentiel chimique μ_v est de la forme :

$$\mu_v = \mu_o + \mathcal{R}T \ln(Cv_o) \quad (4.3)$$

où v_o est le volume d'un tensioactif [21], T la température, \mathcal{R} la constante des gaz parfaits ($\mathcal{R} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et C la concentration volumique de tensioactifs. En utilisant (4.2), (4.3) et $\mu_s = \mu_v$, on obtient :

$$\Gamma = -\frac{1}{\mathcal{R}T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (4.4)$$

Pour arriver à l'équation d'état de la surface, il nous manque une fonction liant la concentration surfacique Γ à la concentration en volume C . La relation la plus simple que l'on peut supposer est appelé l'isotherme de Henry (où loi de Henry) : $\Gamma = KC$ où K a la dimension d'une longueur. En remplaçant dans (4.4) puis en

intégrant, on obtient $\gamma_o - \gamma = \mathcal{R}TKC$ (γ_o est la tension de surface en l'absence de tensioactifs), qui prédit une décroissance linéaire de la tension de surface avec C , ce qui ne correspond pas aux mesures (fig. 4.2). La fonction la plus couramment utilisée est l'isotherme de Langmuir :

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (4.5)$$

où Γ_m est la concentration de surface maximale et K_L la constante d'adsorption de Langmuir (en m^3/mol). Lorsque C est grand, on s'attend à ce que la concentration de surface soit indépendante de C et égale à Γ_m . En réalité, cette valeur n'est pas atteinte à cause de la formation de micelles. En remplaçant dans (4.4) et en intégrant, il vient :

$$\gamma = \gamma_o - \mathcal{R}T \Gamma_m \ln(1 + K_L C) \quad (4.6)$$

On obtient ainsi une variation de la tension de surface avec le logarithme de la concentration. Les mesures de $\gamma(C)$ peuvent être comparées à l'équation (4.4) en traitant $\mathcal{R}T \Gamma_m$ et K_L comme deux paramètres ajustables, dont les valeurs sont déterminées par la méthode des moindres carrés. Le résultat est présenté sur la figure 4.4, pour $\mathcal{R}T \Gamma_m = 6.7 \text{ mN/m}$ et $K_L = 184 C^*$ ($\gamma_o = 35 \text{ mN/m}$ pour une interface eau/huile). On peut donc estimer $\Gamma_m \sim 10^{18} \text{ molécules/m}^2$, soit une molécule par nanomètre carré, ce qui est cohérent avec une taille moléculaire nanométrique.

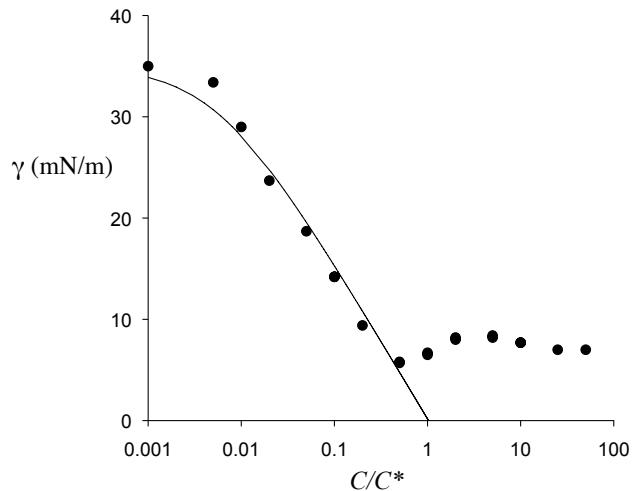


FIGURE 4.4 – Tension de surface à l'interface eau/huile de silicone en fonction de la concentration C de SDS présent dans l'eau, adimensionnée par la concentration micellaire critique $C^* = 8 \text{ mM}$ soit 2.3 g/L . L'axe des abscisses est en échelle logarithmique. La ligne noire représente l'équation (4.6), tracée pour $\mathcal{R}T \Gamma_m = 6.7 \text{ mN/m}$ et $K_L = 184 C^*$, valeurs obtenues par méthode des moindres carrés.

4.1.3 Utilisations des tensioactifs

Parmi les nombreuses applications des tensioactifs, on peut citer les exemples suivants :

- La formation d’émulsions : une émulsion est un mélange de deux liquides non-miscibles, comme l’eau et l’huile. Pour la réaliser, il faut pouvoir créer un grand nombre de gouttelettes micrométriques d’huile dans l’eau, ce qui implique une grande surface eau/huile. En diminuant la tension de surface, les tensioactifs facilitent la création de cette surface et permettent ensuite de stabiliser des gouttelettes en les empêchant de coalescer.
- Utilisation comme agent mouillant : un tensioactif facilite souvent l’étalement d’un liquide sur un solide. L’abaissement de la tension de surface conduit dans ce cas à une diminution de l’angle de contact. Certains traitements anti-buée utilisent ce principe : le tensioactif permet à l’eau se condensant sur une vitre de former un film plutôt que des gouttelettes, ce qui améliore grandement la visibilité.
- La formation de films et de bulles : Les tensioactifs permettent de stabiliser des films d’eau en créant une contrainte à l’interface eau/air qui s’oppose au poids du liquide. Nous reviendrons plus en détail sur ce point par la suite.

Mais l’utilisation la plus fréquente des tensioactifs dans la vie de tous les jours est la détergence, c’est-à-dire la capacité à débarrasser une surface des impuretés qu’elle porte. Comment les tensioactifs sont-ils capables de rendre une surface propre ? Prenons le cas de la figure 4.5a, où une impureté (I) est accrochée à un solide (S) immergé dans un bain d’eau (W). Pour séparer l’impureté du solide, c’est-à-dire faire disparaître l’interface impureté/solide, il a fallu créer une interface eau/impureté et une interface eau/solide. Il faut pour cela fournir le travail W_{ad} qui correspond à l’énergie d’adhésion par unité de surface de l’impureté.



FIGURE 4.5 – Schéma de principe de la détergence permettant de calculer l’énergie d’adhésion (éq. (4.7)). a) Une impureté (I) est accrochée à un solide (S) immergé dans un bain d’eau (W). b) L’impureté a été séparée du solide. L’interface (S/I) a disparu et a été remplacée par une interface (W/I) et une interface (W/S).

En faisant un bilan d'énergie entre les situations des figures 4.5a et 4.5b, on obtient :

$$W_{ad} = \gamma_{WI} + \gamma_{WS} - \gamma_{SI} \quad (4.7)$$

où γ est l'énergie par unité de surface de chaque interface. C'est ici que les tensioactifs jouent un rôle important : leur présence dans l'eau a pour conséquence d'abaisser γ_{WI} et γ_{WS} , donc de diminuer l'énergie d'adhésion W_{ad} . L'impureté pourra alors se détacher sous une faible action mécanique (frottement des mains, ou mouvement de la brosse à dents), voire même se détacher spontanément si la tension de surface est suffisamment réduite. Le principe paraît simple, mais la dynamique de la détergence (ce qu'il se passe entre les deux images) est bien plus complexe. Notamment, l'aire des différentes surfaces n'est pas constante au cours du processus (contrairement à ce que laisse penser le schéma simplifié de la figure 4.5)

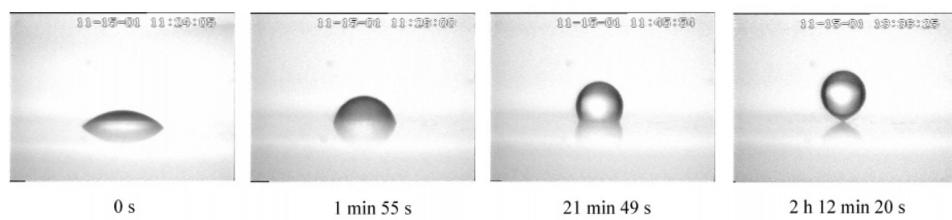


FIGURE 4.6 – Détachement spontané d'une goutte d'hexadécane d'une plaque de verre immergée dans une solution de SDS (20 mM + 0.1 mM NaCl). Le volume de la goutte est de 0.7415 mm³. Tiré de [64].

De nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes de détachement pour une situation modèle où une huile est accrochée sur un solide [65, 66, 64, 67]. La figure 4.6 tirée de [64] montre le détachement spontané d'une goutte d'huile en présence de tensioactifs. On constate une lente évolution : l'angle de contact augmente, entraînant un déplacement de la ligne de contact et une diminution de la surface huile/solide. La goutte finit par se détacher après deux heures.

Pour se rapprocher d'un situation réelle, il faudrait considérer le cas où le solide que l'on veut nettoyer n'est pas plat mais poreux (comme un textile sale ou une roche poreuse imbibée de pétrole, que l'on souhaite extraire) et où l'eau n'est pas immobile mais en écoulement. Le problème devient alors extrêmement complexe, et les connaissances concernant l'efficacité des tensioactifs dans ces situations restent souvent empiriques. Dans le domaine du nettoyage des textiles, le test d'efficacité standard (définie par la norme internationale IEC 60456) consiste à mesurer le coefficient de réflexion d'un tissu avant et après lavage dans une machine à laver [68, 69]. Pour l'extraction de pétrole, certaines expériences tentent de reproduire les conditions réelles (en pression et température) pour déterminer, parmi une gamme de tensioactifs, lequel sera le plus efficace [70].

4.1.4 Conséquences sur l'hydrodynamique

De faibles quantités de tensioactifs peuvent engendrer de grandes modifications sur l'hydrodynamique d'un système. Un des exemples les plus célèbres est le mouvement ascensionnel d'une bulle d'air dans un bain d'eau, notamment discuté par Levich. En présence de tensioactifs, une bulle remonte moins vite qu'elle ne le ferait dans de l'eau pure [71, 72]. De même, plusieurs études ont montré que la pression nécessaire pour déplacer un index de liquide dans un tube capillaire est plus élevée en présence de tensioactifs [73, 74, 75]. On sait également que le film liquide déposé lors du passage d'une bulle dans un tube [74, 76] ou lorsque l'on retire un solide d'un bain [77] est plus épais en présence de surfactants.

Toutes ces observations s'expliquent par une répartition inhomogène des tensioactifs à l'interface, induite par les écoulements autour de l'interface. Ceci engendre une variation $\Delta\gamma$ de la tension de surface le long de l'interface (fig. 4.7) : la tension de surface est localement plus faible là où la concentration en tensioactifs est plus élevée. Si la tension de surface varie de $\Delta\gamma$ sur une longueur caractéristique L , cela se traduit par une contrainte $\Delta\gamma/L$ à l'interface. Cette contrainte peut alors s'opposer à la contrainte visqueuse dans le fluide. Cet effet est appelé l'effet Marangoni, du nom du physicien italien qui fut l'un des premiers à étudier ce phénomène au XIXe siècle [78]. Pour les bulles de savon, cette contrainte s'oppose à la gravité et permet de créer un film stable. Un gradient de tensioactif induit ainsi une sorte de « rigidification » de l'interface, en référence au fait que la condition de continuité des contraintes à l'interface est modifiée. Qualitativement, une telle interface peut être vue comme une interface solide, dans le sens où elle est capable de retenir ou d'entraîner du liquide avec elle.

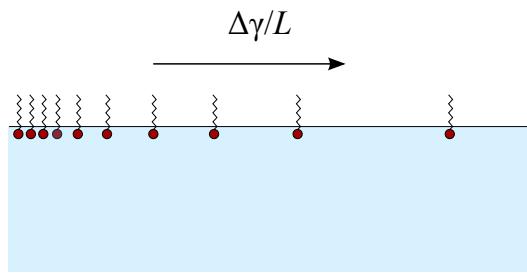


FIGURE 4.7 – Une différence de concentration surfacique de tensioactifs entraîne un gradient de tension de surface $\Delta\gamma/L$ à l'interface. Ce gradient est homogène à une contrainte qui apparaît à la surface et peut, par exemple, s'opposer à une contrainte visqueuse.

Dans les expériences citées ci-dessus, la concentration de tensioactif est initialement homogène et le gradient de concentration est induit par un écoulement, imposé par une action extérieure (la gravité dans le cas des bulles ascendantes, un gradient de pression dans un tube pour les bulles ou encore la vitesse de la plaque pour les

expériences de dépôt liquide). Nous allons maintenant discuter de situations où la concentration est initialement inhomogène et provoque alors un écoulement.

4.1.5 Propulsion au savon

Prenons un récipient rempli d'eau et saupoudrons-le de poivre. Celui-ci flotte et se répartit de façon homogène sur la surface libre du liquide. Déposons maintenant une goutte de liquide vaisselle au milieu du récipient. On observe alors un déplacement rapide des grains de poivre vers les bords, fuyant le savon. Les grains de poivre font ici office de traceurs et nous permettent de visualiser l'écoulement. À l'endroit où la goutte entre en contact avec l'eau, la tension de surface est réduite : le gradient de tension de surface ainsi créé induit une contrainte à la surface, donc un écoulement dans l'eau, sur une épaisseur fixée par la viscosité du bain. On peut également analyser cette expérience du point de vue du grain de poivre : sur une interface pure, le grain est soumis aux forces de tensions de surface qui tirent sur lui de façon identique dans toutes les directions. Lorsque du tensioactif est ajouté (à gauche du grain sur la figure 4.8), la tension de surface diminue d'un côté du grain, la somme des forces agissant sur lui n'est donc plus nulle et le grain est tiré vers les régions de forte tension de surface.

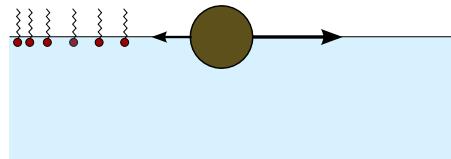


FIGURE 4.8 – Un grain de poivre se trouvant à la surface de l'eau où une goutte de savon à été déposée (à gauche) subit une force orientée vers les grandes tensions de surface : il fuit le savon.

Une fois l'expérience terminée, si l'on essaye de remettre une goutte de savon plus rien ne se passe. La surface est entièrement recouverte de tensioactifs et la tension de surface ne peut plus être abaissée.

C'est ce même mécanisme qui permet la propulsion de petits bateaux à l'aide d'un morceau de camphre [79, 80]. À l'instar du savon, un morceau de camphre au contact de l'eau fait chuter la tension de surface. Placé derrière un petit bateau en plastique, il permet de le propulser à vitesse constante. La différence avec l'expérience du poivre est que le mouvement ne s'arrête que beaucoup plus tard : le camphre étant très volatil, il ne reste qu'un court moment à la surface de l'eau avant de se sublimer, ce qui permet au bateau de toujours avoir de l'eau fraîche devant lui s'il revient sur son passage.

Certains insectes, tels que *Stenus* ou *Velia* utilisent ce procédé pour se propulser à la surface de l'eau [81, 82]. Ces insectes produisent une substance contenant des tensioactifs qu'ils peuvent sécréter lorsqu'ils ont besoin de se déplacer rapidement,

pour échapper à un prédateur par exemple. Linsenmair et Jander ont observé le mouvement de *velia* à la surface d'une eau préalablement recouverte de poudre de lycopode faisant office de marqueur (fig. 4.9).

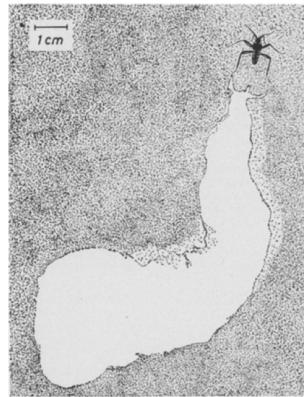


FIGURE 4.9 – Trace laissée par la sécrétion de tensioactifs par *velia*, et par le mouvement qui en résulte, à la surface d'un bain d'eau recouvert de poudre de lycopode. Photo tirée de [82].

Ils ont ainsi pu observer la trainée laissée derrière l'insecte après son mouvement, rappelant les figures observées dans l'expérience du poivre. Ces insectes peuvent ainsi atteindre des vitesses de l'ordre de 20 cm/s et se propulser d'une dizaine de centimètres [83].

Il existe d'autres systèmes mus par un gradient de concentration en tensioactifs. On peut notamment citer les travaux de Yoshikawa sur le mouvement spontané d'une goutte d'huile sur une lame de verre plongée dans un bain d'eau contenant des tensioactifs [84]. L'origine du mouvement vient du fait que le tensioactif adsorbé à la surface du verre peut se dissoudre dans la goutte d'huile, induisant un gradient de tension de surface le long de la ligne de contact.

4.2 Détergence dans un tube

Nous présentons dans ce paragraphe une expérience utilisant l'effet Marangoni pour propulser une goutte d'huile dans un tube capillaire. Il est connu qu'une goutte dans un tube peut être mise en mouvement sous l'action de gradients thermiques, de champs électriques, ou en lui juxtaposant une autre goutte [85, 86, 87]. Nous proposons ici d'utiliser un gradient de concentration en tensioactif, si bien que cette expérience peut être considérée comme une expérience élémentaire de détergence, où le but est d'extraire de l'huile piégée dans un pore.

4.2.1 Expériences

La figure 4.10 précise l'expérience : un tube capillaire (de rayon interne $R = 1.5$ mm) est immergé horizontalement dans un bain d'eau purifiée. Une goutte d'huile de silicone de viscosité $\eta = 5$ mPa · s est insérée dans le tube à l'aide d'une seringue.

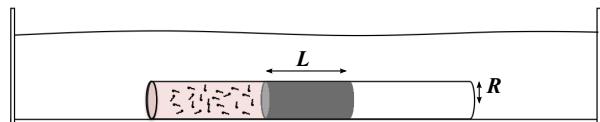


FIGURE 4.10 – Schéma de l'expérience.

L'huile forme dans le tube un index de longueur L centimétrique. Au début de l'expérience, un volume contrôlé de solution concentrée en tensioactif est injecté dans l'eau d'un côté de l'huile. Nous utilisons du SDS, à une concentration comprise entre 0.05 mM et 80 mM (la concentration micellaire critique C^* étant de 8 mM). La concentration C dans le tube est évaluée en considérant que la quantité de tensioactif injectée est diluée dans le volume d'eau (en rose sur la figure 4.10) contenu entre l'extrémité du tube et la goutte d'huile. Nous utilisons deux sortes de tubes, permettant de modifier l'angle de contact : un tube en silicone (TYGON R3350, Saint Gobain), mouillé par l'huile, et un tube en verre (borosilicate) préférentiellement mouillé par l'eau. Pour ce dernier, le caractère hydrophile du verre est amélioré en polissant l'intérieur du tube avec du Cerox 1650 (Rhodia) puis en le traitant pendant 10 minutes dans une solution de soude à 1 M.

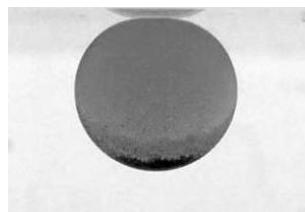


FIGURE 4.11 – Photographie d'une goutte d'huile silicone d'un rayon de 2 mm au contact d'une surface de verre traité pour être hydrophile, immergée dans un bain d'eau pure. Le cliché est pris 40 min après le premier « contact ». On observe que l'angle de contact reste fixé à 180°.

L'angle de contact ainsi obtenu pour l'huile (dans l'eau) est compris entre 170 et 180°. Nous avons vérifié qu'une goutte d'huile mise en « contact » avec une plaque de verre traitée de cette façon conserve un angle de contact élevé pendant au moins 40 min, comme on peut le voir sur la figure 4.11.

On reporte sur la figure 4.12 des chronophotographies de l'expérience après injection de tensioactif sur la gauche de l'huile. Sur la première image, la zone contenant du tensioactif est colorée en rose. Quelque temps après l'injection du tensioactif

dans le tube (délai de l'ordre de la minute), la goutte d'huile se met en mouvement dans une direction dictée par la condition de mouillage. (1) Dans le tube en silicone (fig. 4.12a), l'huile fuit le tensioactif. Sa vitesse est constante (proche de 4 mm/s), et le mouvement se fait sur des distances grandes devant L . La longueur L de l'index d'huile décroît au cours du mouvement, à cause du dépôt d'un film d'huile sur la paroi du tube [73]. L'index a une forme asymétrique : il se raccorde au solide avec un angle nul à l'arrière alors que l'avant forme un angle de contact dynamique proche de 90° . (2) Dans le tube en verre (fig. 4.12b), l'huile se déplace vers le tensioactif. Contrairement au premier cas, la goutte reste symétrique et sa vitesse varie en fonction du temps : elle accélère, atteint une vitesse maximale proche de 30 mm/s (soit environ 10 fois la vitesse de l'huile dans le premier cas), puis ralentit avant de s'arrêter après avoir parcouru une distance d'environ une fois sa longueur L . Si cette goutte atteint l'extrémité du tube (fig. 4.12c), elle s'en échappe spontanément, ceci lui permettant de minimiser son énergie de surface en prenant une forme sphérique. À la fin de l'expérience, il n'y a plus aucune trace d'huile dans le tube. La description de cette « extraction capillaire » fait l'objet du chapitre 6.

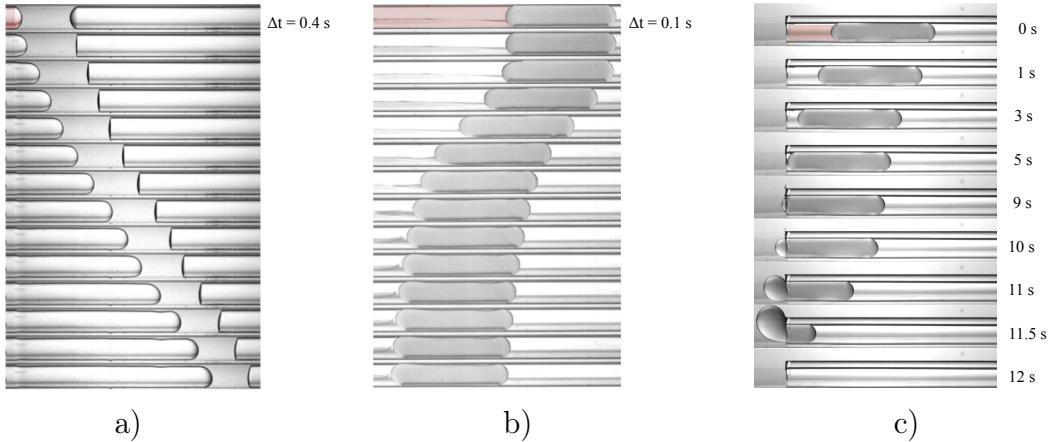


FIGURE 4.12 – Chronophotographies d'une goutte d'huile (de longueur L centimétrique et de viscosité $\eta = 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) dans un tube (de rayon $R = 1.5 \text{ mm}$) rempli d'eau. Une solution de SDS concentrée à $10 C^*$ (où C^* est la concentration micellaire critique du SDS) est injectée du côté gauche, symbolisé par la couleur rose sur les premières images. a) Le tube est en silicone et mouillé par l'huile ($L = 7.5 \text{ mm}$). L'huile se déplace vers le côté du tube ne contenant pas de tensioactifs, à une vitesse constante de 4 mm/s. L'intervalle entre deux images est de 0.4 s. b) Le tube est en verre et n'est pas mouillé par l'huile. La goutte d'huile (de longueur $L = 12 \text{ mm}$) bouge en direction du tensioactif. Elle atteint une vitesse maximale de 30 mm/s puis s'arrête après avoir parcouru une distance égale à L . L'intervalle de temps est de 0.1 s. c) La goutte d'huile non-mouillante quitte spontanément le tube lorsqu'elle atteint son extrémité. Le tube ne contient plus aucune trace d'huile à la fin de l'expérience.

4.2.2 Force de propulsion

On peut comprendre qualitativement le mouvement de la manière suivante. Dans une expérience classique de montée capillaire, la présence d'un ménisque induit une dépression entraînant la pénétration du liquide dans le cas où le celui-ci mouille le tube. Dans notre expérience, la goutte d'huile forme deux ménisques de courbures opposées, agissant de manière antagoniste. Il n'y a donc pas de mouvement mais la pression dans l'huile n'est pas la même que dans l'eau. La présence de tensioactifs sur le ménisque gauche affaiblit la dépression qu'il impose et rend le ménisque droit dominant. Celui-ci engendre ainsi un mouvement vers la droite lorsque l'huile mouille le tube ou vers la gauche dans le cas contraire, comme si le ménisque gauche avait disparu.

Avant l'ajout de tensioactifs, la pression hydrostatique P_o dans l'eau est la même des deux côtés de la goutte (fixée par la hauteur d'eau dans le récipient). La pression dans l'huile est donnée par la pression de Laplace, liée à la courbure de l'interface eau/huile. Elle est inférieure à P_o dans le cas du tube en silicium (fig. 4.12a) et supérieure dans le cas du tube en verre (fig. 4.12b). Le saut de pression à la traversée de l'interface eau/huile est dans les deux cas (en valeur absolue) de $2\gamma_o/R$, où γ_o est la tension de surface eau/huile en l'absence de tensioactifs.

En présence de tensioactifs, il s'établit dans l'huile un gradient de pression de Laplace $2\Delta\gamma/RL$, dont le signe est déterminé par la courbure des ménisques, et en notant $\Delta\gamma = \gamma_o - \gamma$ la différence de tension de surface avec et sans tensioactifs. Nous mesurons $\gamma_o = 35 \pm 1 \text{ mN/m}$ (indépendamment de la viscosité de l'huile), et $\gamma = 6 \pm 1 \text{ mN/m}$ lorsque la concentration en SDS dépasse la concentration micellaire critique C^* (fig. 4.2).

En intégrant sur la section du tube, on déduit la force agissant sur la goutte. Elle vaut :

$$F = 2\pi\Delta\gamma R \quad (4.8)$$

Comme pour la montée capillaire, le signe de la force est donnée par la courbure du ménisque. Quant à la vitesse de la goutte d'huile, elle dépend de la friction qui s'exerce sur elle. Comme nous l'avons vu, une goutte mouillante se déplace à une vitesse environ 10 fois plus faible qu'une goutte non-mouillante, en raison de la présence d'une ligne de contact. En effet, il existe une dissipation spéciale à proximité d'une ligne triple en mouvement, qui peut être supérieure à la dissipation dans le volume de plusieurs ordres de grandeur. C'est cette friction qui est à l'œuvre sur une goutte glissant sur un plan incliné [88]. Dans le cas non-mouillant, il n'y a pas de ligne de contact : un film d'eau lubrifie le mouvement de l'huile, ce qui lui permet d'atteindre des vitesses plus grandes.

La déformation négligeable de la goutte dans ce dernier cas nous permet de sup-

poser que l'équation (4.8) est toujours valable une fois la goutte mise en mouvement. C'est à cette situation que nous nous intéressons plus particulièrement par la suite. En effet, non seulement les vitesses observées sont alors plus élevées, mais on réalise une situation modèle de détergence, où de l'huile est chassée d'un pore sans laisser de film derrière elle, jusqu'à quitter le tube (fig. 4.12c). Le phénomène semble cependant limité : la présence d'un film d'eau autour de l'huile permet un transfert de tensioactif vers l'arrière de la goutte, ce qui cause l'arrêt du mouvement. Nous verrons par la suite (chap. 5) que ce problème peut être résolu et comment la présence de ce film d'eau entraîne une dynamique très particulière.

4.2.3 Vitesse de la goutte dans le cas non-mouillant

Nous avons mesuré la vitesse maximale V de la goutte non-mouillante (fig. 4.12b) en fonction de la concentration en SDS. Les résultats sont présentés sur la figure 4.13a. Pour de faibles concentrations ($C \ll C^*$), V croît comme le logarithme de C/C^* , reflet de la variation logarithmique de la tension de surface dans ce régime (fig. 4.13b). À forte concentration ($C \gg C^*$), la tension de surface eau/huile γ sature, $\Delta\gamma$ atteint ainsi sa valeur maximale $\Delta\gamma_M$, et la vitesse V fait de même. La vitesse V_s de saturation peut être assez élevée (ici proche de 30 mm/s, pour une goutte de longueur $L = 15$ mm et de viscosité $\eta = 5$ mPa · s), étant donné le confinement du liquide.

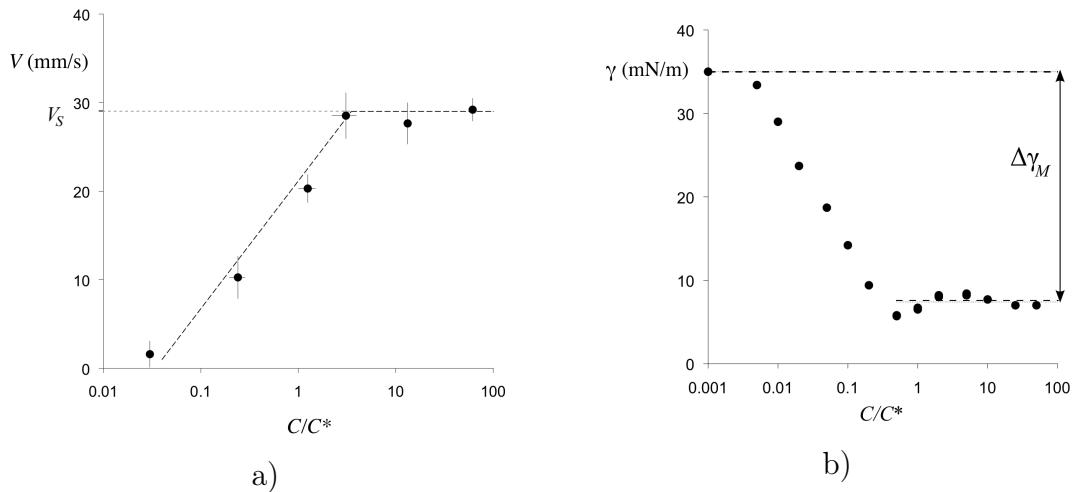


FIGURE 4.13 – a) Vitesse maximale V d'une goutte d'huile non-mouillante en fonction de la concentration C en surfactant, normalisée par la concentration micellaire critique C^* . La goutte a une longueur fixe $L = 15$ mm et une viscosité $\eta = 5$ mPa · s. À grande concentration, la vitesse sature à une vitesse $V_s \approx 30$ mm/s. b) Tension de surface eau/huile en fonction de la concentration C , mesurée par la méthode de la goutte pendante. Sur les deux figures, l'échelle des concentrations est logarithmique.

Pour comprendre ce qui fixe la valeur de saturation V_S de la vitesse sur la figure 4.13a, nous avons effectué une série de mesures en faisant varier la viscosité de l'huile ($5 \text{ mPa} \cdot \text{s} < \eta < 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), ainsi que des mesures avec une bulle d'air ($\eta \approx 0.02 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, également non-mouillante dans un tube en verre traité pour être très hydrophile), pour une longueur de goutte fixée ($L = 15 \text{ mm}$) et une concentration en tensioactif élevée ($C \approx 10 C^*$). Les résultats sont reportés sur la figure 4.14, où nous avons tracé la valeur de V_S (moyennée sur 2 à 3 expériences) en fonction de la viscosité.

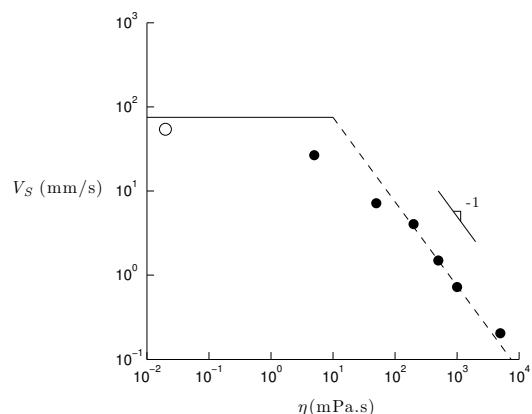


FIGURE 4.14 – Vitesse V_S de saturation en fonction de la viscosité de l'huile η à grande concentration en tensioactif ($C \approx 10 C^*$). Le cercle blanc (\circ) correspond à des mesures faites avec une bulle d'air au lieu d'une goutte d'huile (en noir, \bullet). La goutte (ou la bulle) a une longueur fixe $L = 15 \text{ mm}$. La ligne pointillée représente l'équation (4.9) et la ligne en trait plein l'équation (4.10).

Sur cette figure en échelle logarithmique, la vitesse de la goutte suit une loi de puissance $V_S \sim \eta^{-1}$ pour $\eta > 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Ce comportement suggère que V_S est fixée par un équilibre entre propulsion et dissipation visqueuse dans l'huile, malgré la présence d'un film de lubrification d'eau. On peut avoir une idée du profil de vitesse dans l'huile en utilisant de petites particules de colorant dispersées dans l'huile. La figure 4.15 montre ce profil mesuré dans une goutte de viscosité $\eta = 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ s'écoulant sous l'effet d'un gradient de tensioactif. Cet écoulement n'est clairement pas un écoulement bouchon, comme on pourrait s'y attendre en l'absence de surfactant, lorsqu'un liquide visqueux s'écoule sur un film de lubrification de viscosité plus faible. Le profil observé est plus proche du profil parabolique d'un écoulement de Poiseuille, tracé en trait plein.

De manière qualitative, on peut comprendre ce profil comme étant la conséquence de la « rigidification » de l'interface eau/huile. Le gradient de tensioactif joue deux rôles : il induit un gradient de pression dans la goutte d'huile orienté vers la région contenant du tensioactif et il engendre une contrainte Marangoni à l'interface eau/huile dirigée vers les hautes tensions de surface, donc en sens opposé au

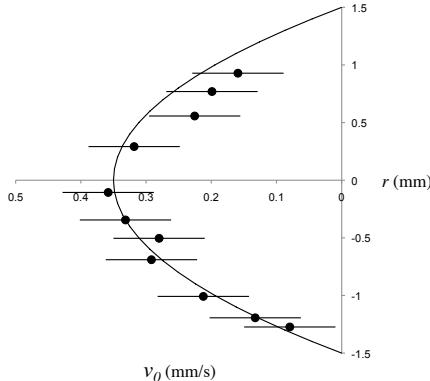


FIGURE 4.15 – Profil de vitesse dans la goutte mesuré à l'aide de traceurs dispersés dans l'huile : v_o est la vitesse locale dans l'huile et r la coordonnée radiale. Ce profil est ajusté par une parabole, caractéristique d'un écoulement de Poiseuille, tracée en trait plein. Dans cette expérience, l'huile a une viscosité $\eta = 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, le tube un rayon $R = 1.5 \text{ mm}$ et la concentration en SDS, moteur du mouvement, vaut $10 C^*$.

gradient de pression. Cette contrainte s'oppose à la contrainte visqueuse dans l'huile et la compense exactement, ce qui permet à la goutte de se déplacer, en « s'appuyant » en quelque sorte sur cette interface rendue « rigide » par la présence d'un gradient de tension de surface. Une discussion plus détaillée faite dans l'annexe B confirme que le gradient de vitesse est localisé dans l'huile.

Si l'on suppose un écoulement de Poiseuille à l'intérieur de la goutte, la force visqueuse est de l'ordre de $(\eta V / R^2) R^2 L$, où R est le rayon du tube et L la longueur de la goutte. En introduisant le préfacteur classique 8π pour un Poiseuille dans un tube, et en équilibrant cette résistance avec la force motrice (4.8), on trouve une vitesse :

$$V = \frac{\Delta\gamma R}{4\eta L} \quad (4.9)$$

Pour $\Delta\gamma \approx \Delta\gamma_S \approx 30 \text{ mN/m}$, $\eta \approx 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $R \approx 1 \text{ mm}$ et $L \approx 1 \text{ cm}$, on attend une vitesse de saturation V_S de l'ordre de 1 mm/s et inversement proportionnelle à η , en bon accord avec les mesures présentées sur la figure 4.14, où l'équation (4.9) est représentée en pointillés.

La dissipation visqueuse à lieu dans l'huile mais également dans l'eau (de viscosité $\eta_w = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$). Pour un tube de longueur totale L_T ($L_T \gg L$), la force de Stokes dans l'eau $\eta_w V L_T$ est supérieure à la force $\eta V L$ dans l'huile si $\eta < \eta_w L_T / L$. Cette condition est largement vérifiée pour les expériences avec une bulle d'air, dont la viscosité est 100 fois plus faible que celle de l'eau, alors que $L_T \approx 10 L$. En équilibrant $8\pi\eta_w V L_T$ avec la force capillaire (4.8), nous obtenons :

$$V = \frac{\Delta\gamma R}{4\eta_w L_T} \quad (4.10)$$

Avec les paramètres de notre expérience ($\Delta\gamma \approx 30 \text{ mN/m}$, $R \approx 1 \text{ mm}$, $L \approx 1 \text{ cm}$ et $L_T \approx 10 \text{ cm}$), nous trouvons $V \approx 7.5 \text{ cm/s}$, tracé en trait plein sur la figure 4.14. Nous avons vérifié que la vitesse de la bulle dans ce régime décroît avec la longueur du tube L_T , confirmant le rôle de l'écoulement de l'eau dans cette limite de goutte inviscide.

Un modèle plus sophistiqué pourrait prendre en compte la dissipation dans l'eau à l'entrée et à la sortie du tube, en particulier pour les petites longueurs de tube. La déformation du ménisque peut aussi être remise en question : lorsqu'elle se déplace, la goutte d'huile crée un coin liquide près de la paroi du tube. Si l'on caractérise ce coin par un angle de contact dynamique θ , la dissipation visqueuse associée peut s'écrire $2\pi\eta_w V/\theta$, où $\theta \sim (\eta_w V/\gamma)^{1/3}$ (loi de Tanner) [89]. Ainsi, la friction dans le coin d'eau est d'ordre $2\pi R\gamma(\eta_w V/\gamma)^{2/3}$, ce qui induit une correction à la force $F = 2\pi R\Delta\gamma$ (éq. (4.8)). Mais cette correction est faible pour des nombres capillaires $\eta_w V/\gamma$ de l'ordre de 10^{-3} , comme dans nos expériences.

4.3 Conclusion

Nous avons vu qu'un gradient de concentration en tensioactif peut provoquer le mouvement d'une goutte d'huile dans un tube capillaire. La force subie par la goutte est proportionnelle à la variation de tension de surface induite par la présence de tensioactifs. La direction de cette force est déterminée par la courbure des ménisques et peut donc être modifiée en changeant la condition de mouillage de l'huile sur le tube.

Dans le cas où l'huile mouille le tube, la goutte fuit le tensioactif. Le mouvement est continu et relativement lent (de l'ordre de 1 mm/s pour une goutte d'huile de longueur centimétrique dans un tube de rayon millimétrique) à cause de la friction élevée liée au déplacement de la ligne triple. Une telle goutte dépose un film d'huile derrière elle en avançant. À la fin de l'expérience, l'huile, initialement sous forme de goutte, se retrouve étalée sur la paroi du tube.

Dans le cas non-mouillant, le mouvement se fait en direction du tensioactif à une vitesse bien plus élevée que dans le cas mouillant (de l'ordre de 10 mm/s dans des conditions similaires). Ceci s'explique par la présence d'un film de lubrification d'eau s'intercalant entre l'huile et le tube lors du mouvement. Nous avons étudié cette situation en détail et nous avons mis en évidence que la vitesse de la goutte est limitée par la dissipation visqueuse dans la goutte d'huile dans la limite des huiles visqueuses ($\eta > \eta_w L_T/L$), et par dissipation dans l'eau se trouvant de part et d'autre de la goutte dans la limite inverse d'une goutte inviscide (bulle d'air).

Dans ces situations de non-mouillage, le gradient de tensioactif joue deux rôles : il induit un gradient de pression dans la goutte d'huile orienté vers la région contenant du tensioactif et il engendre une contrainte Marangoni à l'interface eau/huile dirigée vers les hautes tensions de surface, donc en sens opposé au gradient de pression. C'est l'action combinée de ces deux phénomènes qui permet à la goutte de se déplacer en direction du tensioactif.

Ces expériences réalisent une situation modèle de détergence, où une impureté (l'huile) est déplacée puis évacuée du pore (le tube) dans lequel elle se trouve. Cette évacuation se fait sans action mécanique extérieure et il ne reste aucune trace d'huile dans le tube si la goutte se trouve suffisamment près de l'extrémité du tube. Cependant, si la goutte se trouve loin de l'extrémité du tube, la présence du film de lubrification entraîne l'arrêt de la goutte lorsqu'elle s'est déplacée d'une fois sa longueur. Du tensioactif est transporté à travers le film d'eau vers l'arrière de la goutte et le mouvement s'arrête si la goutte est entièrement recouverte de tensioactifs.

Nous avons cependant remarqué dans certains cas que la goutte ne s'arrête pas totalement mais conserve une faible vitesse. Nous avons également observé d'autres cas où la goutte peut avoir un mouvement intermittent. Ces dynamiques à temps long sont discutées au chapitre suivant.

Chapitre 5

Dynamique à temps long

Elle part, elle s'évertue;
Elle se hâte avec lenteur.

Le Lièvre et la Tortue
JEAN DE LA FONTAINE

Sommaire

5.1	Observations	101
5.2	Dynamique diffusive	104
5.2.1	Tension de surface dynamique en l'absence d'écoulements	104
5.2.2	Situation à l'arrière de la goutte	105
5.2.3	Bilan de quantité de tensioactifs	107
5.2.4	Différence de tension de surface dynamique	109
5.3	Profil d'écoulement à l'arrière de la goutte	112
5.3.1	Lignes de courant	112
5.3.2	Effet des tensioactifs	114
5.3.3	Mécanismes possibles pour l'intermittence	114
5.4	Conclusion	117

5.1 Observations

Nous avons vu au chapitre précédent qu'une goutte d'huile dans un tube capillaire en verre, en situation de non-mouillage, peut être propulsée à l'aide d'un gradient de concentration en tensioactifs. La goutte se déplace rapidement (étant donné le confinement) car le mouvement est lubrifié par un film d'eau. Cependant, la vitesse n'est pas constante lors du mouvement. Des tensioactifs sont transportés vers l'arrière de la goutte d'huile, qui s'arrête lorsqu'elle est uniformément recouverte de tensioactifs,

c'est-à-dire après un déplacement d'environ une fois sa longueur. L'efficacité de ce mode de détergence semble donc limitée.

Dans les expériences qui suivent, nous laissons le système évoluer sur un temps plus long et nous montrons que la détergence peut se révéler plus efficace qu'elle ne le paraît de prime abord. La figure 5.1 montre ainsi deux chronophotographies de gouttes d'huile dans un tube de rayon $R = 1.5$ mm et de longueur $L_T = 10$ cm réalisées sur une échelle de temps bien plus grande que précédemment : l'intervalle de temps entre deux images est ici de 10 s et la totalité de la séquence est de l'ordre de 4 minutes. Dans les deux cas, le déplacement est beaucoup plus grand qu'une taille de goutte. Nous y comparons le comportement de deux gouttes d'huile, de viscosité $\eta = 5$ mPa · s (fig. 5.1a) et $\eta = 500$ mPa · s (fig. 5.1b), placées dans le même tube en verre (de rayon $R = 1.5$ mm) en présence de la même quantité de tensioactif ($C \approx 10 C^*$).

Pour l'huile peu visqueuse (fig. 5.1a), la goutte se déplace rapidement vers le tensioactif ($V \sim 30$ mm/s), sur une distance comparable à sa longueur (deux premières images), puis s'arrête pendant environ une minute avant de se déplacer à nouveau (!) d'une fois sa longueur, et ainsi de suite jusqu'à ce que la goutte atteigne l'extrémité du tube après quelques minutes. Ainsi, l'arrêt observé après le premier mouvement n'est que temporaire et la goutte progresse en fait par à-coups.

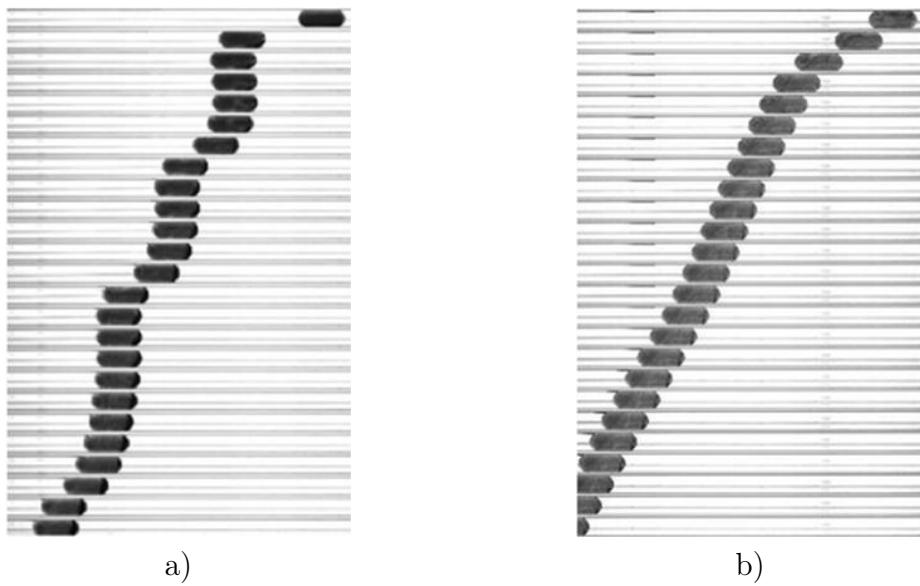


FIGURE 5.1 – Position d'une goutte d'huile (de longueur $L = 8$ mm, de rayon $R = 1.5$ mm) dans un tube de longueur $L_T = 10$ cm à temps long (l'intervalle de temps entre les images est de 10 s). La concentration en tensioactif à gauche de la goutte est de l'ordre de $10 C^*$. a) $\eta = 5$ mPa · s : on observe un mouvement intermittent b) $\eta = 500$ mPa · s : après un régime transitoire, la goutte se déplace à vitesse constante. Dans les deux cas, la goutte est capable d'atteindre l'extrémité du tube.

Ce mouvement intermittent est très différent du mouvement observé avec l'huile plus visqueuse (fig. 5.1b). La goutte se déplace d'abord plus lentement que dans le premier cas ($V \sim 1 \text{ mm/s}$) à cause de la viscosité plus élevée (éq. (4.9)). Après un déplacement de l'ordre de L (trois premières images), la goutte ralentit mais ne s'arrête pas : elle sélectionne une autre vitesse, proche de 0.2 mm/s et son mouvement reste dès lors uniforme jusqu'à l'extrémité du tube, d'où elle peut ensuite s'échapper (tout comme le fait l'huile moins visqueuse, ce phénomène est discuté au chapitre 6). Ainsi, l'efficacité de ce mode de propulsion est bien plus grande (sur le long terme) qu'elle n'y paraît (à temps court). La figure 5.2 représente la position de chacune de ces gouttes en fonction du temps. On remarque que c'est la goutte la plus visqueuse qui atteint la première l'extrémité du tube située à 45 mm du point de départ.

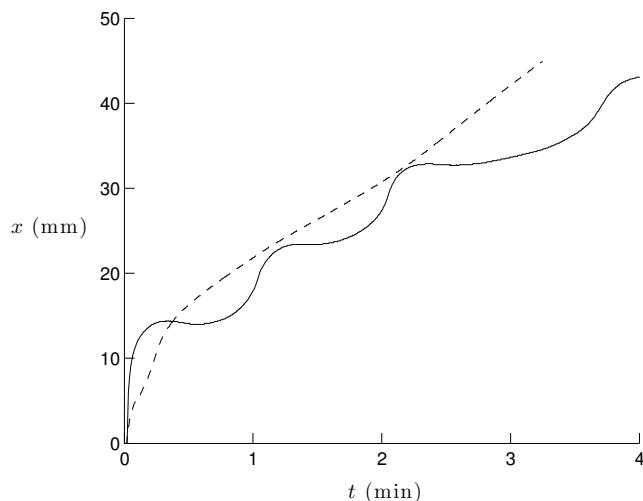


FIGURE 5.2 – Position en fonction du temps des expériences de la figure 5.1. La ligne en trait (—) représente la position de la goutte de viscosité $\eta = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (fig. 5.1a) et la ligne tiretée (---) celle de la goutte de viscosité $\eta = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (fig. 5.1b).

Pour comprendre ces comportements surprenants, il faut comprendre ce que devient le tensioactif une fois arrivé à l'arrière la goutte. Sur ces échelles de temps, on peut imaginer que la diffusion du tensioactif se trouvant derrière la goutte peut jouer un rôle non négligeable dans la dynamique. Notamment, si le mouvement de la goutte est très lent, comme dans le cas visqueux (fig. 5.1b), le flux de tensioactif amené à l'arrière peut être assez faible pour être simultanément dilué par diffusion, permettant de maintenir un gradient de tension de surface de façon dynamique et prévenir ainsi l'arrêt complet de l'index d'huile. C'est ce que nous allons chercher à comprendre dans un premier temps. On peut également imaginer que l'écoulement à l'arrière de la goutte soit assez complexe (recirculations, etc.) et engendre des situations permettant une dilution active du tensioactif : nous discuterons de ces effets par la suite.

5.2 Dynamique diffusive

Pour tenter d'expliquer nos observations, il est utile de faire un bref rappel sur la dynamique des tensioactifs à une interface.

5.2.1 Tension de surface dynamique en l'absence d'écoulements

D'une manière générale, en l'absence d'écoulement, la concentration de tensioactifs à la surface d'un bain résulte d'un équilibre dynamique entre adsorption et désorption de tensioactif (ce transfert a lieu sur une épaisseur de l'ordre de quelques diamètres moléculaires appelée sous-surface sur la figure 5.3), ainsi que de la diffusion de molécules depuis le volume jusqu'à la surface.

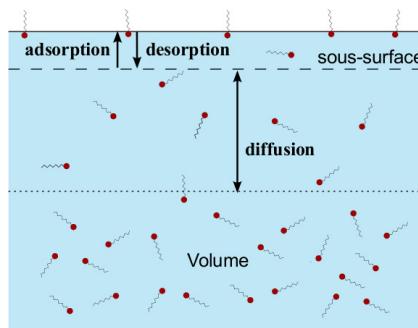


FIGURE 5.3 – Schéma résumant les différents mécanismes à l'œuvre dans un équilibre dynamique de répartition de molécules de tensioactifs entre un bain et une interface.

Le modèle le plus simple consiste à supposer que le temps de mise à l'équilibre entre la sous-surface et la surface est très court devant le temps de diffusion dans le volume : la dynamique est donc régie par la diffusion. Si la surface est couverte de tensioactifs mais que le volume n'en contient pas, alors le tensioactif va quitter l'interface et diffuser dans le volume. On s'attend dans ce cas à une augmentation de la tension de surface. Au contraire, si le volume contient des tensioactifs mais qu'aucun n'est présent à la surface, les molécules à proximité de la surface vont rapidement s'adsorber et dépeupler la sous-surface, engendrant un flux diffusif depuis le volume vers la sous-surface. Ward et Tordai ont été les premiers à décrire cette dynamique pour une interface plane [90]. Mysels a par la suite étendu ce résultat, notamment à une interface sphérique [91]. De nombreux modèles plus raffinés existent, introduisant des temps caractéristiques d'adsorption et de désorption pour tenter de rendre compte des mesures dynamiques de tension de surface de manière plus précise. Chang et Franses ont fait une revue très complète des différents modèles existants et de leur capacité à rendre compte des expériences [63]. La plupart de ces

modèles se placent dans le régime de faibles concentrations et ne prennent pas en compte la formation de micelles, ce qui augmente encore la complexité du problème.

5.2.2 Situation à l'arrière de la goutte

Revenons à nos gouttes. On s'intéresse à l'interface située à l'arrière de la goutte et représentée sur la figure 5.4. On cherche à décrire les échanges de tensioactif entre cette interface et le volume d'eau en aval. Nous faisons un ici un raisonnement qui n'est pas entièrement correct et sur lequel nous reviendrons au paragraphe suivant, mais que nous avons jugé utile de présenter car il permet d'obtenir une image simple et de donner un aperçu des phénomènes physiques en jeu.

La goutte se déplace à vitesse V sur un film d'eau d'épaisseur $h \ll R$ (R étant le rayon du tube) et concentré en tensioactifs. Le tensioactif ainsi advecté se déverse à l'arrière de la goutte et recouvre l'interface eau/huile, provoquant l'arrêt du mouvement. La vitesse caractéristique de ce déversement $V' \sim Vh/R$ est petite devant V . On peut alors imaginer que la diffusion peut agir et diluer le tensioactif avant qu'il n'ait entièrement recouvert l'interface.

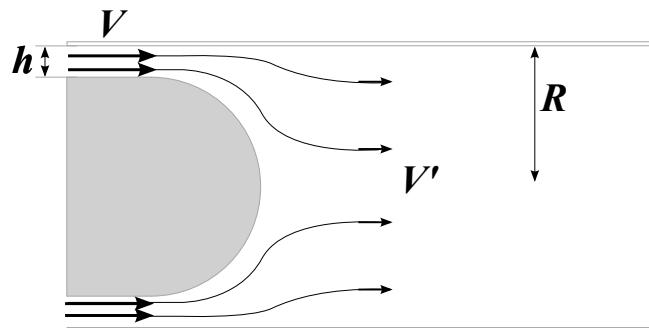


FIGURE 5.4 – Représentation schématique de l'écoulement à l'arrière de la goutte, dans le référentiel où celle-ci est au repos.

On considère (dans un premier temps) que la taille caractéristique de la zone perturbée est R . Pour savoir quel mécanisme domine le transport à travers cette région, on compare les temps caractéristiques d'advection, de l'ordre de R/V' , et de diffusion R^2/D . Le rapport de ces deux grandeurs est le nombre de Péclet :

$$Pe = \frac{Vh}{D} \quad (5.1)$$

qui fait intervenir l'épaisseur du film h . Cette épaisseur résulte d'un équilibre entre la friction visqueuse (de l'eau sur le tube) et de la tension de surface (qui s'oppose à la formation du film), ce qui conduit à la loi dite de Bretherton :

$$h \sim R Ca^{2/3} \quad (5.2)$$

où $Ca = \eta_w V / \gamma$ est le nombre capillaire (η_w et γ sont respectivement la viscosité de l'eau et la tension de surface eau/huile) [73, 92]. Cette loi, calculée pour une bulle d'air (inviscide) poussant un liquide dans un tube, reste cependant valable si la viscosité du fluide (l'huile dans notre cas) n'est pas nulle, la seule différence étant une modification du coefficient numérique [93]. La même remarque s'applique si des tensioactifs sont présents à l'interface [74]. La loi de Bretherton (5.2) prédit un film de l'ordre de 50 μm pour l'huile peu visqueuse ($\eta = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, avec $R = 1.5 \text{ mm}$, $\gamma = 5 \text{ mN/m}$ et $V = 30 \text{ mm/s}$), et de 10 μm pour la goutte très visqueuse ($\eta = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $V = 2 \text{ mm/s}$, R et γ identiques). L'épaisseur réelle du film peut être évaluée en mesurant la variation de la longueur de la goutte entre l'état initial (au repos) et le moment où elle atteint sa vitesse maximale. Pour la goutte de viscosité $\eta = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, on mesure une élongation $L - L_o = 1 \pm 0.1 \text{ mm}$ pour une goutte de longueur au repos $L_o = 14.8 \pm 0.1 \text{ mm}$. On en déduit l'épaisseur moyenne du film $h = R \left(1 - \sqrt{L_o/L}\right)$ de $48 \pm 10 \mu\text{m}$, en accord avec la loi de Bretherton. Par ailleurs, l'élongation pour la goutte de viscosité $\eta = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ est plus faible que la précision de notre mesure, il semblerait donc que le film soit dans ce cas plus petit que 10 μm .

En utilisant l'équation 5.2, le nombre de Péclet s'écrit :

$$Pe \sim \frac{\eta_w^{2/3} R}{\gamma^{2/3} D} V^{5/3} \quad (5.3)$$

Il dépend donc fortement de la vitesse de la goutte. Pour l'expérience de la figure 5.1a, ce nombre est de l'ordre de 10^4 (avec $V \approx 30 \text{ mm/s}$, $\eta_w \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\gamma \approx 5 \text{ mN/m}$ et $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). La diffusion est donc négligeable dans cette expérience et l'on comprend que la goutte s'arrête après avoir parcouru une fois sa longueur. Après un temps de l'ordre de la minute, on peut imaginer que le tensioactif a pu diffuser, recréant ainsi un gradient de tension de surface permettant de générer un second mouvement. Ce raisonnement n'est cependant pas très satisfaisant car il n'explique pas pourquoi la goutte est capable de bouger une seconde fois avec une vitesse relativement grande. De plus, le temps de diffusion R^2/D est de l'ordre de l'heure, ce qui est grand devant la période des oscillations observées sur la figure 5.1a, de l'ordre de la minute.

Pour la figure 5.1b, où la viscosité est 100 fois plus forte que dans le premier cas, le nombre de Péclet basé sur la vitesse stationnaire de la goutte ($V \approx 0.2 \text{ mm/s}$) est cette fois de l'ordre de 1. La diffusion joue donc un rôle dans ce mouvement et empêche la concentration en tensioactifs de devenir assez élevée pour engendrer l'arrêt de l'huile. Pour essayer de comprendre plus précisément ce cas, nous cherchons à écrire l'équilibre entre advection et diffusion de manière plus précise.

5.2.3 Bilan de quantité de tensioactifs

Écrivons le bilan de quantité de tensioactifs présents à l'arrière de la goutte. Nous supposons que la goutte se déplace à vitesse constante (fig. 5.1b).

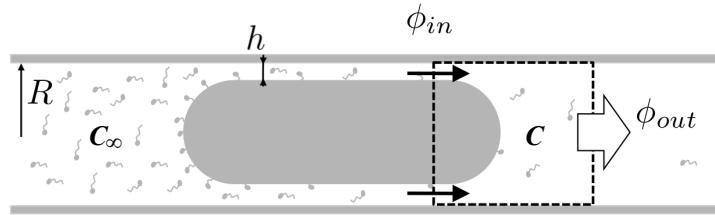


FIGURE 5.5 – Schéma de principe du bilan de tensioactifs à l'arrière de la goutte.

Dans le repère de la goutte, ϕ_{in} est la quantité de tensioactif apportée par unité de temps à l'arrière de la goutte à travers le film d'eau et ϕ_{out} est le flux diffusif du tensioactif dans l'eau derrière la goutte. Si C_∞ ($\approx 10C^*$) est la concentration volumique en tensioactifs à l'avant de la goutte, le flux advectif à travers le film d'eau s'écrit (en mol/s) :

$$\phi_{in} \sim C_\infty V R h \quad (5.4)$$

Bien que le film soit très fin ($h \sim 10 \mu\text{m}$), la quantité de tensioactif advectée est toujours suffisante pour assurer un recouvrement complet de la surface : la concentration surfacique maximale $\Gamma \sim 10^{18} \text{ molécules/m}^2$ est toujours petite devant $C_\infty h \sim 10^{21} \text{ molécules/m}^2$.

La diffusion du tensioactif dans l'eau tend à réduire la concentration à l'arrière de la goutte. Le flux associé est donnée par la loi de Fick. Si C est la concentration à l'arrière de la goutte, ce flux s'écrit :

$$\phi_{out} \approx D \frac{\partial C}{\partial x} R^2 \sim D \frac{C}{l} R^2 \quad (5.5)$$

On considère que la concentration est homogène sur la section du tube et donc que le flux diffusif se fait à travers une surface de l'ordre de R^2 . La longueur caractéristique l sur laquelle s'établit le gradient de concentration le long du tube à l'arrière de la goutte en régime stationnaire est liée à la diffusion du tensioactif dans l'eau, elle est par conséquent de l'ordre de \sqrt{Dt} où t est le temps caractéristique de passage dans la zone du ménisque (de taille R), de l'ordre de R/V : ceci donne donc $\phi_{out} \sim CD^{1/2}R^{3/2}V^{1/2}$. En régime stationnaire ($dC/dt = 0$), les flux diffusif et advectif s'équilibrent et il en résulte :

$$\frac{C}{C_\infty} \sim \left(\frac{Vh}{D} \right)^{1/2} \left(\frac{h}{R} \right)^{1/2} \sim Pe^{1/2} Ca^{1/3} \quad (5.6)$$

Ce critère est différent de (5.1) car nous avons considéré que la diffusion se fait sur une longueur caractéristique $l \neq R$. On voit ici apparaître le nombre de Péclet, comparant effets advectif et diffusif, ainsi que le nombre capillaire Ca , lié à l'épaisseur h par la loi de Bretherton (éq. (5.2)). Si le produit de ces deux nombres sans dimension est petit devant 1, c'est-à-dire si la goutte va lentement et que le film est mince (ces effets allant de pair), la plus grande partie du tensioactif est évacuée par diffusion et la concentration C est inférieure à C_∞ . Il existe donc un gradient stationnaire de tension de surface entre l'avant et l'arrière de la goutte et l'on s'attend à ce que celle-ci adopte une vitesse constante, comme sur la figure 5.1b. Au contraire, si la goutte va vite et que le film de lubrification est épais, la concentration à l'arrière de la goutte sera élevée. Si $Pe^{1/2}Ca^{1/3}$ est supérieur à 1, l'équation (5.6) n'a plus de sens : en effet, la concentration à l'arrière ne peut être plus grande que celle à l'avant, car la force de propulsion est nulle quand $C = C_\infty$ (et même dès que l'on a $C = C^*$). L'hypothèse de départ qui supposait un mouvement uniforme à vitesse V n'est donc plus valable. On en déduit donc que le mouvement de la goutte ne peut pas être décrit par un régime stationnaire si $Pe^{1/2}Ca^{1/3} > 1$.

L'estimation de h par la loi de Bretherton (éq. (5.2)) nous permet d'évaluer $Pe^{1/2}Ca^{1/3}$, qui est de l'ordre de 20 pour la figure 5.1a (avec $\eta \approx 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $V \approx 30 \text{ mm/s}$, $h \approx 50 \mu\text{m}$, $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $R \approx 1.5 \text{ mm}$). Ce nombre est grand devant 1 : le mouvement ne peut donc pas se faire à vitesse constante, ce qui est en accord avec le régime intermittent observé. Pour la figure 5.1b ($\eta \approx 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), on trouve $Pe^{1/2}Ca^{1/3} \sim 1$ (en prenant $V \approx 2 \text{ mm/s}$, $h \approx 10 \mu\text{m}$, les autres paramètres étant identiques). La diffusion peut alors évacuer le tensioactif assez rapidement pour permettre un déplacement de la goutte à vitesse constante.

Pour les huiles visqueuses ($\eta > 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), nous pouvons utiliser la loi de Bretherton et l'équation (4.9) pour la vitesse V pour trouver une expression de $Pe^{1/2}Ca^{1/3}$ en fonction des paramètres de l'expérience. Il vient :

$$Pe^{1/2}Ca^{1/3} \sim \frac{R^{5/3}}{4^{7/6}L^{7/6}} \frac{\eta_w^{2/3}}{\eta^{7/6}D^{1/2}} \frac{\Delta\gamma^{7/6}}{\gamma^{2/3}} \quad (5.7)$$

Le mouvement sera continu si cette grandeur sans dimensions est plus petite que l'unité. Cette condition est réalisée lorsque la viscosité est suffisamment grande, comme sur la figure 5.1b. Dans les conditions cette expérience ($R \approx 1.5 \text{ mm}$, $L \approx 1 \text{ cm}$, $\eta_w \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $\gamma = 5 \text{ mN/m}$), on attend un régime continu si :

$$\eta > \frac{R^{10/7}}{4L} \frac{\eta_w^{4/7}}{D^{3/7}} \frac{\Delta\gamma}{\gamma^{4/7}} \sim 500 \text{ mPa}\cdot\text{s} \quad (5.8)$$

($R \approx 1.5 \text{ mm}$, $L \approx 1 \text{ cm}$, $\eta_w \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $\gamma = 5 \text{ mN/m}$). Ce résultat est conforme à nos observations. L'expression (5.7) nous indique que le mouvement continu devrait également être obtenu en réduisant le rayon du tube

$(Pe^{1/2}Ca^{1/3} \propto R^{5/3})$, ou en augmentant la longueur de la goutte ($Pe^{1/2}Ca^{1/3} \propto L^{-7/6}$). Nous avons vérifié expérimentalement ces prédictions avec une huile de viscosité intermédiaire ($\eta = 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$).

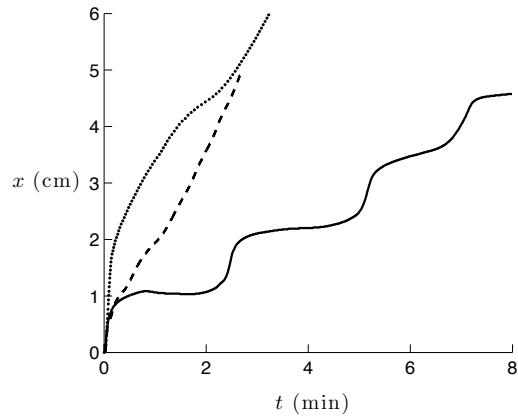


FIGURE 5.6 – Position d'une goutte d'huile de viscosité $\eta = 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ en fonction du temps. Le mouvement est intermittent pour un tube large et une goutte courte ($R = 1.5 \text{ mm}$ et $L = 8 \text{ mm}$, en trait plein), mais il peut être rendu continu (et ainsi plus rapide) soit en augmentant la longueur de la goutte ($R = 1.5 \text{ mm}$ et $L = 20 \text{ mm}$, ligne pointillée), soit en diminuant le rayon du tube ($R = 0.5 \text{ mm}$ et $L = 8 \text{ mm}$, ligne tiretée). La concentration de SDS à l'avant est de $10 C^*$.

En gardant la même géométrie que pour les expériences de la figure 5.1 ($L = 8 \text{ mm}$, et $R = 1.5 \text{ mm}$), $Pe^{1/2}Ca^{1/3}$ est de l'ordre de 10 et nous observons en effet un mouvement intermittent, comme on le voit sur la figure 5.6, où l'on représente la position de la goutte en fonction du temps (trait plein). Après un bond de longueur L , la goutte s'arrête quelques minutes avant de repartir, et ainsi de suite. Nous avons fait la même expérience dans un tube de rayon $R = 0.5 \text{ mm}$, ce qui diminue $Pe^{1/2}Ca^{1/3}$ d'un facteur 6. Comme espéré, le mouvement devient continu (ligne tiretée sur la figure 5.6). Paradoxalement, le temps nécessaire pour parcourir une distance de 50 mm est réduit d'un facteur 4, malgré le confinement plus élevé. Dans le même esprit, si la goutte dans le tube de rayon $R = 1.5 \text{ mm}$ est 2.5 fois plus longue, $Pe^{1/2}Ca^{1/3}$ est diminué d'un facteur 3 et le mouvement devient (approximativement) continu (ligne pointillée sur la figure 5.6) : à nouveau, la vitesse décroît pour $x > L = 2 \text{ cm}$, mais il n'y a pas d'arrêt et le mouvement continue tout le long du tube.

5.2.4 Différence de tension de surface dynamique

Nous cherchons maintenant à évaluer la différence de tension de surface en régime stationnaire, pendant que la goutte se déplace à vitesse constante. Pendant la première phase du mouvement (tant que le déplacement est inférieur à L), la différence de tension de surface propulsant la goutte est maximal et vaut $\Delta\gamma_M \sim 30 \text{ mN/m}$:

la tension de surface est minimale à l'avant de la goutte et maximale à l'arrière car aucun tensioactif ne s'y trouve encore. Lorsque le déplacement est supérieur à L , le tensioactif commence à peupler l'arrière de la goutte. Si le produit $Pe^{1/2}Ca^{1/3}$ est suffisamment faible, la goutte ralentit mais ne s'arrête pas : elle adopte une vitesse inférieure à sa vitesse initiale car la différence de tension de surface atteint une valeur stationnaire $\Delta\gamma_{stat}$ inférieure à $\Delta\gamma_M$.

Ceci se traduit sur la trajectoire des gouttes par une brisure dans la courbe représentant la position de la goutte en fonction du temps. La figure 5.7a représente cette courbe pour deux gouttes de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (trait plein) et $\eta = 5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (ligne tiretée). Ces gouttes ont une longueur $L = 8 \text{ mm}$ et sont placées dans un tube de rayon $R = 1.5 \text{ mm}$ en présence d'une grande concentration en tensioactifs ($C \approx 10 C^*$).

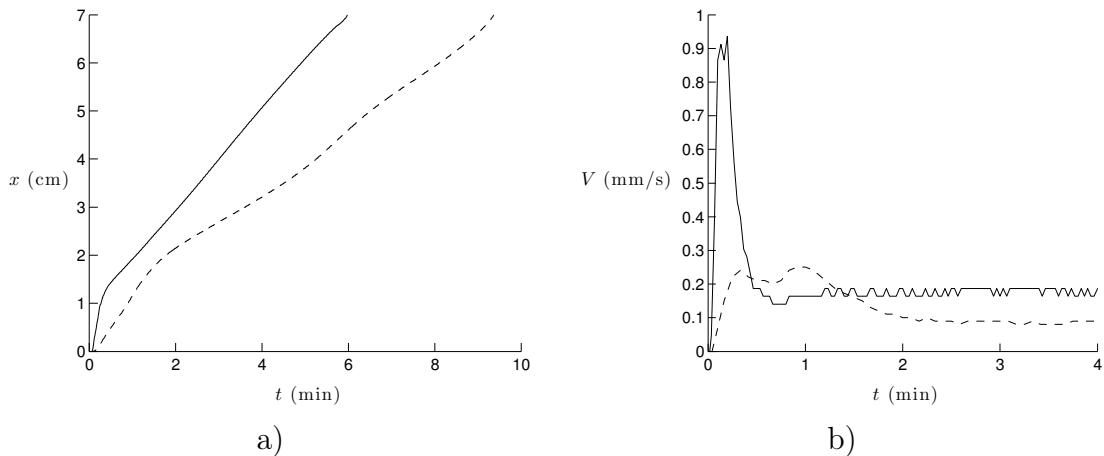


FIGURE 5.7 – a) Position en fonction du temps de deux gouttes d'huiles de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (trait plein) et $\eta = 5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (ligne tiretée), toutes deux de longueur $L = 8 \text{ mm}$ et se déplaçant dans un tube de rayon $R = 1.5 \text{ mm}$. La différence entre vitesse initiale et vitesse stationnaire est plus grande pour l'huile la moins visqueuse. b) Vitesse V en fonction du temps pour ces deux mêmes expériences.

On remarque que la brisure est plus marquée pour l'huile la moins visqueuse. La figure 5.7b représente la vitesse de ces gouttes en fonction du temps. La goutte de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ part rapidement, avec une vitesse maximale de 0.9 mm/s . La seconde goutte, 5 fois plus visqueuse, part avec une vitesse proche de 0.2 mm/s , soit environ 5 fois plus lentement que la première. Ces vitesses sont en bon accord avec l'équation (4.9) pour les vitesses initiales.

Après s'être déplacée d'environ une fois sa longueur, la goutte de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ralentit et sélectionne une vitesse stationnaire de 0.15 mm/s (soit un cinquième de sa vitesse initiale) jusqu'au bout du tube. La seconde goutte conserve sa vitesse initiale sur une distance un peu plus grande que dans le premier cas (environ $1.5 L$), bien que les deux gouttes aient la même longueur. Ceci pourrait s'expliquer

par le fait que l'équilibre mette plus de temps à s'établir quand la goutte va plus lentement. Après cette distance, la goutte ralentit légèrement pour atteindre une vitesse de 0.1 mm/s (soit la moitié de sa vitesse initiale). L'écart entre vitesse initiale et vitesse stationnaire semble donc d'autant plus prononcé que la viscosité est faible.

Pour estimer le gradient de tension de surface $\Delta\gamma_{eq}$ en régime stationnaire, nous utilisons l'équation (5.7) déduite du bilan de quantité de matière, qui nous permet de réécrire l'équation (5.6) sous la forme :

$$\Delta\gamma(C) \sim \Lambda \left(\frac{C}{C_\infty} \right)^{6/7} \quad (5.9)$$

où la différence de tension de surface $\Delta\gamma(C)$ est une fonction de la concentration C à l'arrière de la goutte. $\Lambda = 4\eta LD^{3/7}\gamma^{4/7}/\eta_w^{4/7}R^{10/7}$ est homogène à une tension de surface, de l'ordre de 50 mN/m pour $\eta \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

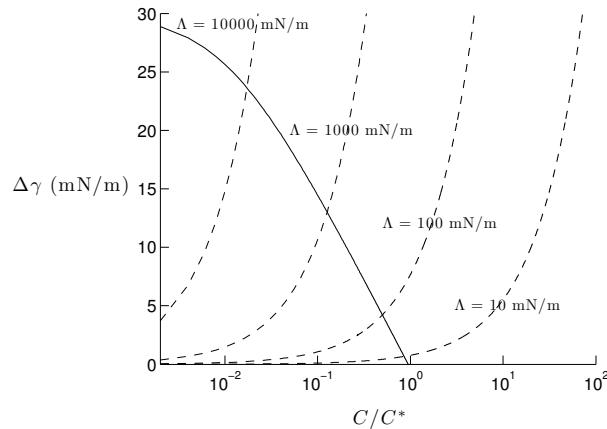


FIGURE 5.8 – Recherche de la différence de tension de surface $\Delta\gamma_{eq}$ en régime stationnaire par résolution graphique. La courbe en trait plein est $\Delta\gamma(C)$ tracée à partir de l'équation (4.6). Les pointillés montrent l'équation $\Lambda(C/C^*)^{6/7}$ pour différentes valeurs de Λ (on rappelle que $C_\infty \approx 10 \text{ C}^*$). $\Delta\gamma_{eq}$ est donné par l'ordonnée du point d'intersection des courbes, et croît lorsque Λ augmente.

Les deux membres de l'équation (5.9) sont tracés sur la figure 5.8 : la courbe en trait plein est $\Delta\gamma(C) = \gamma(C) - \gamma_{min}$, où γ_{min} est la valeur minimale de la tension de surface ($\sim 5 \text{ mN/m}$ pour $C \gg C^*$), et $\gamma(C)$ est la tension de surface en présence de surfactants, donnée par l'équation (4.6) (fig. 4.4). La courbe $\Lambda(C/C^*)^{6/7}$ est tracée en considérant $C_\infty \approx 10 \text{ C}^*$, pour différentes valeurs de Λ entre 10 et 10000 mN/m (lignes tiretées sur la figure 5.8).

L'intersection des deux courbes donne le point fixe du système, dont l'ordonnée correspond à la différence de tension de surface en régime stationnaire $\Delta\gamma_{eq}$. On constate que sa valeur augmente avec Λ . Ainsi, augmenter la viscosité (à R et L fixés)

a pour conséquence de rapprocher $\Delta\gamma_{eq}$ de sa valeur maximale ($\Delta\gamma_M \sim 30 \text{ mN/m}$). Si l'huile est très visqueuse, on a $\Delta\gamma_{eq} \sim \Delta\gamma_M$: la goutte ne devrait donc pas ralentir après s'être déplacée d'une fois sa longueur, mais continuer avec la même vitesse. Cette condition est réalisée pour $\Lambda \sim 10^4 \text{ mN/m}$, ce qui correspond à une viscosité $\eta \sim 10^5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ très grande devant les viscosités que nous avons utilisées. Plus la viscosité est faible, plus l'écart attendu entre vitesse initiale et vitesse stationnaire est grand, conformément à la figure 5.7.

La résolution graphique de l'équation (5.9) pour $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ prédit une différence de tension de surface $\Delta\gamma_{eq} \approx 3 \text{ mN/m}$, soit une vitesse stationnaire $\Delta\gamma_{eq}R/4\eta L \approx 0.1 \text{ mm/s}$, en accord avec la vitesse mesurée de 0.15 mm/s. Pour la l'huile de viscosité $\eta = 5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, l'intersection des courbes de la figure 5.8 donne $\Delta\gamma_{eq} \approx 8 \text{ mN/m}$, donc une vitesse stationnaire de 0.06 mm/s alors que l'on mesure 0.1 mm/s.

5.3 Profil d'écoulement à l'arrière de la goutte

5.3.1 Lignes de courant

Dans toute l'analyse développée ci-dessus, nous avons considéré un écoulement très simplifié à l'arrière de la goutte (fig. 5.4). Or lorsqu'une goutte se déplace dans un tube, une fraction du liquide se trouvant devant la goutte est poussée, et une autre passe dans le film de lubrification. De la même manière, du liquide à l'arrière est aspiré dans le tube par le mouvement de la goutte [94].



FIGURE 5.9 – Schéma de l'écoulement derrière une goutte dans le référentiel du tube. La goutte se déplace à vitesse V , entraînant avec elle du liquide dans le tube. Loin de la goutte, on s'attend à un écoulement de Poiseuille, dont la vitesse maximale U_{max} est différente de V .

Dans nos expériences, la goutte avance à vitesse V et entraîne de l'eau avec elle, ce qui donne lieu à un écoulement de Poiseuille dans le tube, loin de la goutte, schématisé sur la figure 5.9. Cet écoulement a une vitesse moyenne $U = U_{max}/2$, où U_{max} est la vitesse maximale, au centre du tube. Si h est l'épaisseur du film de lubrification et R le rayon du tube, la conservation du débit donne $V(R-h)^2 = UR^2$ (en considérant que la vitesse est nulle dans le film, voir annexe B), d'où nous tirons :

$$\frac{U_{max}}{V} = 2 \left(1 - \frac{h}{R}\right)^2 \quad (5.10)$$

Le nombre capillaire Ca varie typiquement entre 10^{-4} et 10^{-2} dans nos expériences, ce rapport h/R est donc donné par la loi de Bretherton (éq. (5.2)), et il est compris entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$. Par conséquent, on a :

$$U_{max} \sim 2V \quad (5.11)$$

Ainsi, dans le référentiel où la goutte est au repos, la vitesse loin de la goutte sur la ligne centrale est de l'ordre de V et est dirigée vers la goutte. Ce raisonnement a été proposé pour la première fois par Taylor [95], qui détermina les lignes de courant (fig. 5.10) qui satisfont cette condition.

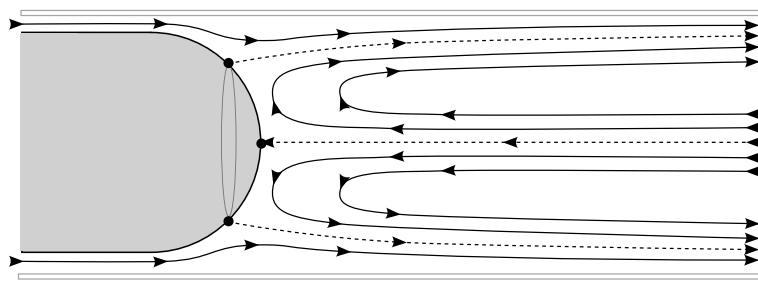


FIGURE 5.10 – Lignes de courant dans le référentiel de la goutte, en déplacement à vitesse V par rapport au référentiel du tube. La vitesse sur la ligne centrale loin de la goutte vaut V , et elle est dirigée vers la goutte.

Ce type d'écoulement a été récemment observé par micro-PIV par Yamaguchi *et al.* [96]. Il existe un point de stagnation (divergent) à l'extrémité de la goutte, ainsi qu'un anneau de stagnation (convergent) sur le ménisque. Les tensioactifs arrivant par le film viennent donc s'accumuler sur cet anneau et sont dans l'incapacité de recouvrir entièrement la goutte. Il reste ainsi à l'extrémité de la goutte une calotte sphérique que le tensioactif ne pourra pas atteindre. De plus, l'écoulement sur la ligne centrale apporte sans cesse de l'eau pure à cet endroit, assurant une dilution permanente de tout tensioactifs pouvant s'y trouver. La taille de la région dénuée de tensioactifs va déterminer le gradient de pression dans l'huile en régime stationnaire. Si elle est grande, c'est-à-dire si l'anneau de stagnation se trouve proche du film, la quasi-totalité du ménisque arrière est appauvri en tensioactif et l'on s'attend à un gradient de pression maximal. Si, au contraire, l'anneau se rapproche de l'extrémité de la goutte, le gradient de pression sera plus faible.

La position de l'anneau de stagnation est déterminée le rapport U_{max}/V , qui dépend lui-même de h/R (éq. 5.10). Plus la goutte va vite, plus l'épaisseur h est grande, donc plus U_{max} se rapproche de V . Si $U_{max} \sim V$, l'anneau de stagnation coïncide avec le point de stagnation à l'extrémité de la goutte. Cette situation se produit pour $h/R = 1/2$, qui est très loin de nos expériences où h est toujours très petit devant R . Cela suggère donc qu'il existe toujours dans nos expériences une

région assez grande à l'arrière de la goutte que le tensioactif ne peut atteindre, et donc que la goutte ne devrait jamais s'arrêter.

5.3.2 Effet des tensioactifs

Dans cette discussion, nous n'avons jamais pris en compte l'effet des tensioactifs sur la position de l'anneau de stagnation. La figure 5.11 représente schématiquement la situation au point de stagnation. La présence de tensioactifs en aval de l'anneau de stagnation génère une contrainte qui peut s'opposer à l'écoulement et déplacer le point de stagnation vers l'extrémité de la goutte. Cet effet a été mis en évidence par Stebe et Barthès-Biesel dans le cadre d'une analyse détaillée du mouvement d'une bulle dans un tube (sous l'action d'une pression externe) en présence de tensioactifs [97]. Ces travaux ont montré qu'en l'absence de tensioactifs, l'anneau de stagnation se trouve à l'endroit où la distance entre le ménisque et le tube est égale à $3h$, c'est à dire très près du film. Ceci est confirmé par les observations de Yamaguchi faites en l'absence de tensioactifs [96]. En présence de tensioactif, les molécules vont s'accumuler sur l'anneau de stagnation et engendrer son déplacement, voire sa disparition si la contrainte Marangoni créée par cette accumulation devient grande devant les autres contraintes dans le système.

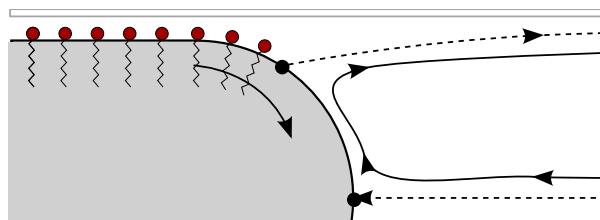


FIGURE 5.11 – Schéma de l'écoulement à l'arrière de la goutte en présence de tensioactifs. Les molécules de tensioactifs s'accumulent à l'aval de l'anneau de stagnation, engendrant une contrainte qui peut entraîner le déplacement de l'anneau vers l'extrémité de la goutte, comme indiqué par la flèche.

5.3.3 Mécanismes possibles pour l'intermittence

On peut imaginer qu'un tel mécanisme puisse donner lieu à un mouvement intermittent. Le scénario est représenté sur la figure 5.12. Dans un premier temps, la goutte se déplace et le tensioactif s'accumule au point de stagnation (fig. 5.12a). Lorsque suffisamment de tensioactif est accumulé, le point de stagnation se déplace vers l'extrémité de la goutte et disparaît. Le tensioactif recouvre alors tout l'arrière de la goutte et le mouvement s'arrête. La diffusion prend alors le relais (fig. 5.12b), enlevant lentement du tensioactif, ce qui établit un faible gradient de pression et

donc un mouvement lent de la goutte. Ce mouvement engendre un écoulement similaire à celui de la figure 5.10, qui ramène de l'eau pure à l'interface eau/huile et chasse le tensioactif de l'extrémité de la goutte (fig. 5.12c). Cet état est instable : la goutte accélère, donc le flux d'eau pure augmente et la quantité de tensioactifs continue à diminuer, et la goutte d'accélérer, etc. Ceci est conforme à la façon dont la goutte se remet en mouvement après le premier bond, d'abord lentement puis de plus en plus vite (fig. 5.2 et fig. 5.6). La goutte peut ainsi atteindre une vitesse assez grande. Le tensioactif s'accumule à nouveau autour du l'anneau de stagnation, et le processus peut recommencer.

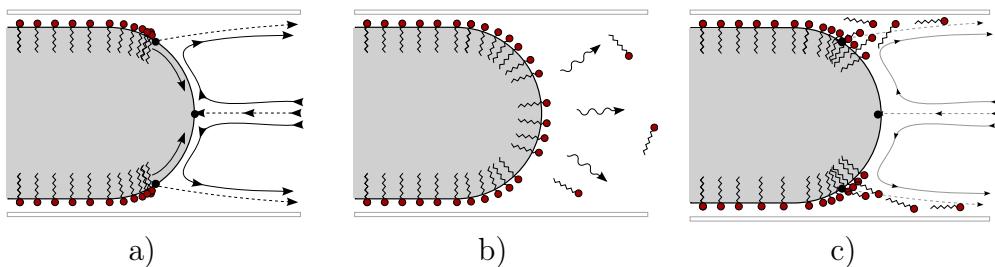


FIGURE 5.12 – Scénario pouvant donner lieu à des oscillations du mouvement. a) La goutte avance initialement assez vite et le tensioactif vient s'accumuler à l'aval de l'anneau de stagnation. Lorsque suffisamment de tensioactifs se sont accumulés, l'anneau de stagnation est déplacé vers l'extrémité de la goutte et le mouvement s'arrête. b) Pendant l'arrêt, le tensioactif diffuse dans l'eau et se désorbe lentement de l'interface. Ceci entraîne une faible augmentation de la tension de surface, donc un mouvement lent. c) Ce mouvement apporte de l'eau pure à l'interface, amplifiant l'effet de la diffusion et accélérant le processus de désorption. La goutte accélère et au bout d'un certain temps, la situation (a) est de nouveau établie.

Dans un tel scénario, le mouvement ne peut jamais se faire à vitesse constante : le déplacement de la goutte entraîne l'accumulation de tensioactifs autour de l'anneau de stagnation, ce qui entraîne son déplacement vers l'extrémité de la goutte et l'arrêt du mouvement. Pour comprendre le mouvement continu, il faut supposer que l'accumulation de tensioactifs est limitée par la diffusion. Si la goutte va assez lentement, la diffusion du tensioactif diminue la concentration à proximité du point de stagnation et l'empêche ainsi d'être transporté jusqu'à l'extrémité du tube. L'étape de la figure 5.12c ne permet donc plus d'accumuler suffisamment de tensioactifs pour revenir à l'étape 5.12a. Cela revient en quelque sorte à écrire l'équilibre entre advection et diffusion que nous avons fait au paragraphe 5.2.3. Comprendre la dynamique à temps long nécessite donc de concilier ces deux approches.

Le mécanisme que nous proposons résulte d'un couplage entre hydrodynamique et diffusion du tensioactif. En cela, il est proche de celui proposé par Ikezoe *et al.* [98], pour expliquer les oscillations de tension de surface mesurées à une interface eau/huile (plane) et présence d'un flux de tensioactifs. Plusieurs autres systèmes

sont connus pour présenter des oscillations de la tension de surface. La cause directe des oscillations dans ces systèmes n'est pas toujours clairement identifiée et reste aujourd'hui encore le sujet de discussions [99]. Nous présentons dans l'annexe C une brève revue de ces systèmes ainsi que les scénarios proposés pour l'apparition d'oscillations.

Un autre mécanisme envisageable est l'apparition d'une ligne de contact, schématisé sur la figure 5.13. Lorsque la goutte s'arrête, le film d'eau draine et s'amincit : un contact ponctuel peut alors apparaître sur un défaut du verre, retenant la goutte par une force $\alpha\gamma R$, où $\alpha < 1$ est liée à la taille du contact. Par ailleurs, la diffusion du tensioactif fait croître le gradient de tension de surface et le mouvement repart lorsque la force est suffisante pour vaincre l'accrochage, c'est à dire quand $\Delta\gamma R > \alpha\gamma R$.

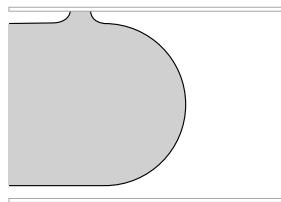


FIGURE 5.13 – Schéma de l'apparition d'un contact huile/verre ponctuel.

Ce scénario paraît cependant peu probable : l'accrochage n'a pas de raison d'être le même d'une fois sur l'autre, or on observe une certaine périodicité du mouvement (toujours de l'ordre de la minute). D'autre part, on s'attend à une brusque accélération lors du décrochage et non à un départ lent et de plus en plus rapide comme

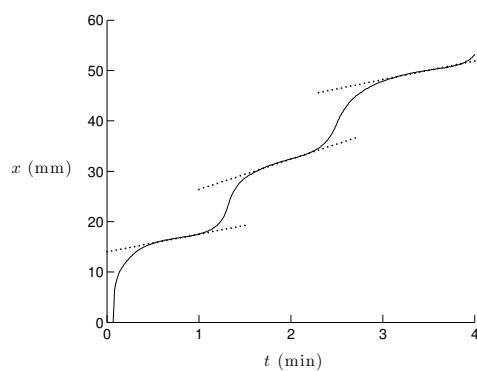


FIGURE 5.14 – Position d'une goutte de viscosité $\eta = 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ et de longueur $L = 8 \text{ mm}$ dans un tube de rayon $R = 1.5 \text{ mm}$. Le mouvement est intermittent mais la goutte se s'arrête jamais : sa vitesse oscille entre deux valeurs non-nulles. Les lignes pointillées indiquent la pente minimale de $x(t)$, de l'ordre de 0.1 mm/s .

c'est le cas dans les expériences. Enfin, le régime intermittent observé avec de l'huile de viscosité $\eta = 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ($R = 1.5 \text{ mm}$, $L = 8 \text{ mm}$) représenté sur la figure 5.14 nous montre un cas où la vitesse de la goutte oscille mais ne devient jamais nulle. Il paraît dès lors plus difficile d'imaginer l'apparition d'une ligne triple durant le mouvement.

5.4 Conclusion

Le mouvement d'une goutte d'huile induit par la présence d'un gradient de concentration en tensioactif peut se prolonger au-delà d'une longueur d'index, et permettre à l'huile d'être entièrement évacuée du tube : après une première phase rapide où la goutte se déplace d'environ une fois sa longueur, le mouvement continue, de manière plus lente mais sur des distances bien plus grandes. Nous avons montré l'existence de deux modes de déplacement : lorsque la vitesse initiale de la goutte est faible, la goutte ralentit après s'être déplacée d'une fois sa longueur et sélectionne une vitesse plus petite qui se maintient jusqu'à atteindre l'extrémité du tube. Si au contraire, la goutte part très vite, elle s'arrête complètement après un déplacement d'environ une fois sa longueur, mais elle est capable de bondir à nouveau après un temps d'arrêt de l'ordre de la minute et elle atteint ainsi l'extrémité du tube par bonds successifs. Paradoxalement, les gouttes partant très rapidement sont celles dont la vitesse moyenne sera la plus lente.

La dynamique des gouttes lentes se déplaçant à vitesse constante peut être décrite par un équilibre entre apport de tensioactifs à travers le film d'eau et diffusion à l'arrière de la goutte. Un bilan de quantité de tensioactifs à l'arrière de la goutte permet de définir un critère pour obtenir un mouvement continu, que nous avons vérifié expérimentalement. Cependant, un tel raisonnement ne rend pas compte du mouvement intermittent observé pour les gouttes rapides. Ceci demande une analyse plus détaillée, prenant en compte la forme de l'écoulement à l'arrière de la goutte. Nous avons vu qu'il peut exister un anneau de stagnation sur le ménisque arrière de la goutte, où le tensioactif peut s'accumuler. La position de cet anneau est déterminée par la vitesse de l'écoulement ainsi que par la quantité de tensioactif accumulée. Nous avons proposé un scénario qualitatif, permettant de rendre compte du mouvement intermittent de la goutte, comme conséquence d'une oscillation de la position de l'anneau de stagnation.

Chapitre 6

Extraction capillaire

Sommaire

6.1	Introduction	119
6.2	Force d'extraction	121
6.2.1	Expériences	121
6.2.2	Origine géométrique	122
6.3	Dynamique	125
6.4	Bulles d'air	129
6.4.1	Extraction de bulles	129
6.4.2	Effets de la gravité	131
6.5	Conclusion	132

Le phénomène de détergence observé dans un tube capillaire en verre (non-mouillant pour l'huile) nous a d'autant plus intéressé que le tube est en général entièrement vidé de son contenu en huile à la fin de l'expérience. Après s'être déplacée sous l'effet des tensioactifs, la goutte atteint l'extrémité du tube (fig. 4.12) où elle continue son mouvement vers l'extérieur. Comme nous allons le voir, ce phénomène apparaît aussi en l'absence de tensioactifs : il s'agit en effet d'une situation assez particulière où les forces de tension de surface extraient le liquide d'un tube, au lieu de l'y faire rentrer comme dans l'expérience classique de montée capillaire.

6.1 Introduction

La pénétration d'un liquide mouillant dans un tube capillaire est un problème qui est à l'origine même de la science des phénomènes de surface [2]. Après avoir résolu le problème statique (hauteur maximale atteinte dans le cas où le tube est vertical, critère d'imbibition), les recherches se sont intéressées à la dynamique de

ce processus [100, 101]. Pour un réservoir de liquide infini, la dynamique résulte en général d'un équilibre entre tension de surface (qui engendre une force de traction constante) et résistance visqueuse (proportionnelle à la longueur de l'index liquide). Par conséquent, la longueur de la colonne liquide croît comme la racine carrée du temps, une loi connue sous le nom de loi de Lucas-Washburn [100, 101]. À temps court, des déviations à cette loi ont été mises en évidence et attribuées à l'inertie [102, 103, 104]. Dans un tube vertical, la déviation à temps long est due à la gravité [101, 105]. D'autres anomalies proviennent de la dissipation additionnelle associée au déplacement de la ligne de contact [103, 106].

Marmur a étendu cette description au cas où le réservoir est une goutte de rayon R . Il a montré que la pénétration complète de la goutte dans le tube peut être réalisée (sous microgravité) pour des angles de contact inférieurs à $\theta_c = 114^\circ$ (au lieu de 90° normalement), si la goutte est plus petite qu'un rayon critique $R_c = -R/\cos \theta_c$ (R étant le rayon du tube) [107]. La pénétration de la goutte pour des angles supérieurs à 90° est rendue possible par la pression de Laplace dans la goutte, inversement proportionnelle à R et nulle pour un réservoir infini.

Dans nos expériences, le liquide est en situation de non-mouillage ($\theta_c = 180^\circ$). Le liquide environnant est un mélange d'eau et d'éthanol ayant la même densité que l'huile, ce qui permet d'annuler l'effet de la gravité. Aucun tensioactif n'est présent. Pour peu que le ménisque dépasse du tube, l'ensemble de l'index d'huile semble aspiré par le réservoir aqueux, comme on peut le voir sur la figure 6.1.

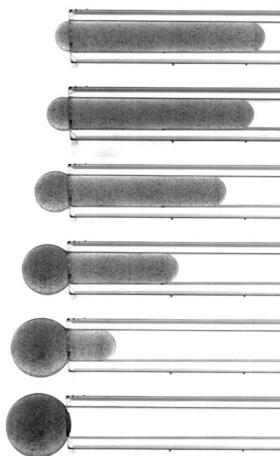


FIGURE 6.1 – Extraction capillaire d'une goutte d'huile non-mouillante (de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, densité $\rho = 960 \text{ kg/m}^3$ et longueur $L = 11 \text{ mm}$) placée dans un tube en verre de rayon $R = 0.88 \text{ mm}$ et de longueur $L_T = 40 \text{ mm}$, immergé dans un mélange eau-éthanol de même densité que l'huile. Une goutte placée à l'extrémité du tube en sort spontanément. Le mouvement est d'abord accéléré, puis la goutte atteint une vitesse constante. Intervalle entre les images : 2.5 s.

Une goutte d'huile initialement placée à l'extrémité du tube est instable : elle quitte spontanément le tube. La vitesse croît d'abord lentement puis atteint une

valeur constante de l'ordre de 1 mm/s. Le mouvement s'arrête lorsque la goutte est entièrement extraite. La gravité n'ayant aucun rôle dans cette expérience, la goutte reste alors à la sortie du tube (dernière image de la figure 6.1). L'origine du mouvement peut être aisément comprise : dès que le ménisque commence à sortir du tube, tout déplacement supplémentaire de la goutte vers ce ménisque diminue l'énergie de surface du système jusqu'à ce qu'il atteigne la forme de surface minimale, c'est-à-dire la sphère. Ce phénomène est analogue à certains mécanismes à l'œuvre dans le vieillissement des mousses, où les petites bulles se vident dans les grosses à cause de la tension de surface [108]. L'extraction a également été observée avec des agrégats cellulaires manipulés par des micropipettes, et a été utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques de ces agrégats [109].

6.2 Force d'extraction

6.2.1 Expériences

Sur la figure 6.1, une goutte d'huile de silicone de viscosité $\eta \approx 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ est placée dans un tube capillaire de rayon $R = 0.88 \text{ mm}$ et de longueur $L_T = 40 \text{ mm}$ immergé dans un bain constitué d'un mélange d'eau et d'éthanol, de viscosité $\eta_b \approx 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ et de densité égale à celle de l'huile ($\rho = 960 \text{ kg/m}^3$), permettant de réaliser une situation de microgravité. Le bain est préparé en mélangeant 75% (en masse) d'eau purifiée avec 25% d'éthanol. L'égalité des densités est vérifiée en créant une goutte d'huile dans ce mélange, et les proportions d'eau et d'éthanol sont ajustées, selon que la goutte d'huile tombe ou remonte. La tension de surface γ entre le mélange eau-éthanol et l'huile est de $20 \pm 2 \text{ mN/m}$, mesurée par la méthode de la goutte pendante, avec deux mélanges eau/éthanol de densités légèrement supérieure et inférieure à celle de l'huile. Le tube est horizontal et ouvert à ses deux extrémités, si bien que la pression hydrostatique y est constante. Le verre est traité pour être très hydrophile, de manière similaire aux expériences de détergence (polissage avec une solution de Cerox puis traitement par une solution de soude à 1 M pendant 10 min). Il existe donc un film de lubrification entre l'huile et le tube qui empêche la formation d'une ligne de contact.

Après avoir injecté dans le tube une goutte d'huile de longueur $L = 10 \text{ mm}$ avec une seringue, nous la déplaçons très lentement (à une vitesse de 0.1 mm/s) vers l'extrémité du tube à l'aide d'un pousse-seringue. Lorsque la goutte dépasse d'une longueur R l'extrémité du tube, comme sur la première image de la figure 6.1 et sur la figure 6.2a, la goutte se retrouve dans une situation instable : si elle avance encore d'une faible distance x , le mouvement s'accélère et la goutte quitte le tube. Dans notre expérience, la goutte est extraite en 10 secondes, à une vitesse moyenne de 1 mm/s.

6.2.2 Origine géométrique

La force propulsant l'huile hors du tube est directement liée à la géométrie de la goutte. Lorsqu'il commence à sortir, le liquide à l'extérieur du tube prend la forme d'une calotte sphérique de rayon $R' > R$, connecté à un cylindre de rayon R et terminé par une demi-sphère de rayon R , comme schématisé sur la figure 6.2b.

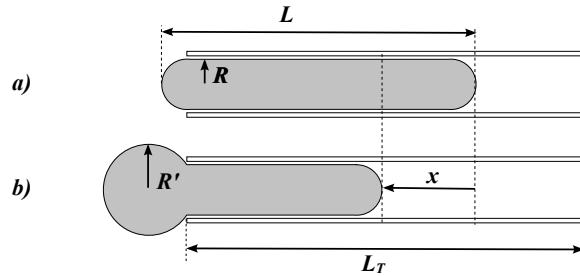


FIGURE 6.2 – Schéma de l'expérience. a) Position instable où l'extrémité gauche de la goutte d'huile dépasse du tube d'une longueur R . Tout déplacement $x > 0$ est amplifié, jusqu'à ce que la goutte soit entièrement extraite du tube. L est la longueur initiale de l'index d'huile. b) Schéma de la goutte pendant son extraction. R' est le rayon de la calotte sphérique externe et x est la distance parcourue par l'extrémité droite de l'huile. L_T est la longueur du tube.

Une telle forme n'est pas à l'équilibre à cause de la différence de courbure entre les deux extrémités de la goutte. Une différence de pression de Laplace $\Delta P = 2\gamma(1/R - 1/R')$ s'établit dans l'huile, engendrant un écoulement depuis la petite calotte sphérique vers la grande. La perturbation initiale x croît jusqu'à ce que la goutte soit entièrement extraite du tube (quand $x = L - R$). La force exercée sur la goutte peut donc s'écrire :

$$F(x) = 2\pi\gamma R \left(1 - \frac{R}{R'(x)} \right) \quad (6.1)$$

Elle n'est donc pas constante pendant l'extraction : elle commence avec une valeur très faible au début du mouvement ($R'(x) \gtrsim R$) et croît à mesure que la goutte sort. Dans la limite où $R'(x) \gg R$, la force devient indépendante de x et atteint sa valeur maximale $2\pi\gamma R$. Entre ces deux limites, nous avons besoin de savoir comment R' varie avec x pour estimer $F(x)$, ce qui est fait en utilisant la conservation du volume.

La goutte dans son état initial est représentée sur la figure 6.2a : elle est composée d'un cylindre terminé par deux demi-sphères. Nous sommes dans la limite des grands rapport d'aspect ($L/R \gg 1$). Son volume s'écrit donc :

$$\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3 + \pi R^2 L \quad (6.2)$$

Pendant l'extraction (fig. 6.2b), le volume se compose du même cylindre raccourci d'une longueur x , d'une demi-sphère de rayon R et d'une calotte sphérique de volume

$V_{cap}(x)$:

$$\Omega = \frac{2}{3}\pi R^3 + \pi R^2(L - x) + V_{cap}(x) \quad (6.3)$$

Le volume d'une calotte sphérique de hauteur h et de rayon R' (fig. 6.3) s'écrit :

$$V_{cap} = \pi h^2 \left(R' - \frac{h}{3} \right) \quad (6.4)$$

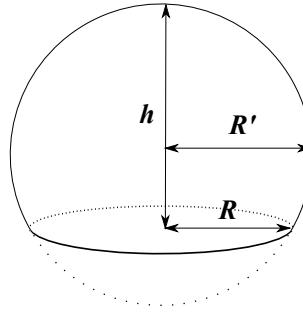


FIGURE 6.3 – Calotte sphérique de hauteur h et de rayon R' .

En combinant les équations (6.2), (6.3), (6.4) et le fait que $h = R' + \sqrt{R'^2 - R^2}$, nous obtenons une équation du troisième degré pour $R'(x)$:

$$(8R^3 + 12R^2x) R'^3 - 3R^4 R'^2 - (5R^6 + 9R^4x^2 + 12R^5x) = 0 \quad (6.5)$$

En utilisant la méthode de Cardan, on peut trouver la solution réelle de cette équation. Nous obtenons ainsi l'expression :

$$\begin{aligned} R'(x) &= \frac{R^2}{8R+12x} \\ &+ \left(\frac{R^6}{64(2R+3x)^3} - \frac{R^2(5R^2+12Rx+9x^2)}{32R+48x} \left(-2 + 3\sqrt{\frac{(3R^2+8Rx+6x^2)^2}{(2R+3x)^2(5R^2+12Rx+9x^2)}} \right) \right)^{1/3} \\ &+ \left(\frac{R^6}{64(2R+3x)^3} + \frac{R^2(5R^2+12Rx+9x^2)}{32R+48x} \left(2 + 3\sqrt{\frac{(3R^2+8Rx+6x^2)^2}{(2R+3x)^2(5R^2+12Rx+9x^2)}} \right) \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Dans la limite $x \gg R$, cette expression devient :

$$R'(x) \simeq \left(\frac{3}{4}R^2x \right)^{1/3} \quad (6.7)$$

qui exprime la conservation du volume entre un cylindre de rayon R et de longueur x et une sphère de rayon R' . Pour étudier la transition entre l'équation (6.6) vers sa limite (éq. (6.7)), nous avons mesuré l'évolution du rapport R'/R sur une expérience

similaire à celle de la figure 6.1 et nous présentons sur la figure 6.4 l'évolution de ce rapport en fonction de la distance adimensionnée x/R . Nous vérifions ainsi la précision de l'expression analytique (6.6) et nous constatons que l'approximation (6.7) permet de décrire les données expérimentales seulement lorsque x/R est supérieur à 5.

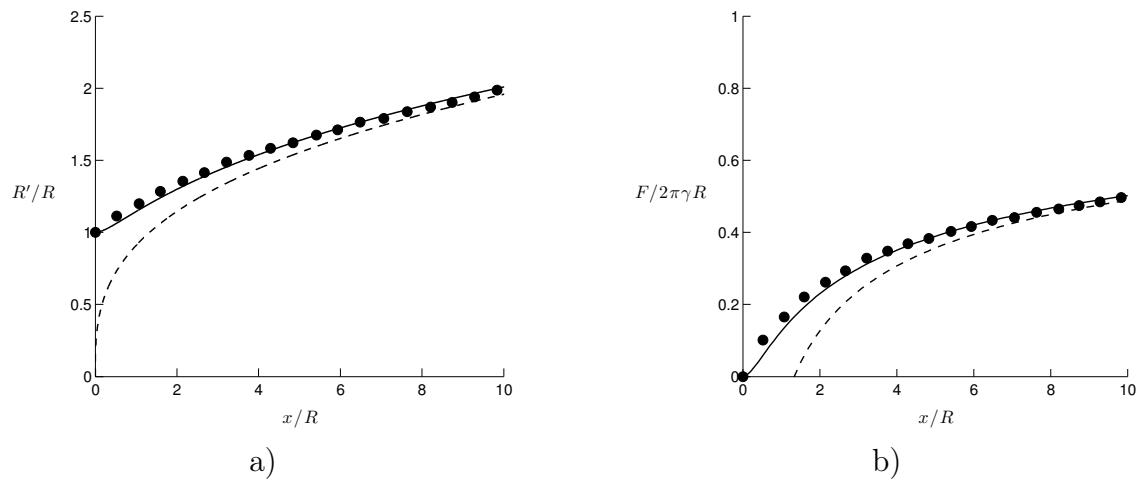


FIGURE 6.4 – a) Rayon R' de la calotte sphérique normalisée par le rayon du tube R en fonction du déplacement adimensionné x/R . La ligne en trait plein (—) représente la solution analytique (éq. (6.6)), la ligne tiretée (---) est l'équation simplifiée (éq. (6.7)) et les points noirs (●) sont les mesures prises sur une expérience d'extraction similaire à celle de la figure 6.1. L'expression simplifiée pour R' est une bonne approximation pour $x/R > 5$. b) Force de poussée correspondante $F = 2\pi\gamma R(1 - R/R'(x))$ normalisée par sa valeur maximale attendue pour $x \gg R$. Pour $x/R = 10$, la force ne vaut que la moitié de sa valeur maximale.

Dans la même limite ($x \gg R$), la force F (éq. (6.1)) s'écrit :

$$F \simeq 2\pi\gamma R \left(1 - \left(\frac{4R}{3x} \right)^{1/3} \right) \quad (6.8)$$

F tend ainsi vers sa valeur maximale $2\pi\gamma R$ de façon très lente à mesure que x croît. Ceci est souligné sur la figure 6.1b où l'on trace $F(x)$: pour $x/R = 10$, le rapport R'/R vaut 2 et la force ne vaut que la moitié de sa valeur maximale, attendue pour $x/R \gg 1$. On peut vérifier en utilisant l'équation (6.8) que le rapport x/R doit être de l'ordre de 1000 pour obtenir une force égale à 90% de sa valeur maximale. En conclusion, nous devons prendre en compte l'expression exacte de $R'(x)$ si nous voulons décrire correctement l'extraction.

6.3 Dynamique

La figure 6.5 représente la distance x parcourue par la goutte en fonction du temps pour des huiles de différentes viscosités ($\eta \approx 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ et $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), de différentes longueurs (L variant entre 5 et 15 mm) et pour plusieurs longueurs de tube ($L_T = 40 \text{ mm}$ ou $L_T = 80 \text{ mm}$). Le rayon du tube est $R = 0.88 \text{ mm}$ et $x = 0$ correspond à la position instable de la goutte au bord du tube (première image de la figure 6.1). La distance x parcourue par le ménisque dans le tube croît de plus en plus rapidement à mesure que le temps s'écoule : la vitesse de la goutte, presque nulle au début, tend vers une constante à la fin du mouvement. La dynamique reste la même quand la longueur L de la goutte est accrue d'un facteur 3 ou quand celle du tube L_T est doublée. On remarque que l'extraction d'une goutte de viscosité $\eta \approx 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ et de longueur $l = 10 \text{ mm}$ prend environ 10 secondes alors qu'elle dure 50 secondes pour une huile 5 fois plus visqueuse, toutes choses égales par ailleurs.

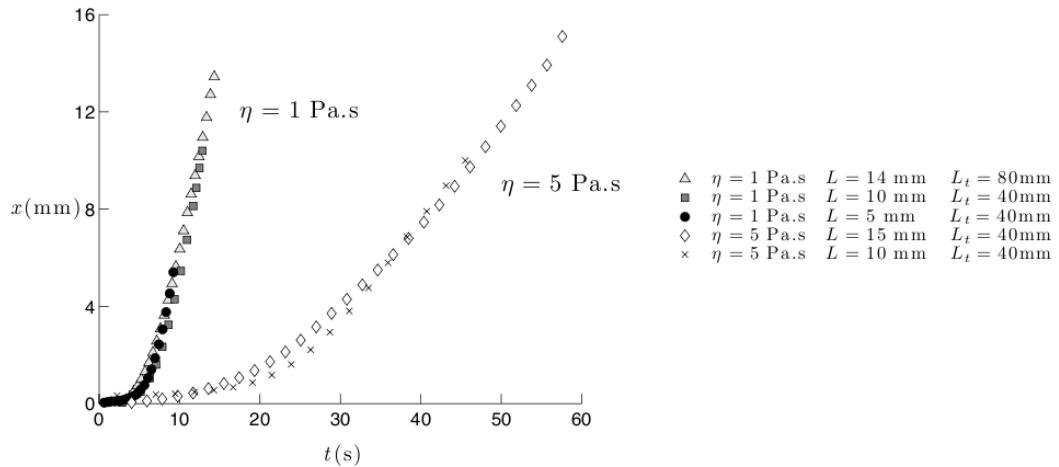


FIGURE 6.5 – Distance x parcourue par le ménisque dans le tube en fonction du temps pour différentes viscosités η , longueurs L et longueurs de tube L_T . Le tube a un rayon $R = 0.88 \text{ mm}$. La vitesse, quasiment nulle au début de l'expérience, tend vers une valeur constante. Cette valeur est plus faible pour les grandes viscosités et la forme générale de la courbe ne semble dépendre ni de la longueur de la goutte ni de celle du tube. L'origine des temps est choisie quelques secondes avant d'observer un mouvement significatif.

Pour comprendre ces observations, il nous faut identifier les sources de friction qui vont s'opposer à la propulsion (éq. (6.1)). Le nombre de Reynolds étant toujours petit devant l'unité (dans l'huile, $Re = \rho V R / \eta$ est inférieur à 10^{-3} et dans le bain $Re_w = \rho V R / \eta_b$ est inférieur à 1), l'inertie est négligeable. De plus, le rapport des viscosités η / η_b est de l'ordre de 1000 : nous pouvons par conséquent ignorer la dissipation liée à l'écoulement du mélange eau/éthanol dans le tube. Ceci est confirmé par le fait que la dynamique n'est pas modifiée lorsque la longueur L_T du

tube est multipliée par 2. La dissipation a donc lieu essentiellement dans l'huile et dans le film de lubrification.

Pour évaluer la dissipation dans l'huile, nous avons besoin de caractériser le profil de vitesse. En présence d'un film de lubrification 1000 fois moins visqueux que l'huile, on pourrait s'attendre à un écoulement bouchon dans la goutte. Ceci est vérifié expérimentalement en injectant de fines particules de colorant dans l'huile et en suivant leur déplacement en utilisant une photographie en pause longue. À partir de la figure 6.6a, nous pouvons mesurer le profil de vitesse $v(r)$ dans la goutte (fig. 6.6b). L'objectif utilisé pour ces expériences (Sigma 50 mm F2.8 DG EX macro) permet d'obtenir une profondeur de champ très faible (< 1 mm) ce qui permet de ne voir que les particules se trouvant dans le plan contenant l'axe du tube et perpendiculaire à l'axe optique. Le profil $v(r)$ n'est clairement pas celui d'un écoulement de Poiseuille (représenté en pointillés sur la figure 6.6b). La vitesse ne décroît que très lentement avec r et peut être ajustée par l'équation $v(r) = 0.15 - 0.04 r^2$ mm/s. Elle vaut 0.15 ± 0.02 mm/s sur la ligne centrale et 0.125 ± 0.020 mm/s près du tube, soit une variation de l'ordre de 15%. On ne s'attend donc pas à une très grande dissipation dans l'huile. Or ce n'est pas ce que suggère la figure 6.5.

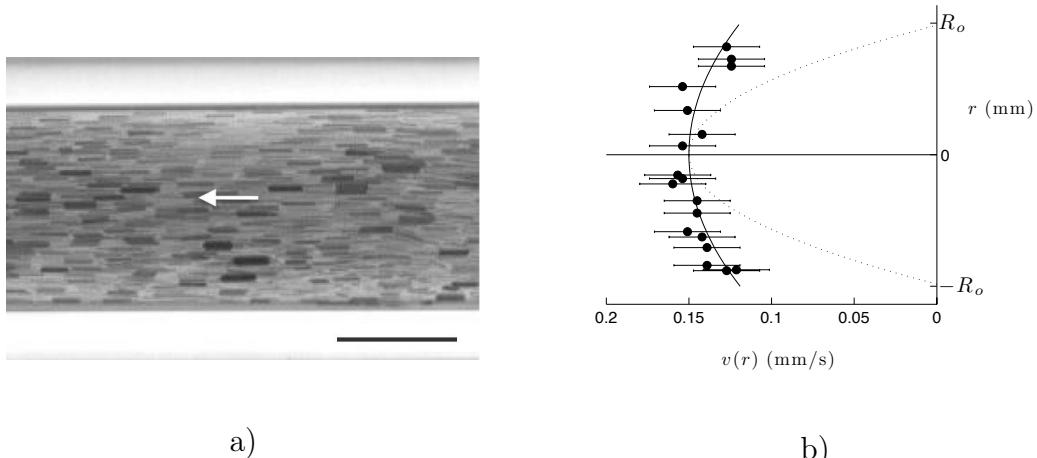


FIGURE 6.6 – a) Photographie en pause longue d'une goutte d'huile de viscosité $\eta = 5$ Pa · s dans un tube de rayon $R = 0.88$ mm. La direction du mouvement est indiquée par la flèche blanche. L'huile contient de petites particules de colorant qui permettent d'estimer le profil de vitesse. Le temps d'exposition est de 2 s et la barre noire représente 1 mm sur les deux images. b) Profil de vitesse au milieu de la goutte d'huile tiré de (a). Le profil n'est clairement pas celui d'un écoulement de Poiseuille (en pointillés), ce qui confirme la présence d'un film de lubrification. La ligne en trait plein représente l'équation $v(r) = 0.15 - 0.04 r^2$ mm/s.

À la sortie du tube (fig. 6.7), la vitesse dans l'huile décroît fortement (d'un facteur 3) sur une distance de l'ordre de R . Il y a donc un gradient de vitesse dans cette zone, qui peut engendrer une dissipation d'énergie. Le Laplacien de la vitesse à cet

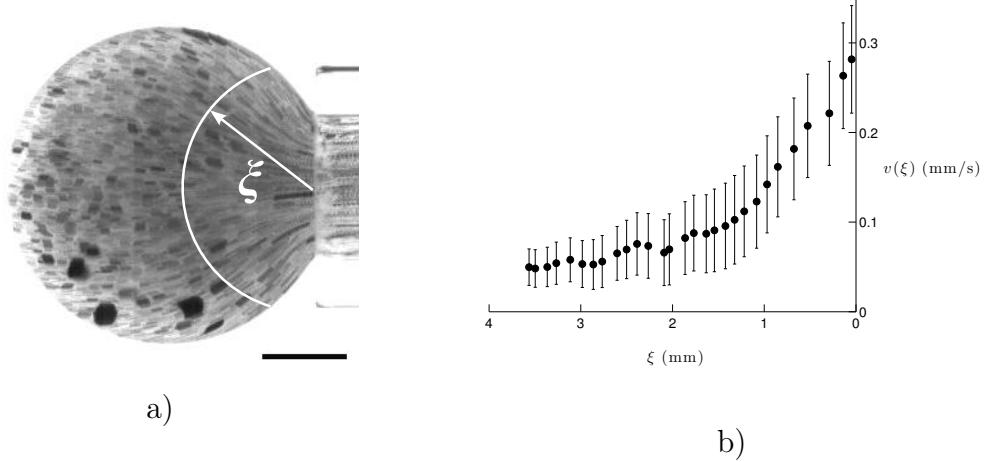


FIGURE 6.7 – a) Photographie en pause longue à la sortie du tube, de rayon $R = 0.88$ mm. La viscosité de l'huile est $\eta = 5$ Pa·s, le temps d'exposition est de 2 s et la barre noire représente 1 mm. b) Module de la vitesse dans la goutte en fonction de la distance ξ au centre de l'extrémité du tube, mesuré à partir de (a). La vitesse décroît rapidement, d'un facteur 3 sur une distance de 1 mm, de l'ordre du rayon du tube.

endroit est de l'ordre de \dot{x}/R^2 et le volume dans lequel a lieu cet écoulement est de l'ordre de R^3 . On s'attend par conséquent, en loi d'échelle, à une force dissipative allant comme $\eta\dot{x}R$. On remarque que cette force ne dépend pas de la longueur de la goutte. Cet effet a été caractérisé de manière théorique par Sampson, qui a montré que la différence de pression liée à l'écoulement depuis un réservoir à travers un orifice de rayon R est $\Delta P = 3\pi\eta V/R$, où V est la vitesse moyenne de l'écoulement [110]. La force de friction associée est donc de l'ordre de $3\pi^2\eta VR$. Ce problème a par la suite été étudié expérimentalement par Johansen qui confirma ce résultat, avec un terme correctif de l'ordre de $(1 - (R/R')^4)$ prenant en compte la taille finie R' du réservoir [111].

D'un autre côté, la friction due au cisaillement du film de lubrification est de l'ordre de $2\pi\eta_b(\dot{x}/h)(l - x)R$, où h est l'épaisseur du film. Nous pouvons estimer cette épaisseur en utilisant la fait que la vitesse à l'interface eau/huile V_{int} est de l'ordre de 90% de la vitesse maximale V dans l'huile (fig. 6.6b). La continuité des contraintes à l'interface s'écrit :

$$\eta_b \frac{V_{int}}{h} \sim \eta \frac{V - V_{int}}{R} \quad (6.9)$$

On en déduit un ordre de grandeur pour l'épaisseur :

$$h \sim 10 \frac{\eta_b}{\eta} R \sim 10 \text{ } \mu\text{m} \quad (6.10)$$

Ce résultat nous permet de comparer la dissipation dans le film de lubrification

à celle ayant lieu dans l'huile à la sortie du tube. Cette dernière sera dominante si :

$$2\pi\eta\frac{V}{h}R(L-x) < 3\pi^2\eta VR \quad (6.11)$$

ce qui nous donne :

$$L-x < \frac{\eta}{\eta_b}h \sim 50R \quad (6.12)$$

La dissipation dans l'huile est donc toujours dominante à la fin du mouvement, lorsque la distance entre le ménisque et le bout du tube est inférieure à environ $50R$. Dans nos expériences, la longueur L des gouttes varie entre 5 et 17 R : la dissipation dans le film est donc négligeable, si bien que l'équilibre des forces sur la goutte s'écrit donc :

$$2\pi\gamma R \left(1 - \frac{R}{R'(x)} \right) = 3\pi^2\eta R\dot{x} \quad (6.13)$$

Cette équation différentielle se résout numériquement en utilisant l'expression analytique de $R'(x)$ (éq. (6.6)). Le résultat est représenté sur la figure 6.8. L'équation ne fait apparaître ni L ni L_t , en accord avec les expériences. Pour $R'(x) \gg R$, l'équation (6.13) prédit une vitesse terminale :

$$V = \frac{2}{3\pi} \frac{\gamma}{\eta} \quad (6.14)$$

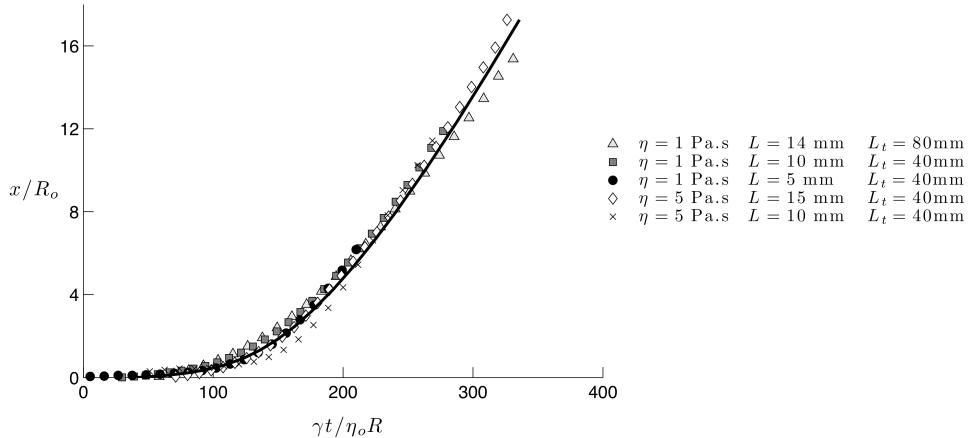


FIGURE 6.8 – Position x de la goutte en fonction du temps normalisé par le rayon R du tube en fonction du temps adimensionné $\gamma t/\eta R$. Les données sont celles de la figure 6.5. La ligne noire est la solution de l'équation (6.13) avec un préfacteur de 0.18 (proche de $2/3\pi \approx 0.21$).

Cette quantité est inversement proportionnelle à la viscosité η , comme le suggérait la figure 6.5. En utilisant les coordonnées dans dimensions x/R et $\gamma t/\eta R$, les

données se réunissent sur une courbe maîtresse, en bon accord avec la solution de l'équation (6.13), tracée en trait noir. Le préfacteur pour cette courbe est de 0.18, proche de la valeur attendue qui est $2/3\pi \approx 0.21$. On remarque enfin que la vitesse constante vers laquelle tendent les mesures sur la figure 6.8 pour les grandes valeurs de x/R ne vaut que la moitié de la valeur maximale prédicta $2\gamma/3\pi\eta$, car le rapport R/R' décroît lentement ($R/R' = 0.43$ pour $x/R = 16$).

6.4 Bulles d'air

6.4.1 Extraction de bulles

Nous avons mené une série d'expériences complémentaires pour étudier la limite inverse où le rapport de viscosités η/η_b est petit devant 1. La goutte d'huile est remplacée par une bulle d'air, et le bain est de l'huile de silicone de viscosité $\eta_b = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (soit 200 fois la viscosité de l'air) qui mouille parfaitement le tube en verre. Étant donné que la condition de microgravité ne peut plus être assurée, la bulle d'air peut se couper en plusieurs morceaux pendant l'extraction. Ce problème est analogue à celui de la taille maximale d'une goutte pouvant tenir au bout d'une aiguille [112]. Au moment de son décrochement, l'équilibre entre le poids (la poussée d'Archimède dans notre cas) $\Delta\rho g R^3$ (où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les deux fluides) et la force de surface γR , nous indique que la bulle se détache si son volume est plus grand que $a^2 R$, où $a = \sqrt{\gamma/\Delta\rho g} \sim 1.5 \text{ mm}$ est la longueur capillaire de l'huile de silicone ($\gamma = 20 \text{ mN/m}$, $\Delta\rho = 915 \text{ kg/m}^3$). En d'autres termes, la bulle pourra sortir en un seul morceau si l'on a :

$$RL < a^2 \quad (6.15)$$

Pour une longueur de bulle $L = 5 \text{ mm}$, nous obtenons un rayon critique de tube $R^* \sim \gamma/\Delta\rho g L \sim 0.4 \text{ mm}$ en dessous duquel les effets de la gravité pourront être négligés. Nous avons donc choisi dans un premier temps de faire des expériences dans un tube de rayon $R = 0.3 \text{ mm}$, satisfaisant cette condition.

La figure 6.9 représente la position d'une bulle d'air de longueur $L = 5 \text{ mm}$ pendant son extraction d'un tube de rayon $R = 0.3 \text{ mm}$. La force de propulsion est la même que précédemment (éq. (6.1)), mais les expériences révèlent que la dissipation est différente. La dynamique est plus lente lorsque le tube est plus long : la bulle met une seconde à s'extraire d'un tube de longueur $L_T = 20 \text{ mm}$, alors qu'il lui faut environ 5 secondes pour sortir d'un tube cinq fois plus long ($L_T = 105 \text{ mm}$).

Ces observations suggèrent que l'écoulement d'huile à l'arrière de la bulle est à l'origine de la friction dans ce système où la viscosité de la bulle est faible devant celle du bain. Le nombre de Reynolds $\rho V R / \eta_b$ étant toujours inférieur à 0.1, nous supposons que l'écoulement d'huile dans le tube est un écoulement de Poiseuille. En

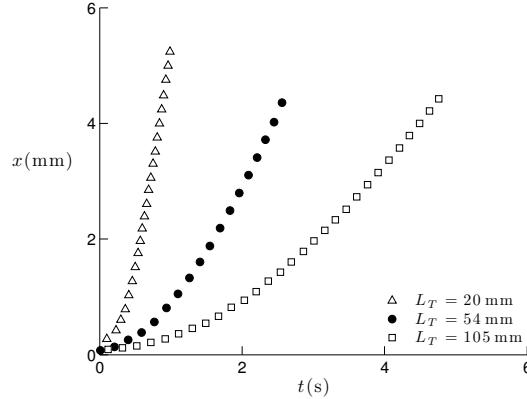


FIGURE 6.9 – Position d'une bulle d'air de longueur $L = 5$ mm initialement placée à l'extrémité d'un tube de rayon $R = 0.3$ mm, en fonction du temps pour trois longueurs de tube L_T différentes. Le bain est de l'huile de silicium de viscosité $\eta_b = 5$ mPa · s.

écrivant l'équilibre entre force de propulsion et friction visqueuse liée à cet écoulement, nous obtenons :

$$2\pi R \left(1 - \frac{R}{R'(x)} \right) = 8\pi\eta_b \dot{x} (L_T - L + x) \quad (6.16)$$

La friction visqueuse dépend maintenant de L_T et croît avec x . Cependant, étant donné que $L_T \gg L$, la variation de cette force est toujours faible (environ 10% de sa valeur initiale) devant la variation de la force de propulsion, qui varie entre 0 et $2\pi\gamma R$. Ainsi, le terme de droite de l'équation (6.16) s'écrit, au premier ordre, $8\pi\eta_b \dot{x} L_T$, ce qui donne l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\dot{x}}{R} = \frac{\gamma}{4\eta_b L_T} \left(1 - \frac{R}{R'(x)} \right) \quad (6.17)$$

On s'attend donc à une vitesse maximale $\gamma R / 4\eta_b L_T$, qui dépend du rapport d'aspect du tube R/L_T . Nous déduisons de l'équation (6.17) une nouvelle expression adimensionnée pour le temps $(\gamma t / \eta_b L_T)$, nous permettant de réunir les données de la figure 6.9 sur une courbe maîtresse, représentée sur la figure 6.10. La solution numérique de l'équation (6.17) est tracée en trait noir et présente un bon accord avec les données sans paramètre ajustable.

Ici encore, la vitesse tend lentement vers sa valeur maximale à cause de la faible variation de la force de propulsion avec x . La pente maximale sur la figure 6.10 n'est que la moitié de $\gamma R / 4\eta_b L_T$ pour $x/R \sim 16$.

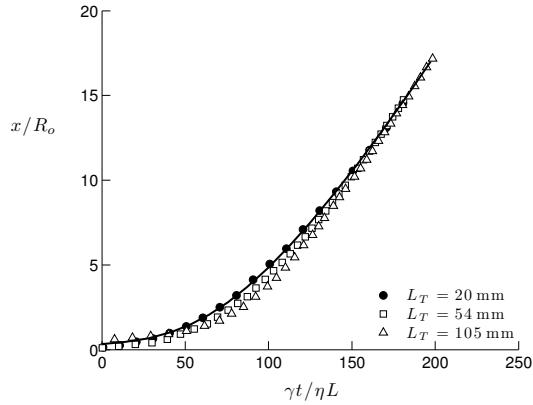


FIGURE 6.10 – Données de la figure 6.9 tracées avec les coordonnées adimensionnées $\gamma t/\eta_b L_T$ et x/R_o . Les données se réunissent sur une courbe maîtresse que l'on retrouve par la résolution numérique de l'équation (6.17), tracée en trait noir sans paramètre ajustable.

6.4.2 Effets de la gravité

Enfin, nous nous sommes intéressés au cas où la gravité n'est plus négligeable. D'après l'équation (6.15), la gravité coupera une bulle de longueur L en plusieurs parties si l'on a $L > a^2/R = 7.5$ mm, pour un tube de rayon $R = 0.3$ mm. La figure 6.11 montre deux expériences d'extraction faites dans un tube de rayon $R = 0.3$ mm et de longueur $L_T = 52$ mm avec deux bulles de longueur différente.



FIGURE 6.11 – Effet de la gravité sur l'extraction d'une bulle d'air d'un tube de rayon $R = 0.3$ mm et de longueur $L_T = 52$ mm. a) La bulle a une longueur $L = 8.5$ mm. Lors de sa sortie, elle se coupe en deux parties : une bulle de rayon 0.65 mm s'échappe du tube et l'autre partie (de longueur 3.4 mm) reste coincée. b) $L = 3.4$ mm : la goutte est plus courte et peut sortir du tube sans se briser, en accord avec l'équation (6.15)

Sur la figure 6.11a, où $L = 8.5$ mm, la bulle d'air est coupée en deux parties ; une bulle de rayon 0.65 mm qui s'échappe du tube et une autre de longueur 3.4 mm qui reste coincée. Cette dernière n'a plus de raison de bouger : son extrémité gauche est entièrement dans le tube et distante de la position instable d'au moins R (dernière

image de la figure 6.11a). Sur la figure 6.11b, la bulle est plus petite ($L = 3.4$ mm) et s'échappe en un seul morceau. Il ne reste pas d'air dans le tube à la fin de cette expérience. Pour le cas (a), l'équilibre entre poussée d'Archimède et capillarité prédit que la bulle qui se décroche a un rayon $R^* \sim (a^2 R)^{1/3} = 0.88$ mm, ce qui surestime légèrement (tout comme dans la loi de Tate pour une goutte pendante au bout d'une aiguille [112]) le rayon mesuré de 0.65 mm mesuré sur la figure 6.11a. L'équation (6.15) impose donc une borne supérieure au volume maximal $a^2 R$ de fluide qui peut être extrait du tube en présence de gravité, ce qui limite sérieusement l'efficacité de l'extraction capillaire. Cependant, dans des tubes plus larges ($R = 0.88$ mm, $L_T = 40$ mm), nous avons observé qu'après le détachement de la bulle, la partie restant dans le tube conserve une faible vitesse, probablement due à l'inertie suffisante (le nombre de Reynolds dans l'huile juste après le détachement est de l'ordre de 1) pour l'amener jusqu'à la position instable comme on le voit sur la figure 6.12 entre troisième et quatrième images. Le processus d'extraction peut donc recommencer, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la totalité de la bulle d'air soit extraite du tube. Sur la figure 6.12, la bulle est entièrement sortie après deux détachements.

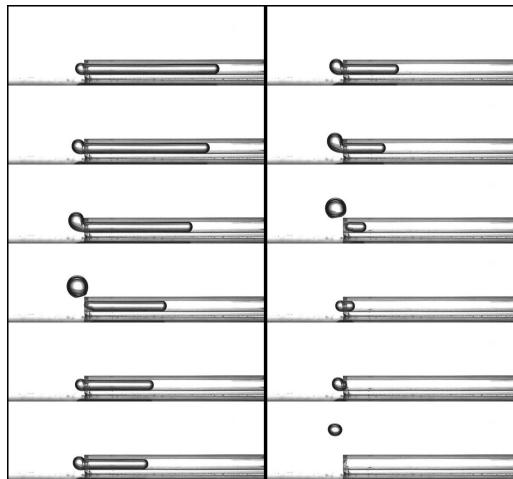


FIGURE 6.12 – Sortie d'une bulle d'air de longueur $L = 23$ mm d'un tube de rayon $R = 0.88$ mm et de longueur $L_T = 40$ mm. La gravité coupe la bulle en deux mais la partie restant dans le tube conserve une faible vitesse (probablement due à l'inertie), lui permettant d'atteindre l'extrémité du tube et de sortir complètement

6.5 Conclusion

Nous avons montré qu'une goutte (ou une bulle) en situation de non-mouillage et placée à l'extrémité d'un tube capillaire le quitte spontanément sous l'action de la tension de surface. Contrairement à la montée capillaire, l'extraction est observée

pour les grands angles de contact (proche de 180°), et elle suit une dynamique très différente : la vitesse croît lentement depuis zéro vers une valeur constante.

La première cause de cette différence est que la force de propulsion n'est pas constante pendant l'expérience : elle est proche de zéro au début du mouvement et croît lentement vers une constante à mesure que la goutte sort. Mais la friction est également différente : la présence d'un film de lubrification entre la goutte et le tube engendre un écoulement bouchon dans la goutte, contrairement à un écoulement de Poiseuille dans la montée capillaire. La dissipation d'énergie à la sortie du tube peut alors être la source principale de résistance pour des gouttes très visqueuses.

Nous avons étudié quantitativement l'origine de la friction visqueuse dans cette limite et nous avons pu en déduire la vitesse d'extraction. Nous nous sommes également intéressés à la limite opposée en faisant des expériences avec une bulle d'air, beaucoup moins visqueuse que le liquide environnant. Nous avons montré que la dynamique est contrôlée dans ce cas par la dissipation visqueuse dans le liquide aspiré derrière la bulle.

Enfin, nous avons étudié de manière qualitative le cas où la gravité n'est pas négligeable et coupe la bulle en plusieurs parties pendant l'extraction, ce qui limite le volume total qui peut être extrait à faible nombre de Reynolds. Cependant, pour un nombre de Reynolds proche de 1, la partie de la bulle restant dans le tube conserve une vitesse après le détachement, suffisante pour recommencer le processus d'extraction et de faire sortir tout l'air se trouvant dans le tube.

Conclusion

Dans cette thèse, nous avons exploité la grande mobilité des gouttes non-mouillantes pour étudier leur dynamique sous l'action de forces spéciales, sans être limité par la friction et l'adhésion importantes qui s'exercent habituellement sur les gouttes et en limitent les mouvements.

Dans la première partie, nous avons cherché à contrôler la trajectoire d'une goutte en caléfaction à l'aide d'un champ magnétique. Pour cela, nous avons utilisé de l'oxygène liquide, qui associe caléfaction sur un solide à température ambiante et paramagnétisme. Nous avons montré que le mouvement d'une goutte d'oxygène, rectiligne et uniforme sur une surface horizontale en l'absence de champ magnétique, peut être piloté à l'aide d'aimants. Les trajectoires s'incurvent sous l'effet du champ et les gouttes peuvent parfois même être capturées : l'aimant agit comme un piège magnétique. Nous avons montré que la déflexion des trajectoires est en grande partie comprise en supposant la conservation de l'énergie totale du liquide (somme d'une énergie cinétique et d'une énergie magnétique), la friction sur les gouttes en caléfaction étant extrêmement faible. Certaines situations où la goutte passe très près de l'aimant demandent cependant de prendre en compte la déformation du liquide, non négligeable lorsque le gradient du champ magnétique est élevé. Une partie de l'énergie peut alors être convertie en énergie de surface, ce qui a pour conséquence de ralentir le mouvement. De nombreuses autres expériences sur l'interaction entre oxygène liquide et champ magnétique restent encore à réaliser. Notamment, dans la limite des gouttes grandes devant la longueur capillaire (que nous n'avons pas exploré), on peut s'attendre à des comportements plus complexes tels que l'élongation ou la fragmentation des gouttes sous l'effet d'un champ. On peut imaginer bien d'autres questions sur ce système telles que la réponse d'une goutte dans un champ magnétique oscillant ou la trajectoire d'une goutte dans un réseau d'aimants.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons exploré une situation inverse, où nous cherchons à mettre en mouvement une goutte non-mouillante initialement au repos. La goutte est cette fois faite d'huile et elle se trouve dans un tube capillaire rempli d'eau. Nous avons montré qu'un gradient de concentration en tensioactif provoque le mouvement spontané de la goutte d'huile et permet de l'amener jusqu'à

l'extrémité du tube, d'où elle peut s'échapper. Cette expérience réalise ainsi un modèle de détergence, où l'on souhaite extraire une impureté coincée dans un pore à l'aide de tensioactifs. Nous avons caractérisé la force de propulsion induite par la présence de tensioactifs et nous avons identifié les sources de friction dans ce système. Une dynamique très particulière a été mise en évidence à temps long : le mouvement est continu ou intermittent selon les conditions de l'expérience. L'origine de ce comportement est dans la dynamique complexe du tensioactif, dictée par un équilibre entre diffusion, adsorption/désorption à l'interface et advection. Nous avons proposé plusieurs idées pour comprendre ces observations et le mouvement continu semble être bien décrit par un modèle où la diffusion est le mécanisme dominant la dynamique du tensioactif. Il reste cependant des travaux à faire sur la compréhension du mouvement intermittent, notamment pour savoir ce qui fixe le temps caractéristique entre deux bonds de la goutte. Enfin nous avons étudié la phase finale du mouvement, où l'huile ayant atteint l'extrémité du tube est capable de s'extraire entièrement sous l'effet de sa tension de surface. La détergence est alors accomplie, le tube étant absolument propre à l'issue du processus.

Annexes

Annexe A

Spécifications des aimants utilisés dans la première partie

Les aimants utilisés dans la première partie proviennent de la société supermagnete (www.supermagnete.fr) et sont faits à base de néodyme-fer-bore. Le champ magnétique à la surface de ces aimants est de l'ordre de 0.5 T et décroît sur une distance comparable à la taille de l'aimant. Ainsi, plus l'aimant est petit, plus le gradient de champ est fort. Le champ autour de l'aimant est mesuré à l'aide d'un teslamètre à effet Hall.

Au chapitre 1, l'aimant utilisé pour déformer la goutte est cylindrique, de 1 cm de hauteur et de 3 cm de diamètre (fig. A.1a). Les pôles se situent sur les faces supérieures et inférieures du cylindre. La valeur du champ magnétique mesuré sur l'axe de symétrie Oz est représenté sur la figure A.1b.

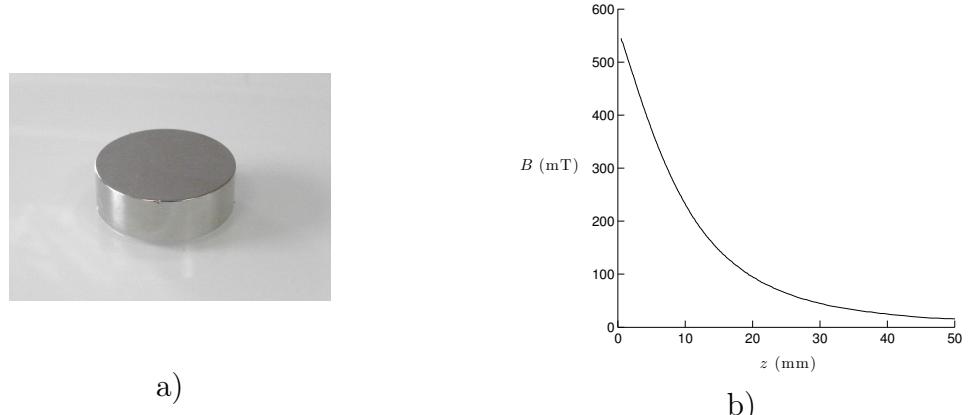


FIGURE A.1 – a) Aimant utilisé au chapitre 1, de hauteur 1 cm et de diamètre 3 cm. b) Mesure du champ magnétique en fonction de la distance z sur l'axe de symétrie de l'aimant.

Dans le chapitre 2, nous avons utilisé un aimant plus petit pour observer la modification des trajectoires en présence d'un aimant. Celui-ci est toujours cylindrique, de 1 cm de hauteur et de 1 cm de diamètre (fig. A.2a). On reporte les mesures du champ magnétique sur l'axe de symétrie de l'aimant (figure A.2b) et dans le plan perpendiculaire à cet axe se trouvant à 2 mm au-dessus de l'aimant (figure A.2c).

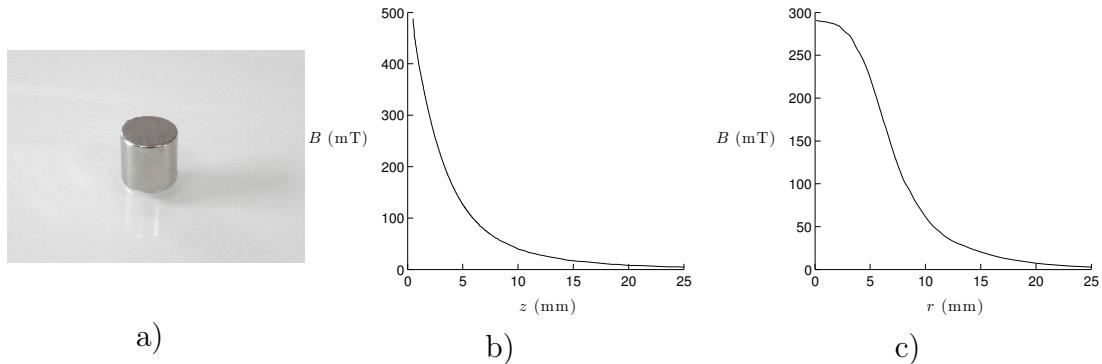


FIGURE A.2 – a) Aimant utilisé au chapitre 2, d'une hauteur de 1 cm et d'un diamètre de 2 cm. b) Champ magnétique en fonction de la distance sur l'axe de symétrie de l'aimant. c) Champ suivant la coordonnée radiale, à 2 mm au-dessus de la face supérieure.

Enfin, au chapitre 3, nous nous sommes servi d'aimants parallélépipédiques, de section carrée de 1 cm de côté, et de 4 cm de longueur. Les pôles se situent sur les faces supérieure et inférieure de l'aimant que montre la figure A.3a. La figure A.3b donne le champ mesuré au milieu de la face supérieure en fonction de la distance verticale à l'aimant, et la figure A.3c le champ sur l'axe perpendiculaire au grand axe de l'aimant et situé à 2 mm au dessus de la face supérieure.

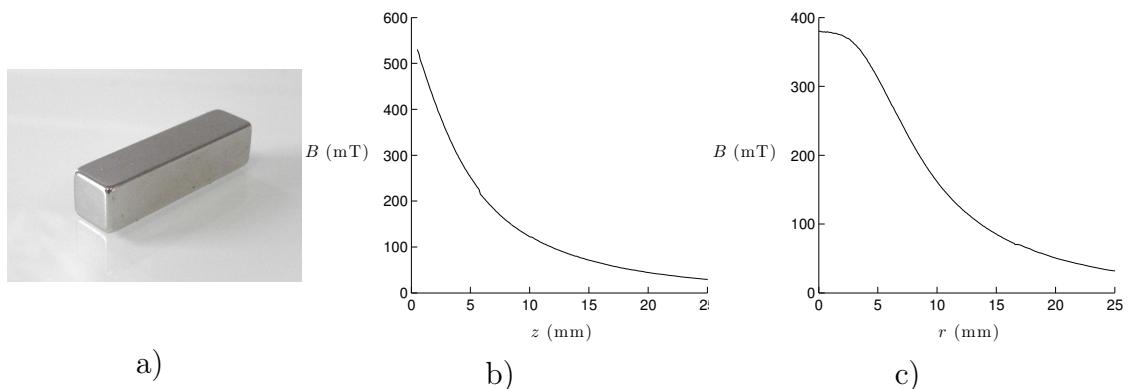


FIGURE A.3 – a) Aimant utilisé au chapitre 3 de section carrée de 1 cm^2 et de longueur 4 cm. b) Champ magnétique en fonction de la distance à la face supérieure. c) Champ sur l'axe perpendiculaire au grand axe de l'aimant, à 2 mm au-dessus de la face supérieure.

Annexe B

Calcul du profil de vitesse dans une goutte visqueuse propulsée par un gradient de tension de surface

Nous effectuons dans cette annexe le calcul du profil de vitesse d'une huile dans un tube propulsée par un gradient de tension de surface et dont le mouvement est lubrifié par un film d'eau. Nous nous plaçons dans le régime de grande viscosité de l'huile, correspondant à $\eta > \eta_w L_T / L$ (où η est la viscosité de l'huile, η_w celle de l'eau, L la longueur de la goutte d'huile et L_T la longueur du tube), ce qui correspond à des huiles environ 10 fois plus visqueuses que l'eau dans nos expériences. Nous supposons que la goutte se déplace à vitesse constante et nous choisissons de nous placer dans le référentiel de la goutte. Dans un tube de rayon R , où l'on appelle x et r les coordonnées longitudinale et radiale, l'huile et l'eau sont situées respectivement entre $r = 0$ et $r = R - h$, et $r = R - h$ et $r = R$. L'huile étant très visqueuse et le rayon du tube millimétrique, l'inertie est négligeable dans ce système. Le gradient de pression dans l'huile est imposé par la présence de tensioactifs d'un côté de la goutte et vaut $2\Delta\gamma/RL$. On s'attend donc à un écoulement de Poiseuille loin des extrémités de la goutte. Le gradient de pression dans l'eau est nul (ou très faible), ce qui engendre un écoulement de Couette dans le film de lubrification. Le profil de vitesse dans chaque phase s'écrit :

$$v_o(r) = \frac{\Delta\gamma}{2\eta} \frac{r^2}{(R - h)L} + A \quad \text{pour } 0 < r < R - h \quad (\text{B.1})$$

$$v_w(r) = B \ln r + C \quad \text{pour } R - h < r < R \quad (\text{B.2})$$

Où v_o et v_w sont les vitesses locales dans l'huile et dans l'eau, respectivement. A , B et C sont des constantes d'intégration. Dans le référentiel de la goutte, la conservation

de la masse d'huile s'écrit :

$$\int_0^{R-h} v_o(r) 2\pi r \, dr = 0 \quad (B.3)$$

d'où l'on tire $A = -\Delta\gamma(R - h)/4\eta L$. Pour l'équation de continuité des contraintes, nous devons prendre en compte la contrainte liée au gradient de tension de surface le long de l'interface, qui vaut $\Delta\gamma/L$. Il vient :

$$\eta_w \frac{dv_w}{dr} \Big|_{R-h} = \eta \frac{dv_o}{dr} \Big|_{R-h} - \frac{\Delta\gamma}{L} \quad (B.4)$$

ce qui nous donne $B = 0$: la dérivée de la vitesse à l'interface est nulle dans l'eau, le profil de vitesse est donc constant et ne varie pas avec r . Le gradient de tensioactif le long de l'interface induit un gradient de pression dans l'huile proportionnel à $\Delta\gamma/L$ qui génère un écoulement dans l'huile, mais il engendre également une contrainte Marangoni à l'interface eau/huile, proportionnelle à $\Delta\gamma/L$ créant un écoulement à la surface dans la direction opposée. Ces deux effets se compensent mutuellement. Pour finir, la continuité des vitesses donne $C = \Delta\gamma(R - h)/4\eta L$.

B.1

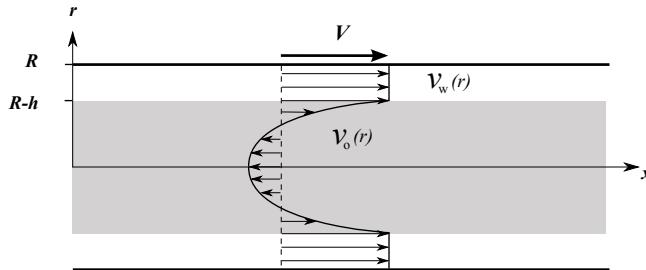


FIGURE B.1 – Profil de vitesse dans l'huile et dans l'eau dans le référentiel de l'huile, décrit par les équations B.5 et B.6. L'écoulement moyen dans l'huile est nul et le profil de vitesse dans l'eau est constant car les contraintes visqueuses et Marangoni se compensent à l'interface eau/huile.

Le profil de vitesse, représenté sur la figure B.1, s'écrit :

$$v_o(r) = \frac{\Delta\gamma}{2\eta L} \left(\frac{r^2}{R-h} - \frac{R-h}{2} \right) \quad \text{pour } 0 < r < R-h \quad (B.5)$$

$$v_w(r) = \frac{\Delta\gamma(R-h)}{4\eta L} \quad \text{pour } R-h < r < R \quad (B.6)$$

L'écoulement est très différent d'un écoulement bouchon, auquel on s'attendrait en l'absence de tensioactifs. Dans notre cas, les gradients de vitesse sont localisés dans l'huile. Dans le référentiel du tube, le profil de vitesse est nul dans le film d'eau.

Ainsi, la goutte ne pourra pas avancer si elle n'est pas capable de chasser l'eau se trouvant devant elle. Nous avons vérifié cela expérimentalement, en constatant que la goutte ne bouge pas si l'une des extrémités du tube est fermée.

La vitesse de la goutte est donc $V = v_w(r) = \Delta\gamma(R-h)/4\eta L$. Comme l'a montré Bretherton, l'épaisseur du film est elle-même une fonction de V : $h \sim R(\eta_w V/\gamma)^{2/3}$ où γ est la tension de surface eau/huile en présence de tensioactifs (~ 5 mN/m) [73, 92]. Cette loi d'échelle est toujours valable lorsque $\eta \gg \eta_w$ et en présence de tensioactifs [74, 93]. Le nombre capillaire dans nos expériences est toujours inférieur à 10^{-2} , l'épaisseur du film d'eau est donc toujours très petite devant le rayon du tube ($h \ll R$). La vitesse est donc simplement :

$$V = \frac{\Delta\gamma}{4\eta L} \quad (\text{B.7})$$

On peut enfin remarquer que l'écoulement d'eau génère un gradient de pression, ce qui semble en contradiction avec l'écoulement bouchon que nous avons trouvé. Le gradient de pression est de l'ordre de $\eta_w V / R^2$, ce qui induit une différence de pression $\eta_w V L_T / R^2$ dans l'eau. Cette correction est négligeable devant les autres termes si $\eta > \eta_w L_T / L$, vérifiée dans le régime de grande viscosité dans lequel nous nous sommes placé.

Annexe C

Revue de dynamiques oscillantes en présence de tensioactifs

Plusieurs systèmes mettant en jeu des tensioactifs présentent des dynamiques oscillantes, dont l'origine peut être chimique, hydrodynamique, ou couplant les deux. Nous présentons dans cette annexe une brève revue des systèmes étudiés jusqu'à présent.

Dupeyrat et Nakache [113] ont été les premiers à observer une oscillation de la tension de surface en fonction du temps, pouvant donner lieu à un mouvement. Les oscillations apparaissent à l'interface entre deux liquides non-miscibles (superposés dans un récipient), contenant chacun des espèces chargées, dont l'une est un tensioactif. La figure C.1 montre la mesure faite par Dupeyrat et Nakache de la tension de surface à l'interface entre les deux liquides, en fonction du temps.

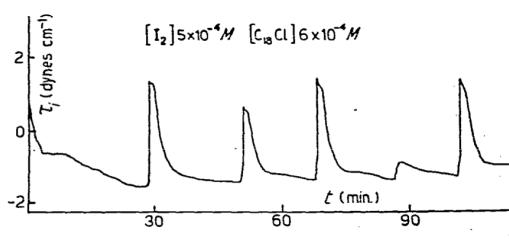


FIGURE C.1 – Tension de surface en fonction du temps à l'interface entre du nitrobenzène contenant du diiode (I_2) et de l'eau contenant du chlorure d'octadecyltrimethylammonium ($C_{18}Cl$). La tension de surface augmente brutalement, puis décroît pendant un temps de l'ordre de 10 min, de façon périodique. $1 \text{ dyn/cm} = 1 \text{ mN/m}$. Courbe tirée de [113]

Les auteurs observent des oscillations, d'une amplitude de l'ordre de 1 mN/m et d'une période d'environ 10 min. Ces oscillations sont composées d'une première phase où la tension de surface croît rapidement, suivie d'une phase lente de décroissance. En posant une goutte d'un des liquides sur un bain du second, Dupeyrat

et Nakache observent un mouvement « par sauts » de la goutte. L'apparition d'un mouvement spontané de la goutte serait due à une hétérogénéité des fluctuations de tension de surface le long de l'interface, induite par une série de réactions chimiques [114]. Ce système a également été étudié par Yoshikawa *et al.* [115, 116], qui ont proposé un autre scénario d'adsorption lente du tensioactif à l'interface (décroissance lente de la tension de surface) suivie d'une rapide désorption liée à la formation de micelles inversées. La cause de la grande vitesse à laquelle à lieu cette seconde étape est toujours sujette à discussions. Des travaux récents suggèrent des mécanismes basés sur un couplage entre réactions chimiques auto-catalytiques et instabilités hydrodynamique [117, 118], mais aucun modèle complet ne réunit encore ces deux éléments. D'autres systèmes, mettant en jeu des réactions acide-base, présentent également des oscillations sous certaines conditions [119].

Des oscillations de la tension de surface ont été observées dans des systèmes plus simples et plus proches de nos expériences, ne mettant en jeu qu'une seule espèce chimique. Kovalchuck *et al.* ont mis en évidence des oscillations de la tension de surface à l'interface eau/air en présence d'un gradient de tensioactifs [120, 121]. Leur dispositif expérimental est représenté sur la figure C.2.

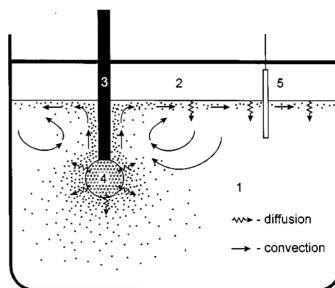


FIGURE C.2 – Schéma du dispositif expérimental utilisé dans [120]. Un tube capillaire (3) est plongé à une certaine profondeur dans un bain d'eau pure (1). Une goutte de tensioactif est formée à l'extrémité du tube (4). Il diffuse dans l'eau et lorsqu'il atteint l'interface, il s'adsorbe et diminue la tension de surface. Celle-ci est mesurée avec une plaque de Wilhelmy (5).

Un tube capillaire est plongé à quelques millimètres de profondeur dans un bain d'eau pure. Une goutte de tensioactif est formée à l'extrémité du capillaire, et les molécules de tensioactifs diffusent alors dans l'eau. La tension de surface est mesurée avec une plaque de Wilhelmy. Un certain temps après la formation de la goutte, le tensioactif atteint l'interface et la tension de surface chute brutalement. Deux cas sont alors observés, selon la profondeur d'immersion du tube capillaire. La figure C.3a montre la mesure de tension de surface en fonction du temps (tirée de [121]). Pour cette expérience, le tube capillaire est immergé à 5.3 mm sous la surface. Après 5 min de diffusion, une brusque chute de la tension de surface est mesurée. S'en suit

une augmentation puis une stabilisation de la tension de surface, qui semble atteindre une valeur stationnaire, légèrement décroissante.

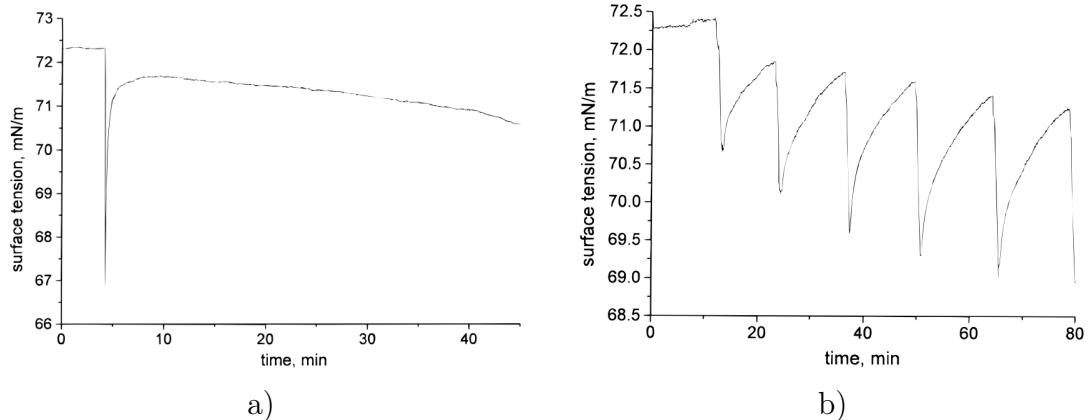


FIGURE C.3 – Tension de surface d'un système eau-octanol en fonction du temps. a) Lorsque le capillaire est immergé à 5.3 mm, les auteurs observent une brusque chute de la tension de surface, puis sa stabilisation. b) Pour une immersion de 6.3 mm, la tension de surface oscille avec une période de l'ordre de 10 min pendant plusieurs heures. Tirée de [121].

La figure C.3b représente la mesure de la tension de surface en fonction du temps pour une profondeur d'immersion de 6.3 mm. Le comportement observée est alors très différent. Au lieu d'atteindre un régime quasi-stationnaire, la tension de surface oscille, avec une amplitude de l'ordre de 1 mN/m et une fréquence d'environ 10 min. Contrairement aux expériences de Dupeyrat et Nakache, la phase rapide est ici la phase de décroissance de la tension de surface, la croissance étant beaucoup plus lente. Ceci suggère que des mécanismes différents sont à l'œuvre. Les oscillations ont été observées pendant plus de 8 heures et sont accompagnées de mouvements intermittents de la surface, observés à l'aide de grains de talc, se propageant depuis le capillaire jusqu'aux parois du récipient pendant la phase de décroissance rapide de la tension de surface.

Le tensioactif, après avoir diffusé dans l'eau, atteint la surface à proximité du tube capillaire. Il s'installe donc un gradient de concentration en tensioactif à l'interface, qui engendre un écoulement Marangoni concentré à partir de cet endroit. Du liquide présent dans le bain est ainsi aspiré vers la surface au niveau du capillaire (flèches sur la figure C.2), entraînant avec lui d'autant plus de tensioactifs, ce qui provoque une amplification du phénomène. Le mouvement s'arrête lorsque le tensioactif s'est étalé sur toute la surface et que sa concentration surfacique est homogène. La tension de surface est alors minimale. Cependant, le tensioactif transporté loin du capillaire se retrouve au dessus d'un bain ne contenant quasiment pas de tensioactifs. Cette situation ne correspond pas à un équilibre et l'on s'attend alors à

un phénomène de désorption du tensioactif. Le régime stationnaire (fig. C.3a) résulte d'un équilibre entre le flux convectif de tensioactifs à la surface (engendré par l'écoulement Marangoni depuis le capillaire jusqu'aux parois du récipient) et d'un flux diffusif depuis la surface vers le volume.

Le mécanisme à l'origine des oscillations est cependant moins clair. Des simulations numériques de ce système ne permettent d'obtenir des oscillations que si la surface a une taille finie [122]. Dans cette situation le tensioactif peut s'accumuler aux bords du récipient contenant le liquide lors de la phase d'étalement, et dans certains cas engendrer un écoulement en sens opposé à l'écoulement initial.

Des expériences similaires ont été faites par Ikezoe *et al.* [98], avec du tensioactif injecté cette fois à débit constant au dessus d'une interface eau/huile. Une transition entre un régime stationnaire et un régime oscillant est observée en fonction du débit. En dessous d'un débit critique, des oscillations sont observées. Au delà de ce débit, la tension de surface atteint une valeur stationnaire. Un scénario est proposé pour expliquer la transition mais il ne mène à aucune prédiction de la valeur critique du débit ou de la période des oscillations.

Un autre système, différent des précédents mais présentant une transition entre mouvement uniforme et oscillations, a été étudié par Nakata [123]. Il s'agit de bateau au camphre : un morceau de camphre est attaché à une plaque petite plaque de plastique de longueur L centimétrique (fig. C.4).

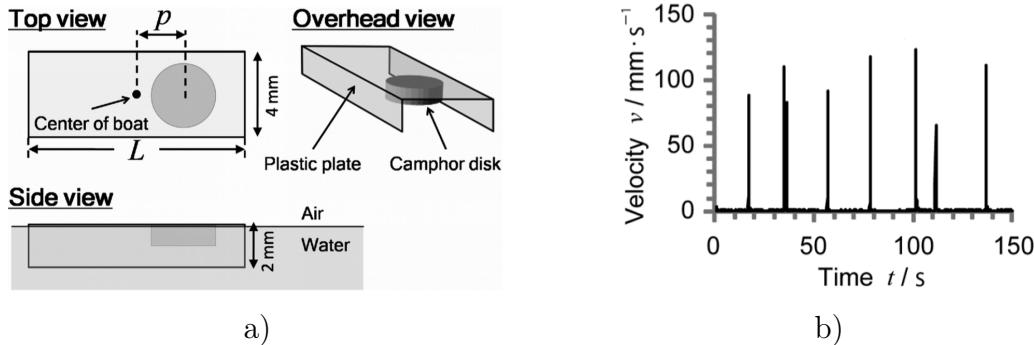


FIGURE C.4 – a) Schéma du bateau au camphre utilisé dans [123]. p est la distance entre le centre du disque de camphre, attaché sous le bateau, et le centre du bateau. b) Vitesse en fonction du temps pour un bateau de longueur $L = 10$ mm et $p = 0$ mm.

Au contact de l'eau, le camphre réduit la tension de surface de l'eau et permet de propulser le bateau dans la direction opposée au camphre. Il ne reste cependant pas très longtemps à la surface car il est très volatil et se sublime rapidement. Ceci permet de ne jamais saturer la surface en camphre et ainsi observer des mouvements sur des temps longs. Dans ces expériences, un disque de camphre est attaché sous le bateau, à une distance p du milieu du bateau. Lorsque le disque est placé à

l'extrémité du bateau ($p \approx L/2$), le mouvement observé est continu et le bateau se déplace à une vitesse de l'ordre de 1 cm/s. En revanche, si le camphre est placé plus près du centre ($p < 2$ mm pour $L = 10$ mm), le bateau se déplace par bonds successifs, espacés de temps d'arrêts de l'ordre de la minute. La période est bien définie et décroît quand p augmente (à L fixé). Il a également été montré que la période augmente lorsque L augmente (à p fixé).

L'oscillation est ici liée à la diffusion du camphre sous le bateau. Lorsque le disque de camphre se trouve près du milieu du bateau, le temps nécessaire pour que le camphre atteigne l'extrémité est long et correspond au temps d'arrêt. Quand il y arrive, le bateau se déplace rapidement, le camphre accumulé sous le plastique est chassé par convection et il doit à nouveau diffuser avant de pouvoir engendrer un nouveau mouvement. Les auteurs confirment ce scénario de manière qualitative par des simulations numériques, permettant notamment de rendre compte de la variation de la période d'oscillation avec p .

Annexe D

Rebond de gouttes sur de la carboglace

Travail réalisé avec Alexandre Ponomarenko

Dans cette annexe, nous présentons des observations sur le comportement de différents liquides posés sur une plaque de carboglace, c'est-à-dire du dioxyde de carbone solide. Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 3, le CO₂ n'a pas de phase liquide à pression atmosphérique et se sublime à une température de -78 °C. Une plaque de carboglace dans une atmosphère à température ambiante est donc constamment en train de dégager du CO₂ gazeux par sa surface. Un liquide à température ambiante aura donc du mal à entrer directement en contact avec le solide car il restera toujours un film de CO₂ entre lui et la surface. On pourrait donc s'attendre à une situation de caléfaction inversée, où un liquide à température ambiante lévite sur un coussin de vapeur émanant d'un solide froid.

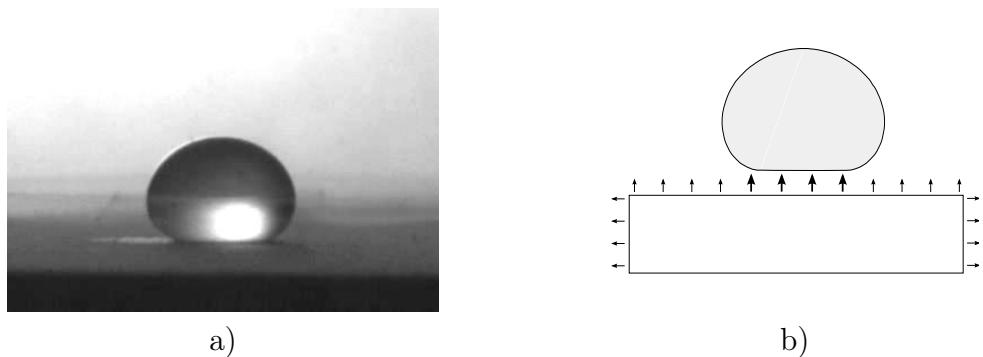


FIGURE D.1 – a) Goutte d'huile silicone de rayon 1.5 mm et de viscosité $\eta = 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ posée sur un pavé de carboglace. b) Schéma de principe du phénomène de non-mouillage observé.

Cette situation est effectivement observée avec de l'eau mais aussi avec de l'huile

de silicone de viscosité $\eta = 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ comme on peut le voir sur la figure D.1. La carboglace semble donc être une surface « omniphobe », repoussant aussi bien l'eau que l'huile. La goutte est en situation de non-mouillage et prend une forme très arrondie. Cependant, après quelque temps, la goutte se refroidit et gèle. On remarque également qu'elle creuse un petit trou dans la carboglace : sa présence impose un gradient de température qui augmente la sublimation à cet endroit.

Telle une goutte en caléfaction, une goutte d'eau lancée sur un bloc de carboglace peut rebondir, comme on le voit sur la figure D.2. Ce comportement est également observé avec une goutte d'huile de viscosité $\eta = 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (fig. D.3), à ceci près que le coefficient de restitution du rebond est plus faible à cause de la dissipation visqueuse dans l'huile. Pour une huile deux fois plus visqueuse ($\eta = 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), on n'observe plus de rebond mais la goutte reste en situation de non-mouillage après impact (fig. D.4).



FIGURE D.2 – Impact d'une goutte d'eau de rayon 1.2 mm arrivant à 1 m/s sur une surface de carboglace. Intervalle entre deux images : 4 ms.

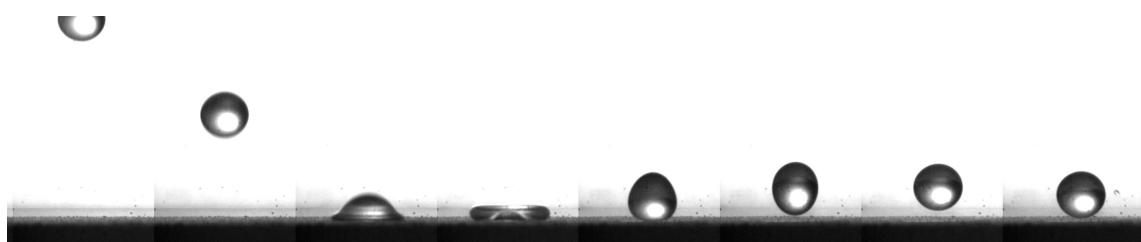


FIGURE D.3 – Impact d'une goutte d'huile de rayon 1.2 mm et de viscosité $\eta = 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ arrivant à 0.7 m/s sur une surface de carboglace. La goutte ne mouille pas le substrat et rebondit. Intervalle de temps : 7 ms.

Des expériences réalisées avec d'autres liquides nous ont cependant montré que certains sont capables de mouiller la carboglace. Avec de l'éthanol par exemple, nous observons un comportement très différent de celui de l'eau. Comme on peut le constater sur la figure D.5, la goutte d'éthanol ne rebondit pas et semble mouiller la surface de la carboglace. On observe alors la formation de bulles de CO_2 dans

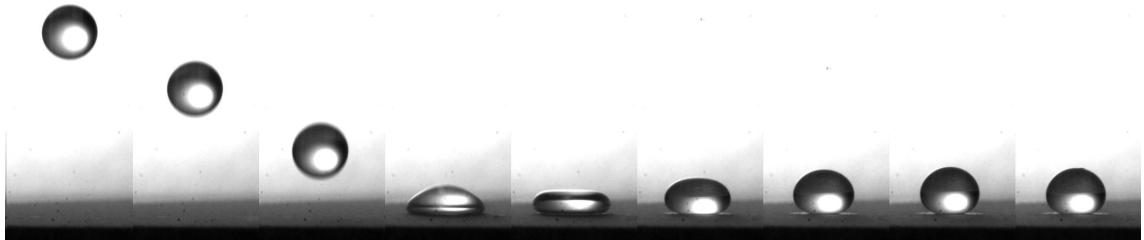


FIGURE D.4 – Impact d'une goutte d'huile de rayon 1.2 mm et de viscosité $\eta = 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ arrivant à 0.7 m/s sur une surface de carboglace. La goutte ne-mouille pas le substrat mais ne rebondit pas. Intervalle de temps : 5 ms.

l'éthanol qui grandissent rapidement et éclatent. Ce phénomène est plus facile à voir par une vue de dessus (fig. D.6).

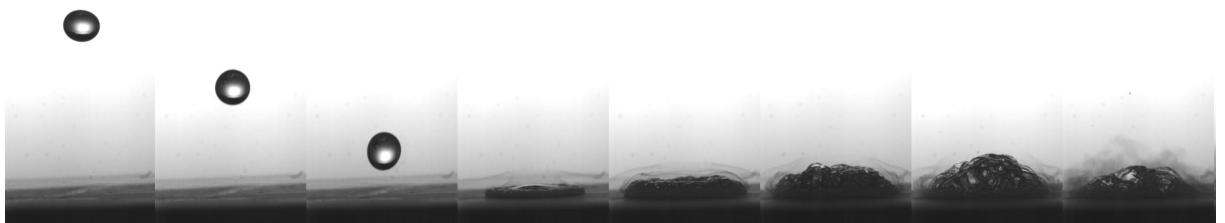


FIGURE D.5 – Impact d'une goutte d'éthanol de rayon 1.2 mm arrivant à 1 m/s sur une surface de carboglace. Intervalle entre deux images : 4 ms.

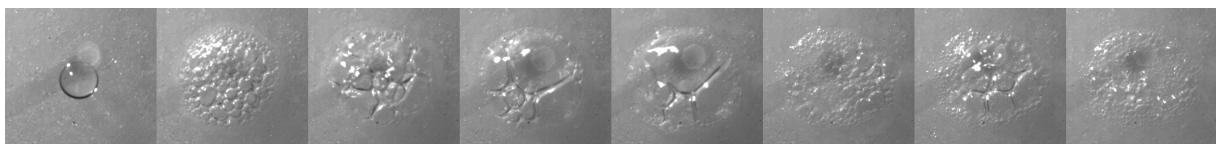


FIGURE D.6 – Impact d'une goutte d'éthanol vue de dessus. Intervalle entre deux images : 12 ms.

Le liquide s'étale sur la carboglace bien que le solide soit en train de se sublimer. Le gaz dégagé n'a d'autre choix que de passer à travers le liquide en formant des bulles. Au bout d'un certain temps, le liquide s'est refroidi et la sublimation à l'interface solide/liquide s'arrête, ce qui explique la diminution de la quantité et la taille des bulles observées sur les dernières images de la figure D.6. Nous avons fait une série d'impacts avec des mélanges eau/éthanol en diverses proportions. Les résultats sont reportés dans le tableau D.7. Nous avons également reporté la tension de surface correspondant au mélange eau/éthanol utilisé, qui décroît au maximum d'un facteur 3 lorsque la proportion d'éthanol augmente, ainsi que la viscosité qui varie également d'un facteur 3, de façon non-monotone.

Proportion d'éthanol en volume	0%	10%	50%	60%	65%	75%	100%
Rebond	oui	oui	oui	oui	non	non	non
Tension de surface (mN/m)	72	49	29	27	26	25	21
Viscosité (mPa · s)	1	1.4	2.9	2.8	2.7	2.37	1.2

FIGURE D.7 – Résultats d'expériences de rebond d'une goutte d'un mélange eau/éthanol de rayon 1.2 mm arrivant à 1 m/s sur une surface de carboglace.

On n'observe plus de rebond lorsque la proportion d'éthanol dépasse 65% en volume, ce qui correspond à une tension de surface inférieure à 26 mN/m.

Nous avons par ailleurs remarqué que les huiles de silicones sont également capables de mouiller la carboglace lorsqu'elles sont suffisamment peu visqueuses. Un comportement semblable à celui de l'éthanol est observé pour des viscosités de 5 et 10 mPa · s (fig. D.8). La tension de surface de ces huiles ne dépend pas de la viscosité et vaut 20 mN/m.

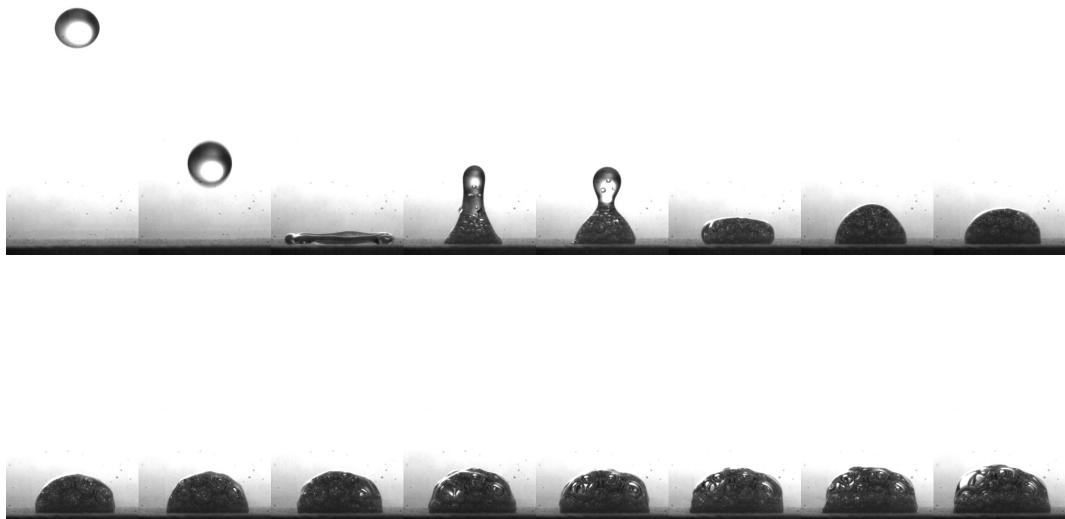


FIGURE D.8 – Impact d'une goutte d'huile de rayon 1.2 mm et de viscosité $\eta = 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ arrivant à 0.7 m/s sur une surface de carboglace. La goutte mouille le substrat et l'on observe la formation de bulles de CO_2 à l'intérieur de l'huile. Intervalle de temps : 11 ms.

La figure D.8 montre l'impact d'une goutte d'huile de viscosité 10 mPa · s. La goutte mouille la carboglace et l'on observe l'apparition de bulles dans l'huile dès de premier « rebond » (quatrième image de la figure D.8). Ces bulles grandissent de façon plus lente que dans l'éthanol.

Pour une viscosité de 40 mPa · s, on observe un vrai rebond, comme on le voit sur la troisième image de la figure D.9, après lequel la goutte revient au contact

de la carboglace et s'arrête. On observe alors l'apparition de bulles dans la goutte, environ 60 ms après le début du contact.

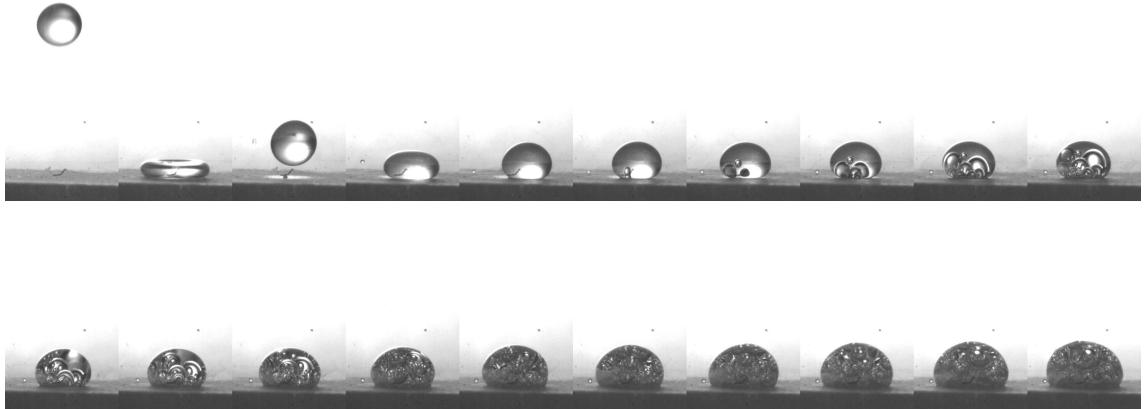


FIGURE D.9 – Impact d'une goutte d'huile de rayon 1.2 mm et de viscosité $\eta = 40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ arrivant à 0.6 m/s sur une surface de carboglace. La goutte rebondit une fois, puis mouille le substrat. Des bulles apparaissent après un temps contact de 60 ms. Intervalle de temps : 20 ms.

Il semble que le temps nécessaire à l'apparition d'un bulle dans la goutte soit proportionnel à la viscosité de la goutte. Si ce temps est plus petit que le temps typique de rebond (de l'ordre de 10 ms), on s'attend à l'apparition de bulles avant le premier rebond. Il semble également probable que les bulles n'apparaissent que s'il existe un contact direct entre le liquide et le solide. La cause du contact direct de l'éthanol et des huiles peu visqueuses avec la carboglace reste obscure et la compréhension de ces différentes observations nécessite plus de recherches dans cette direction.

Bibliographie

- [1] F. Ponge. *Le parti pris des choses*. Gallimard, 1942.
- [2] P.-S. Laplace. *Traité de mécanique céleste*. *Editions Jacques Gabay (2006)*, 1843 –1846.
- [3] P. G. de Gennes. Wetting : statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827 – 863, 1985.
- [4] C. Neinhuis and W. Barthlott. Characterization and distribution of water-repellet, self-cleaning plant surfaces. *Ann. Bot.*, 79 :667 – 677, 1997.
- [5] J. Bico, C. Marzolin, and D. Quéré. Pearl drops. *Europhys. Lett.*, 47 :220 – 226, 1999.
- [6] A.-L. Biance. *Gouttes inertielles : de la caléfaction à l'étalement*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2004.
- [7] J.G. Leidenfrost. De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus. *Duisburg*, 14, 1756.
- [8] J. G. Leidenfrost, C. Wares, and K. J. Bell. On the fixation of water in diverse fire (traduction anglaise de *De aquae communis Nonnullis Qualitatibus Tractatuts*). *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 9 :1153 – 1166, 1966.
- [9] B. S. Gottfried, C. J. Lee, and K. J. Bell. The leidenfrost phenomenon : film boiling of liquid droplets on a flat plate. *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 9 :1167 – 1187, 1966.
- [10] A.-L. Biance, C. Clanet, and D. Quéré. Leidenfrost drops. *Physics of Fluids*, 15 :1632–1637, 2003.
- [11] L. D. Mahajan. The effect of the surrounding medium on the life of floating drops. *Philos. Mag.*, 10 :383 – 386, 1930.
- [12] G. P. Neitzel and P. Dell’Aversana. Noncoalescence and nonwetting behavior of liquids. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 34 :267 – 289, 2002.
- [13] Y. Couder, E. Fort, C.-H. Gautier, and A. Boudaoud. From bouncing to floating : noncoalescence of drops on a fluid bath. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :177801, 2005.

- [14] G. P. Neitzel. Optical levitation and transport of microdroplets : proof of concept. *Physics of Fluids*, 20(101703), 2008.
- [15] L. Mahadevan and Y. Pomeau. Rolling droplets. *Physics of Fluids*, 11 :2449–2453, 1999.
- [16] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. *Langmuir*, 18 :5818–5822, 2002.
- [17] M. Reyssat, D. Richard, C. Clanet, and D. Quéré. Dynamical superhydrophobicity. *Faraday Discussions*, 146 :19–33, 2010.
- [18] V. S. Nikolayev and D. A. Beysens. Boiling crisis and non-equilibrium drying transition. *Europhys. Lett.*, 47 :345, 1999.
- [19] M. Le Merrer. Dissipation aux interfaces : caléfaction, sillages, filaments visqueux. *Thèse de doctorat, École Polytechnique*, 2010.
- [20] D. L. R. Oliver and J. N. Chung. Flow about a fluid sphere at low to moderate reynolds numbers. *J. Fluid Mech.*, 177 :1 – 18, 1987.
- [21] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, collection Échelles, 2005.
- [22] J. Dewar. *Collected papers of Sir James Dewar*. Cambridge University Press, 1927.
- [23] E. Becquerel. De l'action du magnétisme sur tous les corps. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, p. 283 ; t. XXXII, p. 68, 1849 - 1850.
- [24] R. Pictet. *Mémoire sur la liquéfaction de l'oxygène, la liquéfaction et la solidification de l'hydrogène, et sur les théories des changements des corps*. J. Sandoz (Genève), 1878.
- [25] L. Cailletet. The liquefaction of oxygen. *Science*, 6 :51–52, 1885.
- [26] K. Olszewski. Transvasement de l'oxygène liquide. *Bulletin International de l'académie de Cracovie*, pages 176–178, 1890.
- [27] J. S. Rowlinson. James Joule, William Thomson and the concept of a perfect gaz. *Notes Rec. Roy. Soc.*, 64 :43–57, 2010.
- [28] R. S. Mulliken. *Selected papers of Robert S. Mulliken*. University of Chicago Press, 1975.
- [29] C. S. Barrett, L. Meyer, and J. Wasserman. Antiferromagnetic and crystal structures of alpha-oxygen. *J. Chem. Phys.*, 47 :592, 1967.
- [30] E. J. Wachtel and R. G. Wheeler. Antiferromagnetic solid oxygen. *J. App. Phys.*, 42 :1581, 1971.
- [31] G. D. Morris, J. H. Brewer, S. R. Dunsiger, and M. Montour. Antiferromagnetism in solid oxygen. *Hyperfine Int.*, 104 :381–385, 1997.

- [32] C. Uyeda, A. Yamaguchi, and M. Date. Magneto-volume effect of liquid oxygen. *J. Phys. Soc. Japan*, 56 :3444 – 3446, 1987.
- [33] K. Katsumata *et al.* The giant magneto-volume effect in solid oxygen. *J. Phys. : Cond. Matt.*, 17 :L235, 2005.
- [34] M. Takeda and K. Nishigaki. Measurement of the surface tension of liquid oxygen in high magnetic fields. *J. Phys. Soc. Japan*, 61 :3631 – 3635, 1991.
- [35] R. E. Rosenweig. *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications, 1985.
- [36] Y. Couder, S. Protière, E. Fort, and A. Boudaoud. Walking and orbiting droplets. *Nature*, 437 :208, 2005.
- [37] D. Rabaud, P. Thibault, M. Mathieu, and P. Marmottant. Acoustically bound microfluidic bubble crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 106(134501), 2011.
- [38] F. Li and F. Mugele. How to make sticky surfaces slippery : contact angle hysteresis in electrowetting with alternating voltage. *Applied Phys. Lett.*, 92(244108), 2008.
- [39] D. J. C. M. 't Manetje, C. U. Murade, D. van den Ende, and F. Mugele. Electrically assisted drop sliding on inclined planes. *Applied Phys. Lett.*, 98(014102), 2011.
- [40] J.-C. Bacri, A. Cebers, and R. Perzynski. Behavior of a magnetic fluid micro-drop in a rotating magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :2705 – 2708, 1994.
- [41] S. Afkhami, A. J. Tyler, Y. Renardy, M. Renardy, T. G. St. Pierre, R. C. Woodward, and J. S. Riffle. Deformation of a hydrophobic ferrofluid droplet suspended in a viscous medium under uniform magnetic field. *J. Fluid Mech.*, 663 :358 – 384, 2010.
- [42] N. Pamme. Magnetism and microfluidics. *Lab on a chip*, 6 :24 – 38, 2006.
- [43] N.-T. Nguyen, K. M. Ng, and X. Huang. Manipulation of ferrofluid droplets using planar coils. *Applied Phys. Lett.*, 89(052509), 2006.
- [44] Y. Zhao, J. Fang, H. Wang, X. Wang, and T. Lin. Magnetic liquid marbles : manipulation of liquid droplets using highly hydrophobic fe₃o₄ nanoparticles. *Adv. Mater.*, 22 :707 – 710, 2010.
- [45] Z.-G. Guo, F. Zhou, J.-C. Hao, Y.-M. Liang, W.-M. Liu, and W. T. S. Huck. "stick and slide" ferrofluidic droplets on superhydrophobic surfaces. *Applied Phys. Lett.*, 89(081911), 2006.
- [46] B. W. Holmes. Putting : how a golf ball and a hole interact. *Am. J. Phys.*, 59 :129 – 136, 1991.
- [47] A. A. Bartlett and C. W. Hord. The slingshot effect : explanation and analogies. *Phys. Teach.*, 23 :466 – 473, 1985.
- [48] A. Brunini. On the satellite capture problem. *Celest. Mech. Dyn. Astr.*, 64 :79–92, 1996.

- [49] <http://saturn.jpl.nasa.gov/photos/imagedetails/index.cfm?imageid=899>. 2011.
- [50] C. Clanet, C. Béguin, D. Richard, and D. Quéré. Maximal deformation of an impacting drop. *J. Fluid Mech.*, 517 :199 – 208, 2004.
- [51] I. V. Roisman, E. Berberovic, and C. Tropea. Inertia dominated drop collision. on the universal flow in the lamella. *Physics of Fluids*, 21(052103), 2009.
- [52] J. de Ruiter, R. E. Pepper, and H. A. Stone. Thickness of the rim of an expanding lamella near the splash threshold. *Physics of Fluids*, 22(022104), 2010.
- [53] G. I. Taylor. The dynamics of thin sheets of fluid. iii. disintegration of fluid sheets. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 253 :313 – 321, 1959.
- [54] F. E. C. Culick. Comments on a ruptured soap film. *J. App. Phys.*, 31 :1128 – 1130, 1960.
- [55] W. R. McEntee and K. J. Mysels. Bursting of soap films. *J. Phys. Chem.*, 73 :3018 – 3028, 1969.
- [56] D. Richard. *Situations de mouillage nul*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2000.
- [57] A.-L. Biance, F. Chevy, C. Clanet, G. Lagubeau, and D. Quéré. On the elasticity of an inertial liquid shock. *J. Fluid Mech.*, 554 :47 – 66, 2006.
- [58] S. P. Harrold. Purification of sodium dodecyl sulfate. *J. Colloid. Sci.*, 15 :280 – 282, 1959.
- [59] K. J. Mysels. Surface tension of solutions of pure sodium dodecyl sulfate. *Langmuir*, 2 :423 – 428, 1986.
- [60] K. Lunkenheimer and G. Czichocki. On the stability of aqueous sodium dodecyl sulfate solutions. *J. Coll. Int. Sci.*, 160 :509 – 510, 1993.
- [61] W. C. Griffin. Classification of surface-active agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1 :311 – 326, 1949.
- [62] R. Itri and Q. Amaral. Distance distribution function of sodium dodecyl sulfate micelles by x-ray scattering. *J. Phys. Chem.*, 95 :423 – 427, 1991.
- [63] C.-H. Chang and E. I. Franses. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface : a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids and Surfaces A*, 100 :1 – 45, 1995.
- [64] P. A. Kralchenovsky, K. D. Danov, V. L. Kolev, T. D. Gurkov, M. I. Temelska, and G. Brenn. Detachment of oil drops from solid surfaces in surfactant solutions : molecular mechanisms at a moving contact line. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 :1309 – 1321, 2005.

- [65] B. J. Carroll. Equilibrium conformations of liquid drops on thin cylinders under forces of capillarity. a theory for the roll-up process. *Langmuir*, 2 :248–250, 1986.
- [66] R. L. Kao, D. T. Wasan, A. D. Nikolov, and D. A. Edwards. Mechanisms of oil removal from a solid surface in the presence of anionic micellar solutions. *Colloids and Surfaces*, 34 :389 – 398, 1988.
- [67] A. W. Sonesson, T. H. Callisen, U. M. Elofsson, and H. Brismar. Imaging the detergency of single cotton fibers with confocal microscopy : the effect of surfactants and lipases. *Journal of surfactants and detergents*, 10(4) :211–218, 2007.
- [68] T. H. Vaughn and H. F. Suter. Principles of performance testing of laundry detergents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 27 :249 – 257, 1950.
- [69] K. Laitala and H. M. Jensen. Cleaning effect of household laundry detergents at lo temperatures. *Tenside surfactants detergents*, 47 :413 – 420, 2010.
- [70] Austad. Chemical flooding of oil reservoirs. spontaneous oil expulsion form oil and water wet low permeable chalk material by imbibition of aqueous surfactant solution. *Colloids and Surfaces A*, 137 :117–129, 1998.
- [71] B. Levich. *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall, 1962.
- [72] C. Ybert and J.-M. di Meglio. Ascending air bubbles in protein solutions. *Eur. Phys. J. B.*, 4 :313 – 319, 1998.
- [73] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *J. Fluid Mech.*, 10 :166 – 188, 1961.
- [74] J. Ratulowski and H. C. Chang. Marangoni effects of trace impurities on the motion of long gas bubbles in capillaries. *J. Fluid Mech.*, 210 :303 – 328, 1990.
- [75] B. Dollet and I. Cantat. Deformation of soap films pushed through tubes at high velocity. *J. Fluid Mech.*, 652 :529 – 539, 2010.
- [76] B. Scheid, J. Delacotte, B. Dollet, E. Rio, F. Restagno, E. A. van Nierop, I. Cantat, C. Langevin, and H. A. Stone. The role of surface rheology in liquid film formation. *Europhys. Lett.*, 90 :24002, 2010.
- [77] D. Quéré, A. de Ryck, and O. Ou Ramdane. Liquid coating from a surfactant solution. *Europhys. Lett.*, pages 305 – 310, 37.
- [78] L. E. Scriven and V. Sternling. The Marangoni effects. *Nature*, 187 :186 – 188, 1960.
- [79] M. I. Kohira, Y. Hayashima, M. Nagayama, and S. Nakata. Synchronized self-motion of two camphor boats. *Langmuir*, 17 :7124 – 7129, 2001.
- [80] S. Nakata, Y. Doi, and Y. Hayashima. Intermittent motion of a camphene disk at the center of a cell. *J. Phys. Chem. B*, 106 :11681 – 11684, 2002.

- [81] G. Billard and C. Bruyant. Sur un mode particulier de locomotion de certains stenus. *C. R. Soc. Biol.*, 59 :102, 1905.
- [82] K. E. Linsenmair and R. Jander. Das entspannungsschwimmen von velia und stenus. *Naturwissenschaften*, 50 :231, 1963.
- [83] J. W. M. Bush and D. L. Hu. Walking on water : Biolocomotion at the interface. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 38 :339–369, 2006.
- [84] Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, and K. Yoshikawa. Self-running droplet : emergence of regular motion from nonequilibrium noise. *Phys. Rev. Lett.*, 94(068301), 2005.
- [85] E. Lajeunesse and G. M. Homsy. Thermocapillary migration of long bubbles in polygonal tubes. ii. experiments. *Physics of Fluids*, 15 :308 – 314, 2003.
- [86] M. G. Pollack, R. B. Fair, and A. D. Shenderov. Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Applied Phys. Lett.*, 77 :1725 – 1726, 2000.
- [87] J. Bico and D. Quéré. Self-propelling slugs. *J. Fluid Mech.*, 467 :101 – 127, 2002.
- [88] N. Le Grand, A. Daerr, and L. Limat. Shape and motion of drops sliding down an inclined plane. *J. Fluid Mech.*, 541 :293–315, 2005.
- [89] J. Bico and D. Quéré. Falling slugs. *J. Coll. Int. Sci.*, 243 :262, 2001.
- [90] A. F. H. Ward and L. Tordai. Time-dependence of boundary tensions of solutions. *J. Chem. Phys.*, 14 :453 – 461, 1946.
- [91] K. J. Mysels. Diffusion-controlled adsorption kinetics. general solution and some application. *J. Am. Chem Soc.*, 86 :4648 – 4651, 1982.
- [92] P. Aussillous and D. Quéré. Quick deposition of a fluid on the all of a tube. *Physics of Fluids*, 12 :2367 – 2371, 2000.
- [93] L. W. Schwartz, H. M. Princen, and A. D. Kiss. On the motion of bubbles in capillary tubes. *J. Fluid Mech.*, 172 :259 – 275, 1986.
- [94] F. Fairbrother and A. E. Stubbs. Studies in electro-endosmosis part vi the "bubble-tube" method of measurement. *J. Chem. Soc*, pages 527 – 529, 1935.
- [95] G. I. Taylor. Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube. *J. Fluid Mech.*, 10 :161 – 165, 1961.
- [96] E. Yamaguchi and B. J. Smith. Micro-piv measurements of the ensemble flow fields surrounding a migrating semi-infinite bubble. *Exp. Fluids*, 47 :309 – 320, 2009.
- [97] K. J. Stebe and D. Barthès-Biesel. Marangoni effects of adsorption-desorption controlled surfactants on the leading end of an infinitely long bubble in a capillary. *J. Fluid Mech.*, 286 :25 – 48, 1995.

- [98] Y. Ikezoe, S. Ishizaki, T. Takahashi, H. Yui, M. Fujinami, and T. Sawada. Hydrodynamically induced chemical oscillation at a water-nitrobenzene interface. *J. Coll. Int. Sci.*, 275 :298 – 304, 2004.
- [99] N. M. Kovalchuck and D. Vollhardt. Marangoni instability and spontaneous non-linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer. *Advances in Colloid and Interface Science*, 120 :1 – 31, 2006.
- [100] R. Lucas. Über das zeitgesetz des kapillaren aufstiegs von flüssigkeiten. *Kolloid Z.*, 23, 1918.
- [101] E. W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.*, 17 :273–283, 1921.
- [102] D. Quéré. Inertial capillarity. *Europhysics Letters*, 39 :533 – 538, 1997.
- [103] B. Lavi, A. Marmur, and J. Bachmann. Porous media characterization by the two-liquid method : effect of dynamic contact angle and inertia. *Langmuir*, 24 :1918 – 1923, 2008.
- [104] N. Fries and M. Dreyer. The transition from inertial to viscous flow in capillary rise. *J. Coll. Int. Sci.*, 327 :125 – 128, 2008.
- [105] N. Fries and M. Dreyer. An analytical solution of capillary rise restrained by gravity. *J. Coll. Int. Sci.*, 320 :259 – 263, 2008.
- [106] A. Hamraoui, K. Thuresson, T. Nylander, and V. Yaminsky. Can a dynamic contact angle be understood in terms of a friction coefficient ? *J. Coll. Int. Sci.*, 226 :199 – 204, 2000.
- [107] A. Marmur. Penetration of a small drop into a capillary. *J. Coll. Int. Sci.*, 122 :209–219, 1988.
- [108] D. J. Durian, D. A. Weitz, and D. J. Pine. Scaling behavior in shaving cream. *Phys. Rev. A*, 44(12) :7902 – 7905, 1991.
- [109] K. Guevorkian, M.-J. Colbert, M. Durth, S. Dufour, and F. Brochard-Wyart. Aspiration of biological viscoelastic drops. *Phys. Rev. Letters*, 104 :218101, 2010.
- [110] R. A. Sampson. On Stoke's current function. *Philos. Trans. R. Soc. London A*, 182 :449–518, 1891.
- [111] F. C. Johansen. Flow through pipe orifices at low reynolds numbers. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 126 :231–245, 1930.
- [112] T. Tate. On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances. *Philos. Mag.*, 27 :176, 1864.
- [113] M. Dupeyrat and E. Nakache. Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil ater interface. *Bioelectrochem. Bioenergetics*, 5 :134 – 141, 1978.

- [114] E. Nakache, M. Dupeyrat, and M. Vignes-Adler. Experimental and theoretical study of an interfacial instability at some oil-water interfaces involving a surface-active agent. *J. Coll. Int. Sci.*, 94 :187 – 200, 1983.
- [115] Y. Matsubara and K. Yoshikawa. Spontaneous oscillation of ph and electrical potential in an oil-water system. *J. Am. Chem Soc.*, 105 :5967 – 5969, 1983.
- [116] N. Magome and K. Yoshikawa. Nonliear oscillation and ameba-like motion in an oil/water system. *J. Phys. Chem.*, 100 :19102 – 19105, 1996.
- [117] V. Pimienta, R. Etchenique, and T. Buhse. On the origin of electrochemical oscillations in the picric acid-ctab two-phase system. *J. Phys. Chem. A*, 105 :10037 – 10044, 2001.
- [118] M. Szpakowska, E. Plocharska-Jankowska, and O. B. Nagy. Molecular mechanism and chemical kinetic description of nitrobenzene liquid membrane oscillator containing benzylidimethyltetradecylammonium chloride surfactant. *J. Phys. Chem. B*, 113 :15503 – 15512, 2009.
- [119] M. Nagayama, M. Yadome, M. Murakami, N. Kato, and J. Kirisaka ans S. Nakata. Bifurcation of self-motion depending on the reaction order. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 :1085 – 1090, 2009.
- [120] V. I. Kovalchuk, H. Kamusewitz, D. Vollhardt, and N. M. Kovalchuck. Auto-oscillation of surface tension. *Phys. Rev. E*, 60 :2029 – 2036, 1999.
- [121] N. M. Kovalchuck and D. Vollhardt. Auto-oscillations of surface tension in water-alcohol systems. *J. Phys. Chem. B*, 104 :7987 – 7992, 2000.
- [122] N. M. Kovalchuck and D. Vollhardt. Theoretical description of repeated surface-tension auto-oscillations. *Phys. Rev. E*, 66(026302), 2002.
- [123] N. J. Suematsu, Y. Ikura, M. Nagayama, H. Kitahata, N. Kawagishi, M. Murakami, and S. Nakata. Mode-switching of the self motion of a camphor boat depending on the diffusion distance of camphor molecules. *J. Phys. Chem. C*, 114(9876-9882), 2010.

Résumé

Dans cette thèse, nous étudions à l'aide de plusieurs expériences la dynamique de gouttes non-mouillantes dans des situations où la gravité n'intervient pas, mais où d'autres forces, moins communes, sont à l'œuvre.

La première partie porte sur l'étude de gouttes d'oxygène liquide qui, en plus d'être en caléfaction sur un support à température ambiante, ont la particularité d'être susceptibles à la présence d'un champ magnétique. Nous étudions la force magnétique exercée sur ces gouttes ultra-mobiles et nous montrons qu'elles peuvent être déviées, ralenties, déformées, capturées et même parfois accélérées à l'aide d'un aimant.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié une situation inverse, où nous avons cherché à mettre en mouvement une goutte non-mouillante initialement au repos. La goutte est cette fois faite d'huile se trouvant dans un tube capillaire rempli d'eau, et nous avons montré qu'un gradient de concentration en tensioactif provoque un mouvement spontané et permet à la goutte d'huile de s'échapper du tube. Cette expérience réalise ainsi une situation modèle de détergence. Une dynamique très particulière est mise en évidence à temps long : le mouvement est continu ou intermittent selon les paramètres de l'expérience.

Mots-clefs : non-mouillage, effet Leidenfrost, oxygène liquide, manipulation magnétique, détergence, tensioactif, propulsion, Marangoni, extraction capillaire, goutte.

Abstract

This work, based on various experiments, tackles the dynamics of non-wetting drops in situations where gravity does not play a role, but other « special » forces are involved.

In the first part, we look at drops of liquid oxygen, which undergo Leidenfrost effect on a substrate at room temperature. These drops are also susceptible to the presence of a magnetic field. We study the force exerted by a magnet on those ultra-mobile drops and we show that they can be deflected, slowed down, deformed, captured and even accelerated by the presence of a magnetic field.

In the second part, we study a reverse situation, where the goal is to propel a non-wetting oil drop that is initially at rest. The drop is in a capillary tube and we show that a gradient in surfactant concentration leads to a spontaneous movement and allows the drop to escape from the tube. This experiment can be considered as a model situation of detergency. Non-trivial dynamics has been identified in this system : the movement is either continuous or intermittent, depending on the experimental parameters.

Keywords : non-wetting drops, Leidenfrost effect, liquid oxygen, magnetic manipulation, detergency, surfactant, propulsion, Marangoni, capillary extraction.