

CONCOURS EXTERNE SPÉCIAL DE L'AGRÉGATION

SECTION PHYSIQUE-CHIMIE, OPTION PHYSIQUE

Session 2022-2023

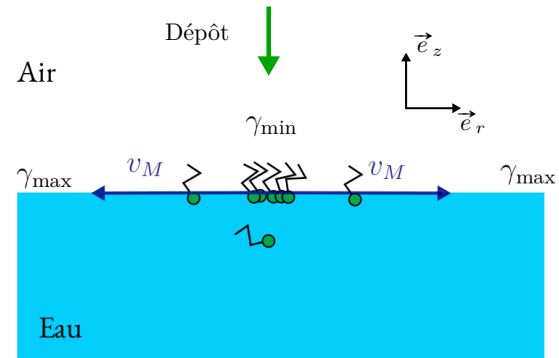
Mise en perspective didactique d'un dossier de recherche.

Applcations

1 Description hydrodynamique de l'écoulement de Marangoni

Cet écoulement peut être modélisé par les équations de la mécanique des fluides. On considère un volume d'eau d'épaisseur finie. Au départ de la source, l'écoulement est radial et axysymétrique. Par symétrie de rotation, la vitesse \vec{v} de l'écoulement varie suivant la direction verticale et radiale : $\vec{v}(r, z) = v_r \vec{e}_r + v_z \vec{e}_z$. Par conséquent on peut décrire le système à l'aide de coordonnées cylindriques (r, θ, z) . En plus de la vitesse, les quantités à prendre en compte pour décrire ce système sont nombreuses, en effet il faudra prendre en compte le champ de pression $p(r, z)$, de concentration en tensioactifs en volume $c(r, z)$ et à la surface $\Gamma(r)$, la viscosité dynamique η , la masse volumique de l'eau ρ , le coefficient de diffusion des molécules du tensioactif dans l'eau D et la température T , ainsi que de la tension superficielle γ .

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



On a donc 5 grandeurs inconnues qui sont v_r , v_z les vitesses radiales et verticales du champ de vitesse, $p(r, z)$ le champ de pression et $c(r, z)$ et $\Gamma(r)$ les champs de concentrations des tensioactifs, pour résoudre le problème analytiquement il nous faut trouver 5 équations. La première étant l'équation de Navier Stokes qui permet de décrire le transport d'une particule fluide soumise aux forces volumiques de pression et de viscosité.

Équation de Navier-Stokes :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \text{grad}) \vec{v} \right) = -\text{grad} p + \eta \Delta \vec{v}. \quad (1)$$

Deuxième année PC, chapitre : équation locales de la dynamique des fluides.

En géométrie cylindrique si on projette l'équation ?? suivant \vec{e}_r et \vec{e}_z il vient :

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

Conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_m(M, t) = 0, \quad \vec{j}_m(M, t) = \rho \vec{v}(M, t). \quad (3)$$

Deuxième année PC, chapitre : description d'un fluide en mouvement

Dans notre cas, on suppose que le fluide est incompressible, sa masse volumique est constante, donc $\partial \rho / \partial t = 0$, dans ce cas l'équation ?? donne :

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (4)$$

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

Conditions aux limites :

$$\vec{F}_{\text{plaque} \rightarrow \text{fluide}} = \eta \frac{dv}{dy} S \vec{u}_x. \quad (5)$$

Deuxième année PC, chapitre : description d'un fluide en mouvement, écoulement de Couette plan

Sachant que la tension superficielle est une force par unité de longueur on peut réécrire la relation ?? tel que :

$$\eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) = \frac{\partial \gamma}{\partial r}, \quad \text{en } z = 0. \quad (6)$$

Cette relation est importante car **le moteur** de l'écoulement de Marangoni réside dans le terme $\nabla_r \gamma$ via la dépendance de la tension de surface avec la concentration en tensioactifs. Le gradient de tension de surface est situé à l'interface entre l'eau et l'air, la vitesse sera donc maximale à la surface.

Il nous manque encore deux équations pour pouvoir résoudre le système, les équations sur le profil de concentration des tensioactifs. Les tensioactifs que l'on utilise sont solubles, elles peuvent désorber de la surface vers le volume de liquide. Cet échange de molécules entre le volume et l'interface est gouverné par la diffusion. De plus, à la surface l'écoulement de Marangoni transporte les molécules. Ces phénomènes de transport et de diffusion donnent lieu à un écoulement de taille finie R_M symbole de l'équilibre entre l'advection des molécule de tensioactif à la surface et leur diffusion dans le volume. R_M correspond à la distance à partir de laquelle la concentration à la surface devient nulle.

On note la quantité de molécules qui restent à l'interface $\Gamma(r)$ et celles dans le volume de liquide $c(r, z)$. L'équation qui décrit l'évolution de la concentration en tensioactif est la loi de Fick avec un terme convectif supplémentaire qui traduit le transport des tensioactifs par l'écoulement.

Équation de convection diffusion pour le tensioactif

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \underbrace{(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})c}_{\text{convection}} = \underbrace{D \Delta c}_{\text{diffusion}} \quad (7)$$

Cette équation décrit la dynamique de diffusion du tensioactif qui peut à la fois diffuser et être transporter par l'écoulement. C'est la loi de Fick vue en deuxième année de CPGE PC avec un terme en plus : le terme de convection est $\operatorname{div}(c \vec{v})$.

En coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_r \frac{\partial c}{\partial r} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} - \frac{c}{r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (8)$$

De plus la conservation de la masse de tensioactifs à l'interface $z = 0$ s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r \Gamma) = -D \frac{\partial c}{\partial z}, \text{ en } z = 0. \quad (9)$$

Supposons que l'échange de tensioactifs entre l'interface et le volume est limité par la diffusion, on fait l'hypothèse que l'interface est à l'équilibre avec le volume, soit : $\Gamma(r) = \Gamma_{\text{eq}}(c(r, z = 0))$ et $\gamma(r) = \gamma_{\text{eq}}(c(r, z = 0))$. En faisant l'approximation de linéarité on obtient la variation de Γ et γ tel que :

$$\Gamma(r) = \frac{\partial \Gamma}{\partial c} c(r, 0), \quad \text{et } \gamma(r) = \gamma_0 - \left| \frac{\partial \gamma}{\partial c} \right| c(r, 0) \quad (10)$$

1.1 Approche en loi d'échelles

La contrainte Marangoni crée un écoulement sur une épaisseur caractéristique appelée couche limite visqueuse. Ce problème est similaire au problème de l'écoulement uniforme arrivant sur une plaque fixe. A contact de cette plaque va se former une couche limite visqueuse due aux frottement de cet obstacle.

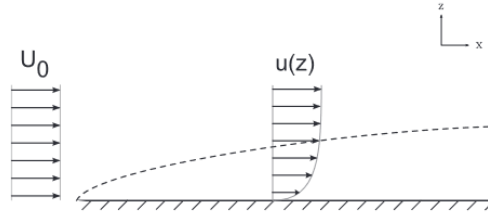


Fig. 1 – Couche limite visqueuse au voisinage d'une plaque

L'écoulement est stationnaire, incompressible et on suppose qu'il n'existe pas de gradient de pression horizontal. Appelons respectivement U l'ordre de grandeur de la vitesse u , R l'échelle de longueur dans la direction r et l_v celle suivant z . On suppose $l_v \ll R$. À l'ordre dominant, l'équation de Navier-Stokes suivant la direction r :

$$\rho v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} = \eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \Rightarrow \rho \frac{U^2}{R} \sim \eta \frac{U}{l_v^2} \quad (11)$$

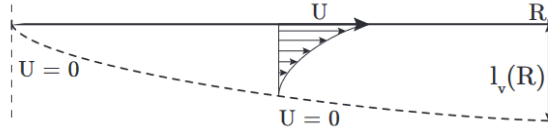


Fig. 2 – Couche limite visqueuse dans notre système

couche limite visqueuse

$$l_v \sim \sqrt{\frac{\eta R}{\rho U}} \sim \frac{R}{\sqrt{Re}} \quad (12)$$

En dehors de cette couche limite la vitesse est nulle. v_r varie de U à 0 entre $z = 0$ et $z = l_v$. Si $Re \gg 1$ $l_v \ll R$.

1.2 Couche limite massique

De la même manière que la couche limite visqueuse représente l'entraînement visqueux du fluide sur une certaine épaisseur, un écoulement arrivant sur un réservoir de matière va entraîner des molécules de ce réservoir sur une épaisseur caractéristique appelée couche limite massique.

Les notations et hypothèses sont les mêmes que pour la couche limite visqueuse, mais cette fois-ci nous appellerons l_c l'échelle de longueur suivant z . On suppose $l_c \ll R$, mais également $l_c \ll l_v$, ce

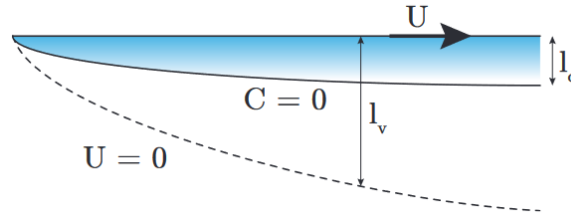


Fig. 3 – Forme de la couche limite massique

qui va nous permettre de supposer la vitesse constante et uniforme dans la couche limite massique. À l'ordre dominant, l'équation de convection-diffusion (8) nous donne :

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \Rightarrow \frac{Uc}{R} \sim \frac{Dc}{l_c^2} \quad (13)$$

Couche limite massique

$$l_c \sim \sqrt{\frac{DR}{U}} = \frac{l_v}{\sqrt{Sc}} \quad (14)$$

avec $Sc = \frac{\eta}{D\rho}$ le nombre de Schmidt qui compare la diffusion de matière aux effets visqueux. Lorsque les effets convectifs dominent $Sc \gg 1$ et $l_c \ll l_v$. En dehors de cette couche limite, la concentration en surfactants est nulle.

1.3 Continuité de la contrainte tangentielle

Pour établir l'équilibre des forces sur le petit morceau d'interface soumis à l'effet Marangoni, un écoulement est créé dans les 2 fluides environnants et les forces visqueuses qui en découlent viennent assurer l'équilibre. Considérons l'élément d'interface de la figure suivante.

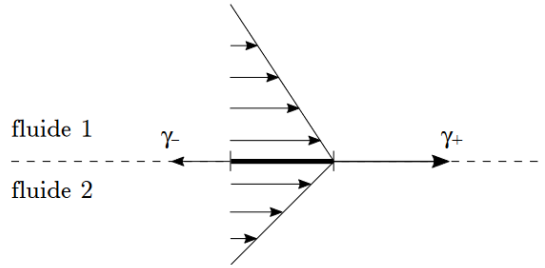


Fig. 4 – Forces agissant sur un morceau d'interface

Si on ne considère aucun écoulement perpendiculaire à l'interface entre les deux fluides. Cet élément d'interface doit être à l'équilibre, on a donc :

$$-\eta_2 L dr \frac{\partial v_{r2}}{\partial z} + \eta_1 L dr \frac{\partial v_{r1}}{\partial z} + (\gamma(r+dr) - \gamma(r)) L = 0 \quad (15)$$

Dans le cas où le fluide 1 est de l'air et le fluide 2 de l'eau, on a $\eta_2 \frac{\partial v_2}{\partial z} / \eta_1 \frac{\partial v_1}{\partial z} \sim \eta_2 \frac{\partial v_2}{l_{v2}} / \eta_1 \frac{\partial v_1}{l_{v1}} \sim \sqrt{\frac{\eta_2 \rho_2}{\eta_1 \rho_1}} \sim 10^{-3}$. On pourra donc négliger la contrainte visqueuse due à l'air et on trouve la forme simplifiée :

$$\eta \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad (16)$$

Où η et v représentent respectivement la viscosité de l'eau et la vitesse dans l'eau. En loi d'échelle, cette équation donne :

$$\eta \frac{U}{l_v} \sim \frac{\Delta\gamma}{R} \Rightarrow \sqrt{\eta\rho R U^3} \sim \Delta\gamma \quad (17)$$

1.4 Conservation de la masse

Les deux inconnues sont R et U et nous avons qu'une équation (équation 16). On peut fermer le problème en considérant la conservation de la masse de tensioactifs. Les surfactants déposés à la surface ne sont plus à l'interface en dehors de la tâche. En effet, dans le cas contraire, un gradient de tension superficielle subsisterait et ils continueraient à s'étaler par effet Marangoni. Il y a donc égalité des débits de dépôt et de diffusion des tensioactifs vers le volume. L'écoulement de Marangoni correspond à une surface d'échange des tensioactifs entre l'interface et le volume. Par un bilan sur un volume de contrôle d'extension latérale R et d'extension verticale inférieure à l_c , la conservation du débit s'exprime :

$$Q = AD \frac{\partial c}{\partial z}$$

Où A est l'aire de l'écoulement de Marangoni. Cette relation donne en loi d'échelle :

$$Q \sim AD \frac{c^*}{l_c} \Rightarrow Q \sim Ac^* \sqrt{\frac{DU}{R}} \quad (18)$$

1.5 Lois d'échelles

On se retrouve donc avec un système à deux équations et 2 inconnues (R et U). Le problème est fermé et nous en déduire les lois d'échelles correspondantes. En configuration axisymétrique la surface d'échange s'exprime $A \sim R^2$, et on trouve :

$$\begin{cases} \Delta\gamma & \sim \sqrt{\eta\rho R U^3} \\ Q & \sim c^* \sqrt{R^3 D U} \end{cases} \quad (19)$$

En combinant ces deux équations on peut exprimer la vitesse et la taille de l'écoulement tel que :

$$R_{\max}^a \propto \left(\frac{Q}{c^*}\right)^{3/4} \left(\frac{\eta\rho}{\Delta\gamma^2 D^3}\right)^{1/8}, \quad V_{\max}^a \propto \left(\frac{c^* \Delta\gamma^3}{Q}\right)^{1/4} \left(\frac{D}{(\eta\rho)^3}\right)^{1/8}. \quad (20)$$

On peut parvenir à ce résultat en dérivant des équations du mouvement mais c'est long.

2 Enroulement du tourbillon

On peut décrire la croissance du tourbillon sous l'écoulement de Marangoni tant qu'il n'interagit pas avec le fond de la cuve. On considère un écoulement dans une couche d'eau d'épaisseur h , de masse volumique $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et de viscosité dynamique $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. L'écoulement de Marangoni cisaille la surface du liquide avec une vitesse v_M dont la quantité de mouvement diffuse sur une épaisseur δ , la couche limite de vorticité. Par conservation du moment angulaire, lorsque l'écoulement de Marangoni ne transporte plus la couche limite, le fluide se met à tourner sur lui-même et produit un tourbillon. Cet enroulement est toujours en contact avec la couche limite qui l'approvisionne en masse de liquide. Le vortex est caractérisé par son rayon r et sa fréquence angulaire ω . Afin de prédire la croissance de l'enroulement nous écrivons la conservation de la masse, on néglige la dissipation visqueuse.

On suppose que la couche limite δ arrivant sur le vortex est compl tement absorbée par ce-dernier et qu'il n'y a pas de liquide sortant de l'enroulement. Il en résulte une accumulation de liquide qui n'est possible que s'il y a ybe recirculation de liquide ayant lieu entre le fond du bassin et le liquide. Pour réaliser les calculs on considère une section de l'enroulement, les équations que nous allons écrire sont définies sur une surface coupant le vortex.

La masse surfacique du vortex s'écrit $m = \pi r^2 \rho$. La variation de la masse du vortex avec le temps provient du flux de liquide advect  par l'écoulement surfacique à travers la couche limite δ . Le flux de masse entrant dans le vortex s'écrit tel que : $j_m = \rho v \delta$. Et la conservation de la masse traduit la

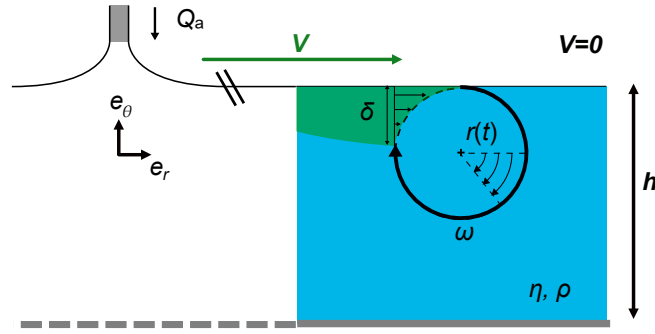


Fig. 5 – Schéma du problème

variation de la masse au cours du temps \dot{m} en fonction du flux entrant dans le vortex j_m et du flux sortant qui est supposé nul, d'après nos observations expérimentales. On a alors la relation :

$$\dot{m} = j_m \Rightarrow 2\pi r \dot{r} = v\delta \quad (21)$$

Après intégration, on obtient :

$$r^2(t) = \frac{1}{2\pi} \delta v t + C \quad (22)$$

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

$$r(t) = \delta \sqrt{1 + \frac{vt}{2\pi\delta}} \quad (23)$$

3 Modélisation de la propulsion des bateaux de Marangoni

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

3.1 Bilan des forces

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

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum_i \vec{F}_i \quad (24)$$

Les forces perpendiculaires à la surface appliquées au bateau sont : le poids du bateau $\vec{P} = m\vec{g}$ et la force d'Archimède $\vec{P}_A = -\rho_{\text{eau}} V \vec{g}$. Avec $m = 52.2 \text{ mg}$ la masse du bateau chargé de solution de tensioactif, $\|\vec{g}\| = 9.81 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ l'accélération de la pesanteur, $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ la masse volumique de l'eau, et V le volume déplacé par le bateau. Le bateau ne se déplace que dans le plan de la surface de l'eau, donc suivant l'axe vertical porté par \vec{e}_z la somme des forces est à l'équilibre :

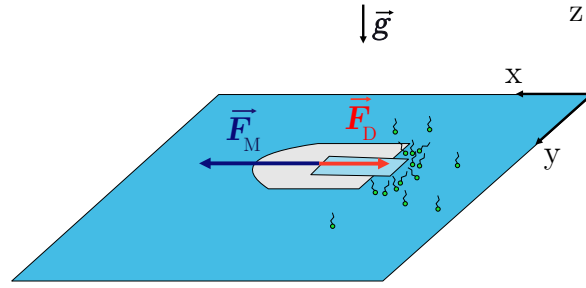


Fig. 6 – Schéma de la modélisation du bateau de Marangoni

$$\rho_{\text{eau}} V g = m g. \quad (25)$$

En supposant que le volume de liquide déplacé correspond au volume du bateau immergé $V = L \times W \times \zeta$, nous pouvons calculer de combien le bateau déforme la surface de l'eau. L'équation 25 devient :

$$\zeta = \frac{m}{\rho_{\text{eau}} L W} \quad (26)$$

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

3.1.1 La force de frottement

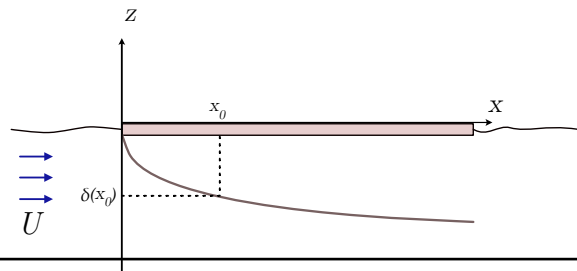
La force de frottement fluide s'écrit différemment en fonction de la géométrie de l'objet placé dans l'écoulement et suivant la vitesse de l'écoulement. Pour un objet plat, nous pouvons déterminer la force de frottement à partir de la structure de l'écoulement qui a lieu près d'une surface plane.

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

$$\frac{\delta(x_0)}{x_0} \approx \sqrt{\frac{\nu}{U x_0}} \approx \frac{1}{\sqrt{Re_{x_0}}} \ll 1. \quad (27)$$

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

Dans la direction parallèle à la surface, la longueur caractéristique correspond à une distance x_0 à l'arête du flotteur. Perpendiculairement, la distance caractéristique correspond à l'épaisseur de la couche limite $\delta(x_0) \ll x_0$ défini dans l'équation (27). Pour décrire le mouvement du fluide au voisinage



du flotteur, nous écrivons l'équation de la conservation de la masse :

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (28)$$

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

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right), \quad (29)$$

et :

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \right). \quad (30)$$

v_x et v_z sont les composantes de la vitesse du fluide dans les directions x et z au voisinage de la paroi. p est la pression dans le fluide et ρ la masse volumique. À partir des équations 27 et 28 nous pouvons simplifier les équations de Navier Stokes.

$$v_z \approx v_x \frac{\delta(x_0)}{x_0} \approx v_x. \quad (31)$$

Nous en déduisons que :

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \approx \frac{v_x}{\delta^2(x_0)} \gg \frac{v_x}{x_0^2} \approx \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}, \quad (32)$$

ainsi que :

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \approx \frac{v_z}{\delta^2(x_0)} \gg \frac{v_z}{x_0^2} \approx \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2}. \quad (33)$$

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

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \quad (34)$$

et :

$$v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2}. \quad (35)$$

Les trois termes correspondants à la variation de la vitesse v_z sont négligeables devant les termes de l'équation 35. De même, les fluctuations de pression dans la direction verticale z ont une influence négligeable sur le profil de vitesse par rapport aux variations de pression dans la direction x . Par conséquent nous considérons que : $\partial p/\partial z = 0$ et que $p = p(x)$. De plus, en dehors de la couche limite, où les effets de la viscosité sont négligeables, nous pouvons écrire l'équation de Bernoulli le long d'une ligne de courant :

$$\frac{dp}{dx} + \rho U(x) \frac{dU(x)}{dx} = 0 \quad (36)$$

En remplaçant l'équation 36 dans l'équation 35, on obtient l'équation suivante :

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = U(x) \frac{dU(x)}{dx} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}, \quad (37)$$

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

$$v_x(x, z) = U f(\theta) \quad \text{et} \quad \theta = \frac{z}{\sqrt{\nu x/U}}. \quad (38)$$

En remplaçant dans les équations 28 et 38, on obtient l'équation de Blasius :

$$f''(\theta) = -\frac{1}{2} f'(\theta) \int_0^\theta f(\xi) d\xi. \quad (39)$$

$f(\theta)$ décrit le profil de vitesse v_x au voisinage de la paroi du flotteur comme illustré sur la figure 9.

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

$$\begin{aligned}\tau_{xz} &= \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)_{z=0} = \eta U f'(0) \frac{\partial \theta}{\partial z} \\ \tau_{xz} &= \eta U f'(0) \sqrt{\frac{U}{\nu x}}.\end{aligned}\quad (40)$$

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

$$\tau_{xz} = \rho U^2 f'(0) \sqrt{\frac{\nu}{U x}}. \quad (41)$$

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

Force de friction sur la paroi du flotteur

$$F_D = \rho U^2 f'(0) \sqrt{\frac{\nu}{U}} \int_0^W dy \int_0^L \frac{dx}{\sqrt{x}} = 2\rho W U^2 f'(0) \sqrt{\frac{\nu L}{U}} = \beta U^{3/2}. \quad (42)$$

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

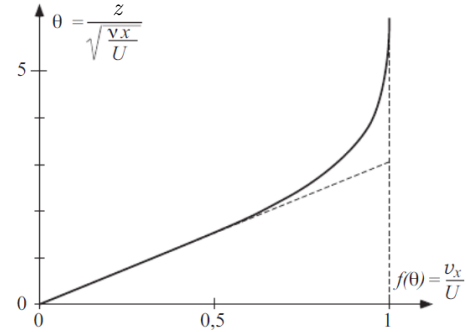


Fig. 8 – Variation de la composante de vitesse en fonction de θ .

3.1.2 La force de propulsion

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

$$F_M = \alpha L \Delta\gamma(c(r, t), t). \quad (43)$$

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

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

$$\Delta\gamma(t) = \chi(c_0) \times \xi(t) = \Delta\gamma_0(c_0) \times \xi(t) \quad (44)$$

Nous avons vu avec la thermodynamique de l'adsorption des molécules tensioactives qu'il est possible d'obtenir des relations entre la variation de la tension de surface et la concentration en tensioactifs. Nous rappelons l'isotherme de Langmuir :

$$\Delta\gamma(c_0) = RTT_\infty \ln 1 + K_L c_0 \quad (45)$$

Cette équation d'état caractérise la variation de la tension de surface lorsqu'un tensioactif est ajouté à l'interface entre deux fluides. Nous choisissons cet isotherme car il prend en compte la saturation de l'interface via la concentration surfacique maximale Γ_∞ . La concentration surfacique maximale est reliée à la concentration en volume et la concentration surfacique à travers l'équation 46 que nous rappelons aussi ci-dessous :

$$\Gamma(c) = \Gamma_\infty \frac{K_L c}{1 + K_L c}. \quad (46)$$

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

$$F_M = \alpha \Delta \gamma_0(c_0) e^{-\frac{t}{\tau_M}} = \alpha L R T \Gamma_{\max} \ln(1 + K_L c_0) e^{-\frac{t}{\tau_M}}. \quad (47)$$

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

$$m \frac{dv(t)}{dt} + \beta v(t)^{3/2} = \alpha L \Delta \gamma_0 e^{-\frac{t}{\tau_M}}. \quad (48)$$

3.2 Résolution de l'équation

3.2.1 Équation stationnaire

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

$$\beta v_0^{3/2} = \alpha L \Delta \gamma(c_0). \quad (49)$$

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

$$v_0(c_0) = \left(\frac{\alpha R T \Gamma_{\max}}{0.664 \rho l} \sqrt{\frac{L}{\nu}} \ln(1 + K_L c_0) \right)^{2/3}. \quad (50)$$

Les valeurs de la concentration surfacique maximale Γ_∞ sont tabulées dans la littérature pour de très nombreux tensioactifs et sont reportées dans le tableau 2 les valeurs présentées dans la littérature. En ce qui concerne K_L la constante d'équilibre d'adsorption des tensioactifs de l'isotherme de Langmuir est plus difficile à trouver dans la littérature. Néanmoins, nous avons trouvé la valeur de K_L pour trois tensioactifs de la famille des TAB reportés dans la littérature : $C_{14}\text{TAB}$, $C_{15}\text{TAB}$, $C_{16}\text{TAB}$ qui sont indiquées dans le tableau 2 déterminées pour un système à l'**équilibre**. Nous utiliserons K_L et α comme paramètres d'ajustement du modèle afin de le comparer aux expériences.

Tensio-actifs	Γ_∞ (mol · m ⁻²)	Tensioactifs	K_L (m ³ · mol ⁻¹)
HTAC, C ₁₆ TAC	3.4 · 10 ⁻⁶	C ₁₆ TAB	2.017
TTAB, C ₁₄ TAB	3.3 · 10 ⁻⁶	C ₁₅ TAB	1.5
DoTAB, C ₁₂ TAB	2.9 · 10 ⁻⁶	TTAB, C ₁₄ TAB	1.2
DeTAB, C ₁₀ TAB	2.8 · 10 ⁻⁶		

Table 1 – Valeurs tabulées dans la littérature pour la concentration surfacique maximale Γ_∞ . Ainsi que pour la constante d'adsorption de Langmuir K_L .

La comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle sont présentés sur la figure 10. En ajustant $\alpha = 0.15$ ainsi que K_L pour chaque tensioactif, nous obtenons un bon accord entre les courbes et les résultats expérimentaux. L'ajustement de K_L nous permet d'obtenir les valeurs indiquées sur le tableau 3 pour les quatre tensioactifs utilisés. Malheureusement, nous ne pouvons pas comparer pour les quatre tensio-actifs à la littérature existante car nous n'avons trouver que des valeurs pour le $C_{14}\text{TAB}$.

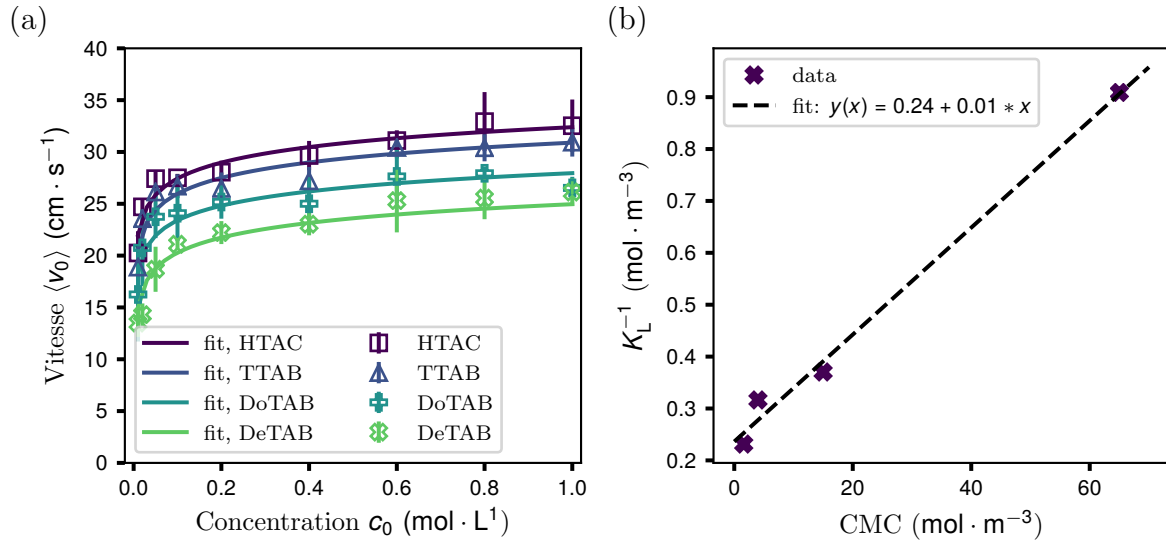


Fig. 9 – Comparaison entre les mesures de la vitesse initiale avec le modèle

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

Table 2 – Résultats des ajustements du coefficient d'adsorption de Langmuir K_L .

Nous remarquons qu'il y a un facteur 3 entre la valeur que nous obtenons et la littérature. Malgré cet écart, l'évolution de K_L avec la CMC semble cohérente. En effet pour une concentration donnée, plus la vitesse est grande plus K_L est grand. De la même manière, plus la CMC est petite plus K_L est grand (voir figure 10(b)). Ce graphique traduit l'évolution de l'efficacité des tensio-actifs en fonction de leur nature et de leur affinité avec l'interface. Plus la molécule étudiée présente une valeur élevée de K_L plus elle est efficace. C'est effectivement ce que nous observons, Le tensioactif HTAC qui est le plus efficace pour propulser les bateaux obtient la plus grande valeur de K_L . Et inversement, le DeTAB est le tensioactif qui présente les vitesses les plus faibles et obtient la valeur de K_L la plus faible.

La réponse linéaire entre $1/K_L$ et la CMC rappelle les tendances observées dans la littérature. Cependant Rosen a montré que l'efficacité d'un tensio-actif est dominée par la tête hydrophile du tensioactif, donc tous les C_nTAB devraient présenter la même efficacité. Ces résultats sont vrais si la chaîne hydrocarbonée était orientée parfaitement perpendiculairement à l'interface. Cependant, des études plus récentes montrent que les arrangements des tensio-actifs adsorbés sont plus compliqués que cela. La tête hydrophile Br^{-1} peut interagir avec les hydrocarbures ce qui induit des réarrangements de la géométrie de la monocouche de tensioactif à l'interface. Les auteurs montrent que cela joue un rôle significatif sur l'adsorption des tensioactifs. À ces effets, s'ajoutent des phénomènes d'interaction entre ions et contre ions qui peuvent avoir une influence sur l'adsorption. Les résultats montrent que l'efficacité du tensioactif est fortement corrélée à la longueur de la chaîne carbonée : elle augmente non-linéairement avec la longueur de la chaîne. C'est ce que nous observons sur la figure 10(b) où nous avons tracé K_L en fonction de la CMC sachant que la longueur de la CMC augmente avec le nombre de chaînes carbonées.

3.2.2 Résolution de l'équation temporelle

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

$$m \frac{dv(t)}{dt} + \beta v(t)^{3/2} = \alpha L \Delta \gamma_{0e} - \frac{t}{\tau_M}. \quad (51)$$

Cette équation est difficile à résoudre à la main à cause de la force de frottement qui est proportionnelle à $v^{3/2}$. Par conséquent, nous cherchons une solution numérique à l'aide de Python et la fonction `odeint` de la librairie `Scipy`. Pour résoudre cette équation, nous utilisons les paramètres tabulés dans la littérature pour Γ_{\max} et calculés pour K_L . Le paramètre géométrique α est conservé $\alpha = 0.15$. Pour comparer la solution numérique temporelle de la vitesse aux données expérimentales nous ajusteront le paramètre noté τ_M qui correspond au temps caractéristique de décroissance de l'exponentielle. Nous comparons les résultats numériques aux données expérimentales sur la figure 11. Il faut remarquer que le modèle capture assez bien les résultats expérimentaux aux faibles concentrations. Aux grandes concentrations, nous pouvons voir sur la figure 11 que ce n'est pas tout à fait le cas, notamment pour le HTAC et le TTAB qui présentent des paliers pendant la décroissance de la vitesse. Nous n'avons pas d'explication exactes pour ces paliers à l'heure actuelle, nous supposons que c'est un effet de la saturation de l'interface lorsque le réservoir du bateau est très concentré, car ces paliers ne sont pas présents aux concentrations plus faibles. L'ajustement des solutions de l'équation semble mieux marcher pour le DoTAB et le DeTAB. Par conséquent, nous en déduisons la variation de la tension de surface en fonction d'une exponentielle du temps semble une bonne hypothèse pour décrire son évolution au cours du temps.

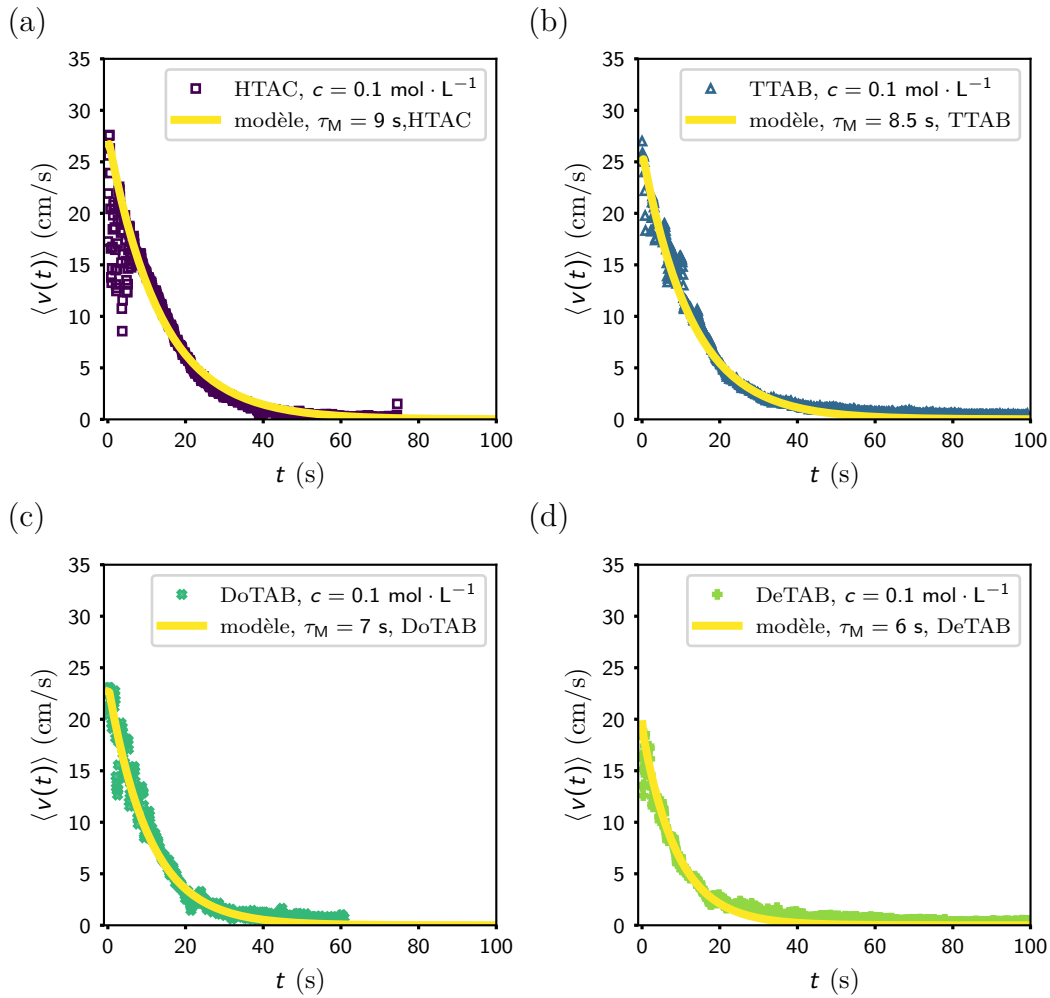


Fig. 10 – Comparaison entre les profils de vitesse expérimentaux et les solutions numériques de l'équation différentielle pour les quatre tensioactifs.

Sur la figure 12 nous avons reporté les valeurs de τ_M qui permettent d'ajuster au mieux les données expérimentales. Le temps caractéristique τ_M augmente avec la concentration c_0 initiale de la solution de tensio-actifs. Cela semble cohérent avec nos observations expérimentales puisque plus la solution est concentrée au départ, plus le bateau est capable de maintenir une différence de tension de surface

longtemps pour se propulser. De plus, nous pouvons voir que plus la CMC est petite, plus τ_M est grand, ce qui semble cohérent avec la discussion sur l'efficacité du tensioactif. Il faut remarquer que suivant le tensioactif la pente de croissance de τ_M en fonction de la concentration c change. En effet, la pente pour l'HTAC est de l'ordre de $a = 25.6$ tandis que pour le DeTAB $a = 6.4$.

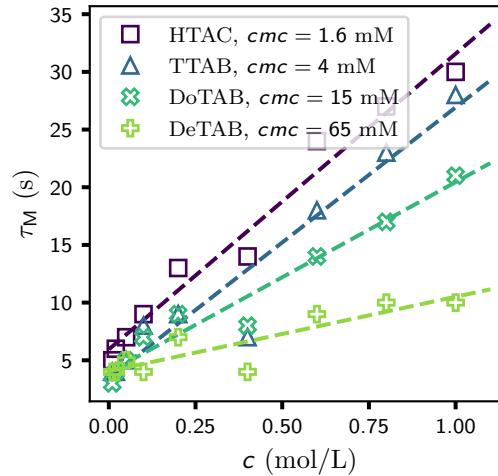


Fig. 11 – Mesure du temps caractéristique τ_M . Nous avons tracé les régressions linéaires pour chaque tensioactif en pointillés. HTAC : $y(x) = 5.9 + 25.6x$, TTAB : $y(x) = 3.5 + 23.4x$, DoTAB : $y(x) = 3.9 + 16.5x$, DeTAB : $y(x) = 4.0 + 6.4x$.

Ce que nous retenons :

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

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