

CHAPITRE 1

DESCRIPTION DES PHÉNOMÈNES MODÉLISÉS

1.1 Notions clés de ce travail

Dès les premières lignes de ce travail, nous avons fait référence à la notion de **film liquide mince**, mais quand un film est-il caractérisé de mince ? Un film est dit mince s'il peut être décrit par la *théorie de la lubrification* qui a été développée par Reynolds en 1888 [86, 118]. Selon celle-ci, un film déposé sur une paroi solide est qualifié de mince s'il satisfait deux conditions. Tout d'abord, son épaisseur doit être petite comparée à l'échelle de longueur caractéristique qui est parallèle à la paroi. La conséquence directe de cette hypothèse est que les variations spatiales longitudinales sont négligeables par rapport aux variations spatiales transversales. Ensuite, les forces d'inertie doivent être négligeables. Cette seconde condition implique dès lors que le nombre de Reynolds, qui est défini comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses, est faible.

La figure 1.1(a) montre le profil macroscopique d'une **ligne de contact**, également appelée **ligne triple**. Celle-ci est le lieu où se rejoignent trois interfaces : l'interface liquide-vapeur, l'interface solide-liquide et l'interface solide-gaz. La rencontre de ces interfaces est appelé **point de contact**.

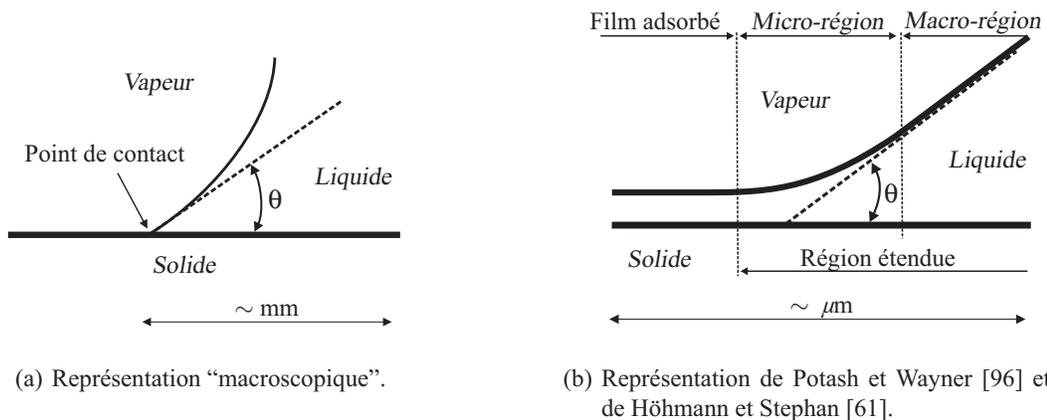


FIGURE 1.1 – Schématisation d'une ligne de contact. Celle-ci est le lieu où se rejoignent trois interfaces : liquide-vapeur, solide-liquide et solide-vapeur. θ est l'angle de contact, apparent.

Une grandeur importante dans ce travail est l'**angle de contact apparent** θ . Il correspond à l'angle de contact que nous observons à l'échelle macroscopique. Géométriquement, il est défini comme l'angle formé par l'interface solide-liquide et la tangente à la ligne de contact au point de contact. Dans certains cas, sa valeur peut

être déterminée grâce à la loi classique de Young-Dupré. Comme nous le montrons à la sous section 1.2.1.2 (équation (1.2)), cette loi n'est valable qu'à l'équilibre. Or, notre étude portant sur l'évaporation au voisinage des lignes de contact, celles-ci sont soumises à des flux de matière et de chaleur, et elles ne sont pas à l'équilibre. L'angle de contact ne peut dès lors être exprimé de la sorte, comme nous le décrivons brièvement ci-dessus et plus en détail dans le chapitre 4.

Présente dans de nombreuses applications, les lignes de contact soulèvent d'importantes interrogations, et elles font l'objet de nombreuses recherches [10, 42, 51, 65, 81, 95, 130]. Ces dernières se classent en deux groupes : les travaux sur la dynamique et les travaux sur le transfert de chaleur dans leur voisinage. Malheureusement, tous les modèles de lignes de contact sont confrontés à la même problématique : la singularité de propriétés hydrauliques et thermiques au niveau du point triple. Cette singularité résulte de l'annulation de l'épaisseur de la couche de liquide en ce point.

Étude de la dynamique de la ligne de contact

La principale difficulté de la modélisation des lignes de contact mobiles consiste à résoudre le problème de la singularité de la dissipation visqueuse au point de contact qui résulte de la divergence du gradient de vitesse. En effet, considérons la situation exposée à la figure 1.2. Assimilons la zone proche du point de contact à un

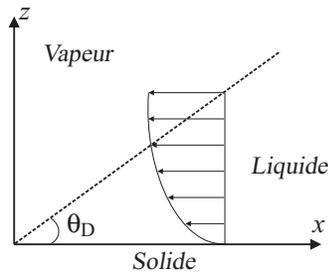


FIGURE 1.2 – Dynamique d'une ligne de contact : apparition d'une singularité au niveau du point de contact car le gradient de vitesse devient infini.

dièdre parfait d'angle constant θ_D , avec $\theta_D \ll 1$ [35]. Suite à cette dernière hypothèse, nous pouvons dès lors négliger les variations horizontales par rapport aux variations verticales. Supposons que le dièdre avance et que le profil de vitesse soit parabolique : vitesse nulle au niveau du substrat ($z = 0$) et vitesse égale à $1.5V$ à la surface ($z = \theta_D x$). Le gradient de vitesse est dès lors proportionnel à $V/(\theta_D x)$. L'énergie dissipée par les phénomènes visqueux ($T\dot{S}$) est ensuite obtenue en intégrant le carré de ce dernier dans tout le volume du coin. De manière exacte, nous obtenons [35] :

$$T\dot{S} = \frac{3\eta V^2}{\theta_D} \int_0^\infty \frac{dx}{x}. \quad (1.1)$$

Nous constatons donc que celle-ci diverge aux deux extrémités. Cette singularité n'est pas physique. Afin de lever ce paradoxe mathématique, des solutions ont été envisagées. Parmi celles-ci, citons l'introduction d'une longueur de glissement dans la condition de Navier tel que décrit dans le modèle de Dussan [79], ou le développement d'une théorie de type van der Waals [95].

L'étude du transfert thermique

Nous n'exposons pas la physique des différents modèles cités dans ce paragraphe étant donné qu'ils sont au cœur de cette thèse, et qu'ils sont détaillés par la suite. Pionnier dans l'étude du transfert thermique au voisinage des lignes de contact, Wayner a réalisé de nombreux travaux fondamentaux tant théoriques que fondamentaux [124]. Après avoir mis en évidence avec Coccio la singularité du flux de chaleur et sa relation avec l'angle de contact [125], Wayner réalise avec Potash, un modèle traitant de l'évaporation d'un film mince stationnaire [96]. Dans celui-ci, la zone d'accrochage du ménisque est subdivisée en deux parties distinctes (schématisé à la figure 1.1(b)) : une première région formée par un **film adsorbé** ou **film précurseur** qui se trouve à l'équilibre thermodynamique, et une seconde zone, appelée *région étendue*, où divers mécanismes provoquent l'évaporation du film. Nous soulignons que cette représentation n'est valable que pour des situations de mouillage total (voir la sous section 1.2.1.2) et à l'équilibre. Dans ce travail, nous utilisons la représentation similaire à celle de Potash et Wayner : la représentation présentée par Höhmann et Stephan [61]. Celle-ci est également illustrée à la figure 1.1(b). Dans cette description, la région étendue est composée d'une **micro-région** et d'une **macro-région**, régions qui sont le siège, comme montré au chapitre 4, de phénomènes bien spécifiques. Variant rapidement aux échelles microscopiques, la pente locale du film tend vers une valeur constante qui correspond à l'angle de contact apparent dont la valeur dépend a priori de l'ensemble des mécanismes microscopiques étudiés dans ce travail.

Les lignes de contact sont présentes dans d'innombrables situations d'écoulements industriels et naturels. Nous pouvons notamment citer les phénomènes où interviennent les processus d'ébullition ou d'évaporation de gouttelettes sessiles, comme illustré à la figure 1.3(a) [11,32,38,55,56]. Le graphique représente une goutte et une bulle, toutes les deux déposées sur une paroi solide. En effectuant un agrandissement au niveau de la zone d'accrochage de l'interface liquide-vapeur sur le solide, nous retrouvons la disposition d'une ligne de contact telle que présentée à la figure 1.1. L'étude du processus d'évaporation présente un intérêt économique. Un problème qui intéresse particulièrement les industriels est d'optimiser le dimensionnement des caloducs. Cet objectif ne peut être atteint que par une connaissance des phénomènes thermiques et hydrauliques qui se déroulent au sein des caloducs. L'étude et la compréhension de ces mécanismes sont donc primordiales. Les

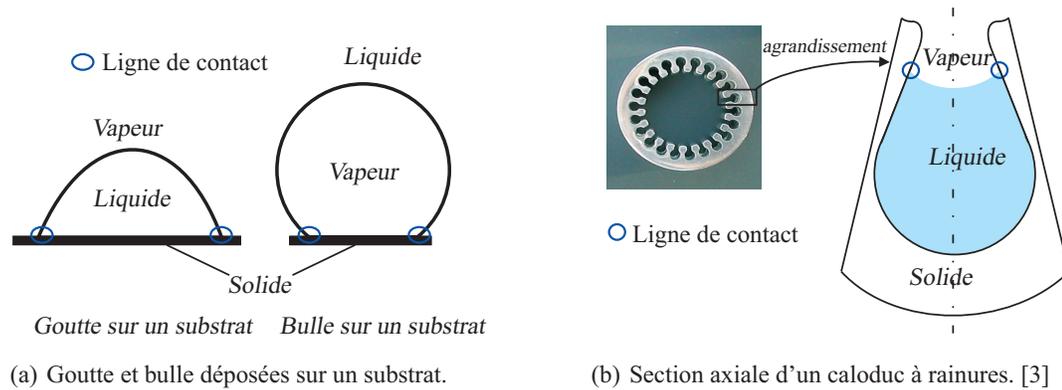


FIGURE 1.3 – Les lignes de contact sont présentes dans les phénomènes où interviennent les processus d'ébullition ou d'évaporation.

effets thermiques sont détaillés dans la seconde partie de ce manuscrit. Dans cette dernière partie, nous intégrons notre analyse microscopique à l'étude du transfert thermique qui se déroule au niveau de l'évaporateur d'un caloduc à rainures. La section d'un caloduc à rainures est représentée à la figure 1.3(b). Nous y avons également illustré une rainure qui contient le liquide et ce, du côté de l'évaporateur. Ce type d'échangeurs de chaleur étant très utilisé actuellement grâce à ses avantages que nous présentons dans la seconde partie, ils suscitent de nombreuses recherches fondamentales à la fois théoriques et expérimentales. L'étude réalisée par Peter Stephan, étude faisant référence dans le domaine, a en effet montré que, suite aux effets microscopiques, la majeure partie de l'évaporation se produit au voisinage de la ligne de contact qui est localisée dans les rainures [117].

1.2 Phénomènes physiques étudiés

1.2.1 La capillarité

La capillarité est le mécanisme physico-chimique d'origine moléculaire qui est entre autres responsable de la forme sphérique des gouttelettes de liquides en l'absence de gravité. Elle agit à l'interface entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et un gaz. Les premiers travaux concernant la capillarité sont apparus au début du XIX^e siècle avec deux scientifiques : Pierre Simon de Laplace¹ et Thomas Young².

¹Laplace (1749-1827) est un scientifique français des plus influents de son temps. À la fois mathématicien, astronome et physicien, il a fait partie de presque toutes les Académies d'Europe. Le nom de Laplace reste attaché à différentes disciplines : les probabilités, la mécanique céleste, la thermodynamique ou l'électromagnétisme. [8]

²Souvent comparé au "Mozart des sciences", le britannique Thomas Young (1773-1829) est à la base de nombreuses découvertes. Son excellence dans des domaines aussi divers que la physique, la médecine ou l'égyptologie fait qu'il est considéré comme un polymathe. Young est notamment connu pour ses travaux en optique (phénomènes d'interférence notamment la célèbre expérience de la double fente), en mécanique des milieux continus (module de Young), en médecine (explication de la vision colorée), en physique (théorie de la capillarité) ou encore en égyptologie (suite à sa traduction du texte de la pierre de Rosette en 1814, soit 8 ans avant

Dans les prochaines sous-sous-sections, nous définissons divers concepts liés à la capillarité, tels que la tension de surface, le mouillage, la pression capillaire ou encore le paramètre d'étalement.

1.2.1.1 Tension superficielle

Au cœur d'un liquide au repos, phase condensée, les molécules sont soumises à des forces cohésives qui s'équilibrent entre elles, donnant une résultante des forces nulle. Par contre, dans le cas où le liquide est limité par une interface, comme représenté à la figure 1.4, une partie de ces interactions n'est plus présente. Cela

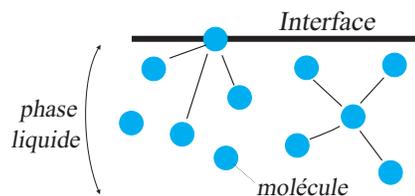


FIGURE 1.4 – Énergie d'interactions entre les molécules dans une phase liquide et celles de l'interface.

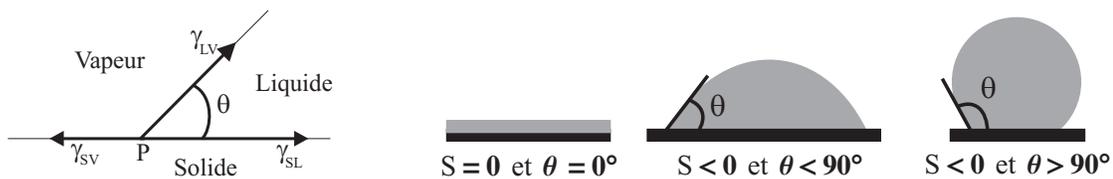
engendre, d'une part, une résultante des forces non nulle sur les molécules de l'interface qui est dirigée vers l'intérieur du liquide, et, d'autre part, une augmentation de l'énergie du système. Ce surplus d'énergie entre l'énergie d'interaction des molécules à l'interface et celle des molécules dans le liquide est appelé énergie de surface ou **tension superficielle**. Nous la symbolisons dans ce travail par γ . La tension superficielle est définie comme la force par unité de longueur exercée par une interface. C'est une propriété intensive, qui représente une valeur caractéristique pour chaque liquide. Lorsque l'interface est isotherme, elle a la même valeur en tout point de l'interface, et elle s'exprime, dans le système SI, en Nm^{-1} .

En plus d'être propre à chaque liquide, la tension superficielle dépend de la température et, dans le cas de mélanges, de la concentration. Ces variations peuvent être à la base de mouvements de convection, qui sont également susceptibles d'entraîner des instabilités. On parle d'effet Marangoni thermique (ou de thermocapillarité) lorsqu'elles sont provoquées par un gradient de température, et d'effet Marangoni *solutal* si elles sont dues à la formation d'un gradient de concentration. Dans ce travail, seul l'effet Marangoni thermique sera étudié, nous y reviendrons à la sous section 1.2.2.

1.2.1.2 Loi de Young-Dupré et mouillage

La figure 1.5(a) montre les trois tensions superficielles associées à une ligne de contact : γ_{sl} , γ_{sv} et γ_{lv} , qui sont respectivement les tensions superficielles aux interfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur. Par la suite, nous allégerons l'écriture en représentant la tension superficielle à l'interface liquide-vapeur par γ .

Jean-François Champollion). [8]



(a) Définition des tensions superficielles. (b) Définition des trois types de mouillage. Un liquide est dit totalement mouillant (schéma de gauche), partiellement mouillant (schéma du milieu) ou non mouillant (schéma de droite).

FIGURE 1.5 – Le mouillage se caractérise par le paramètre d'étalement S , et l'angle de contact θ .

Considérant une paroi solide plane, la ligne de contact est à l'équilibre mécanique si la somme des forces s'exerçant au point où se rencontrent les trois phases (point P) s'annule. Mathématiquement, cette propriété est reliée par la loi de Young-Dupré, qui l'énonça en 1856 :

$$\gamma_{sl} + \gamma \cos(\theta) = \gamma_{sv} , \quad (1.2)$$

avec θ l'angle qui correspond à l'angle de contact apparent défini à la figure 1.1. Dans la direction normale à la surface, la somme des forces des tensions superficielles n'est pas nulle. Le solide se déforme en exerçant une force de rappel élastique. Néanmoins, cette force est négligeable pour les composés courants. Elle est donc négligée dans la suite de ce travail.

Le mouillage, étant donné sa complexité, représente une discipline à part entière de la physique. Il consiste à étudier l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide ou liquide. Ce phénomène touche un grand nombre de domaines, allant des sciences de la vie à l'ingénierie [35]. Le mécanisme de mouillage dépend des propriétés du liquide, du solide ainsi que de la vapeur. De par la complexité du phénomène, on définit généralement trois états de mouillage, qui sont caractérisés par un paramètre d'étalement S et par un angle de contact θ , comme illustré à la figure 1.5(b). Le **paramètre d'étalement** est défini comme la différence entre l'énergie du substrat sec et celle du substrat mouillé (c'est-à-dire recouvert d'un film de liquide), à savoir

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma) = \gamma(\cos(\theta) - 1) . \quad (1.3)$$

Si S est nul, le liquide s'étale complètement pour diminuer l'énergie superficielle, et le mouillage est dit total. L'angle de contact est donc nul. Dans le cas contraire, si S est négatif, deux situations sont à distinguer : lorsque $\theta < 90^\circ$, on dit que le liquide mouille partiellement la surface ou qu'il est hydrophile, tandis que lorsque $\theta > 90^\circ$, il est dit non mouillant ou hydrophobe.

1.2.1.3 Loi de Laplace

Lorsque l'interface entre deux milieux est courbée, il se produit une surpression du côté concave de l'interface à cause de la tension de surface. Cette discontinuité de la pression de part et d'autre de l'interface, également appelée **pression capillaire**, notée p_σ dans ce travail, est évaluée par la loi de Laplace. Mathématiquement, cette loi s'écrit

$$\Delta p = p_\sigma = p_2 - p_1 = -2\gamma\mathcal{K} \implies p_2 = p_1 - 2\gamma\mathcal{K}, \quad (1.4)$$

avec \mathcal{K} la courbure moyenne de l'interface (comptée positivement ici) et où p_1 est la pression du côté convexe et p_2 la pression du côté concave, comme schématisé à la figure 1.6.

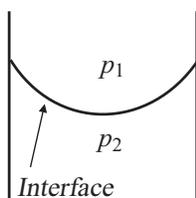


FIGURE 1.6 – Schéma de deux milieux séparés par une interface courbe avec p_1 la pression du côté convexe et p_2 la pression du côté concave. Suite à la courbure de l'interface, il s'y produit une différence de pression dont l'expression est donnée par la loi de Laplace.

1.2.1.4 Longueur capillaire

Sur terre, la tension de surface et la gravité influencent toutes deux la forme des interfaces. Néanmoins, ces deux forces n'agissent pas aux mêmes échelles. La longueur capillaire ℓ_c est la taille caractéristique pour laquelle les forces capillaires sont du même ordre de grandeur que les forces gravitationnelles. Elle est exprimée en comparant la pression de Laplace à la pression hydrostatique : $\ell_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$ [35]. À des échelles de grandeur très inférieures à ℓ_c , la gravité n'est plus dominante, et les effets capillaires deviennent significatifs. Dès lors, le liquide se trouve dans une situation similaire à la microgravité. Dans ce cas, les gouttes adoptent une forme sphérique en l'absence d'autres forces (intermoléculaires, électriques, ...). Dans le cas contraire, pour des échelles de grandeur supérieures à ℓ_c , la gravité provoque une déformation de la forme des gouttes. Par exemple, sur un substrat solide, celles-ci s'étalent et deviennent des flaques. À titre d'exemple, avec une tension superficielle de 58 mN/m à 100°C, l'eau a une longueur capillaire de 2.43 mm.

1.2.1.5 La capillarité au cœur de nombreuses observations quotidiennes

Bien que pouvant nous sembler fort abstraite à ce stade, la capillarité est un phénomène auquel nous sommes quotidiennement confrontés. Nous avons déjà fait remarquer qu'elle est à l'origine de la forme sphérique des petites gouttes (voir figure 1.7(a)), mais son action ne s'arrête pas là. Elle est notamment à l'origine (au moins en partie) des observations suivantes :

- le jet d'eau cylindrique qui coule du robinet et qui se fragmente en gouttelettes comme l'observa le physicien belge Joseph Plateau³ (voir figure 1.7(b)),
- les insectes qui se déplacent en "marchant" sur la surface de l'eau, comme illustré à la figure 1.7(c),
- l'absorption, d'une part, d'un liquide par une serviette éponge et, d'autre part, du café par un morceau de sucre
- la montée de la sève dans les plantes.



(a) Forme sphérique de la goutte. [4]



(b) Lorsque l'on ouvre le robinet, le jet d'eau cylindrique se fragmente en gouttelettes. [7]



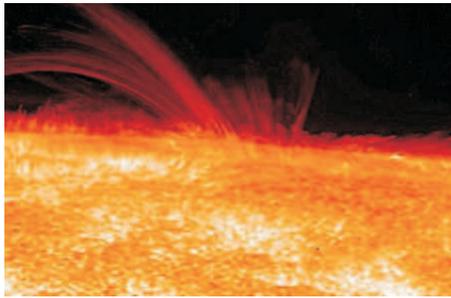
(c) L'insecte aquatique *Gerris remigis*, dit patineur, mesure 1cm de longueur. Il se déplace à grande vitesse sur l'eau grâce à la cire sécrétée sur ses pattes et à leur structure hiérarchisée. [26]

FIGURE 1.7 – Différents exemples quotidiens dans lesquels la capillarité joue un rôle important.

³Joseph Antoine Ferdinand Plateau (1801-1883) est un physicien et mathématicien belge. En 1829, Il sort docteur en physique et mathématique de l'Université de Liège. En 1835, il est nommé professeur de physique expérimentale à l'Université de Gand. Mondialement célèbre pour ses recherches sur la persistance rétinienne, il invente le phénakistiscope en 1832 et en tire des règles qui serviront de base à l'invention du cinéma. Il est également connu pour son étude des phénomènes capillaires et en particulier ses observations sur les films de savon. [8]

1.2.2 La thermoconvection

La convection est un mode de transport d'énergie dans lequel la chaleur est entraînée par le mouvement d'un fluide. On distingue deux types de convection : la convection naturelle qui est occasionnée par la poussée d'Archimède, et la convection forcée qui est due à une force extérieure. La convection intervient dans de nombreux phénomènes naturels. À titre illustratif, nous pouvons citer la circulation océanique ; les mouvements convectifs à la surface du soleil qui résultent de l'interaction entre les gaz ionisés et le champ magnétique (voir figure 1.8(a)) ; les masses d'air dans l'atmosphère chauffées par le soleil (voir figure 1.8(b)). Ces différents exemples montrent la convection à grande échelle.



(a) Les cellules de convection à la surface du Soleil.



(b) Présence de la convection dans l'atmosphère.

FIGURE 1.8 – Exemples de mouvements de convection à grande échelle.

Néanmoins depuis un siècle, de nombreuses recherches sont effectuées sur les cellules de convection thermique dans les films liquides de faible épaisseur. L'étude de celles-ci, appelée problème de Bénard, en l'honneur de Henri Bénard⁴ qui les observe pour la première fois en 1900, est à la base de nombreuses découvertes scientifiques. L'expérience de Bénard, que nous allons décrire brièvement ci-dessous, ainsi que l'origine de ces cellules de convection, sont soigneusement exposées par Berg, Acrivos et Boudart dans leur article de 1965 [20] auquel nous renvoyons le lecteur désireux d'approfondir le sujet.

L'expérience de Bénard est schématisée à la figure 1.9. Bénard étudie une couche de fluide visqueux incompressible de quelques millimètres d'épaisseur chauffée. La surface inférieure de cette nappe de liquide repose sur une plaque horizontale, elle-même déposée sur un mur métallique épais à faces parallèles et traversé par un flux de chaleur uniforme. La surface supérieure du fluide est libre et à une température maintenue constante.

⁴Henri Bénard (1874-1939) est un physicien français. Il est à l'origine de l'observation des cellules de Bénard.

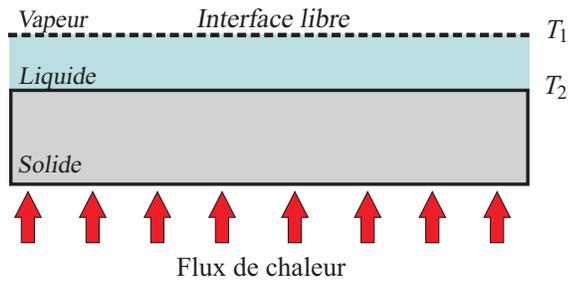
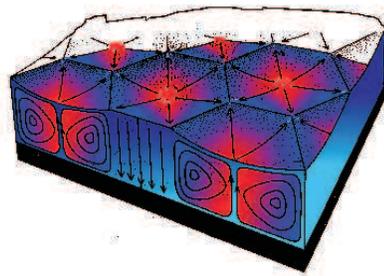


FIGURE 1.9 – Schématisation de l’expérience de Bénard. Il considère une couche de fluide visqueux incompressible de 1 mm d’épaisseur, sur une plaque horizontale de grandes dimensions devant l’épaisseur du fluide, elle-même déposée sur un mur métallique à faces parallèles et traversé par un flux de chaleur uniforme.

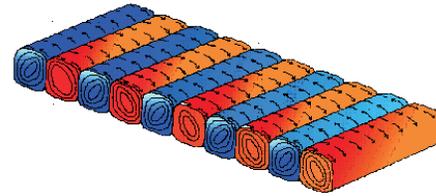
En fonction du flux de chaleur imposé et de la viscosité du liquide, Bénard distingue trois types de régimes d’écoulement [23] :

1. le régime des *tourbillons en bandes* qui est stable pour des faibles flux de chaleur. Ce régime qui a été étudié par la suite par Rayleigh et par Dauzère.
2. le régime des *tourbillons cellulaires* ou des *cellules de Bénard* qui est stable pour des flux de chaleur moyens et des liquides de viscosité moyenne. Dans ce régime, la nappe de fluide est divisée en prismes polygonaux. Les mouvements tourbillonnaires tendent vers un état où les centres des ascensions sont parfaitement localisés et identiques. La distribution de ces mouvements réalise alors une structure cellulaire parfaitement régulière, formée de prismes verticaux à base hexagonale, comme illustré à la figure 1.10(a). Ce régime, qui a fait l’objet du mémoire de thèse de Bénard, intitulé “*Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide*”, est encore largement étudié. La figure 1.10(c) illustre des cellules de Bénard qui ont été observées dans une couche d’huile de silicone de 1 mm d’épaisseur.
3. le régime des *tourbillons-chenilles* qui est le plus instable. Il n’est observable que pendant quelques secondes et uniquement pour des grands flux de chaleur et pour des liquides de faible viscosité.

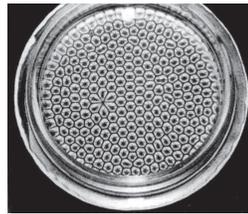
Reproduisant la même expérience, mais en plaçant une plaque rigide au-dessus du fluide, des structures convectives formées de rouleaux cylindriques sont mises en évidence, comme illustrées à la figure 1.10(b). Des cellules formées de prismes verticaux à base hexagonale peuvent également être générées entre deux plaques rigides pour autant que le fluide soit non Boussinesquien. Un fluide est dit non Boussinesquien lorsque l’une de ses propriétés thermophysiques varie significativement avec la température. Dans le problème traité ici, nous considérons des variations de la masse volumique et de la tension superficielle. En outre nous supposons, comme c’est le cas pour la plupart des fluides, que celles-ci décroissent avec la température.



(a) Surface supérieure libre.



(b) Surface supérieure en contact avec une plaque rigide.



(c) Instabilités thermoconvectives observées dans une couche d'huile de silicone de 1 mm d'épaisseur. [72]

FIGURE 1.10 – Cellules polygonales générées par la convection. Selon que la surface supérieure est libre ou pas, les motifs de convection sont formés de prismes verticaux à base hexagonale (figure (a)) ou de rouleaux cylindriques (figure (b)).

La conclusion de ces observations est que, lorsqu'un film liquide est déposé sur une paroi chauffée, un mouvement de convection peut apparaître et ce, que l'interface soit déformable ou non. Le liquide chaud monte jusqu'à la surface supérieure, s'écoule le long de celle-ci, ensuite se refroidit et redescend le long des bords, jusqu'à la plaque inférieure où il est réchauffé, et le cycle recommence. Ces cellules convectives sont soit formées de prismes verticaux à base hexagonale soit de rouleaux cylindriques.

1.2.2.1 Interprétation du phénomène thermoconvectif

En 1916, John William Strutt, mieux connu sous son titre de **Lord Rayleigh**⁵, a donné une première interprétation physique des résultats de Bénard [99]. Selon Rayleigh, le mouvement thermoconvectif est la conséquence de la *poussée d'Archimède*. Nous savons aujourd'hui que cette théorie ne s'applique pas à l'expérience de Bénard, comme nous l'expliquons ci-dessous. Néanmoins l'analyse de Rayleigh n'est pas à négliger, car elle fut le point de départ de la plupart des théories modernes de la convection.

⁵Mathématicien et physicien anglais, Lord John William Strutt Rayleigh (1842-1919) est principalement connu pour ses travaux dans le domaine des phénomènes ondulatoires. En 1904, il a reçu le prix Nobel de Physique pour avoir découvert, avec le chimiste anglais Sir William Ramsay, l'argon. [8]

Ce problème, appelé problème de Rayleigh-Bénard, concerne la stabilité et le mouvement d'un fluide, visqueux et incompressible, confiné entre deux plaques horizontales qui sont maintenues à des températures uniformes distinctes, le tout étant soumis à l'action du champ de gravitation, tel qu'illustré à la figure 1.11. Les deux parois solides sont supposées être de grandes dimensions devant l'épaisseur du fluide. Les interfaces



FIGURE 1.11 – Schématisation de l'expérience de Rayleigh-Bénard. Les interfaces liquide-solide supérieure et inférieure sont respectivement à la température T_1 et T_2 .

liquide-solide supérieure et inférieure sont respectivement à la température T_1 et T_2 . Nous allons brièvement exposer les conclusions auxquelles Rayleigh est arrivé. Si la différence entre les températures de part et d'autre du film liquide, est telle que $T_1 > T_2$ alors, la gravité stabilise le système et la distribution de température dans le film est linéaire. Dans la situation étudiée par Bénard par contre, T_2 est supérieure à T_1 . Dans ce cas, la poussée d'Archimède est déstabilisante. Rayleigh observe que si la différence de température ΔT , avec $\Delta T = T_2 - T_1$, dépasse un seuil critique, les phénomènes stabilisants, que sont la force de traînée et les mécanismes de diffusion thermique, ne sont pas suffisamment importants pour contrebalancer la poussée d'Archimède. Des cellules de convection apparaissent dans le fluide. Le paramètre adimensionnel qui permet de quantifier l'apparition d'un régime instable est le nombre de Rayleigh. La transition entre le régime conductif et convectif du transfert de chaleur est déterminée par un nombre adimensionnel, dit *nombre de Rayleigh* (Ra). Celui-ci est défini comme le produit du nombre de Grashof (Gr), qui compare la force d'Archimède à la viscosité du fluide, et du nombre de Prandtl (Pr), qui caractérise l'importance relative des effets thermiques et visqueux :

$$Ra = \underbrace{\frac{g\bar{\alpha}d^3\Delta T}{\nu^2}}_{Gr} \underbrace{\frac{\nu}{\kappa}}_{Pr} = \frac{g\bar{\alpha}d^3\Delta T}{\kappa\nu}, \quad (1.5)$$

où κ représente la diffusivité thermique, $\bar{\alpha}$ le coefficient d'expansion thermique, ν la viscosité cinématique, d l'épaisseur de la couche de liquide et g la gravité. Lorsque ce nombre est supérieur à une valeur critique (Ra_c), un mouvement convectif apparaît, et une structure spatiale périodique est observée.

Des cellules convectives ayant été mises en évidence lors d'expériences en microgravité, cette explication n'est donc pas toujours suffisante pour les décrire. De nombreuses études et expériences ont démontré que les instabilités de Bénard sont également liées à un autre mécanisme : la variation de la tension superficielle avec la température [22, 93]. Ce phénomène est appelé *effet Marangoni*, en référence à Matteo Marangoni⁶.

⁶Carlo Giuseppe Matteo Marangoni (1840-1925) est un physicien italien. Il étudie la convection avec surface libre et donc l'effet de la variation de la tension interfaciale avec la température [8].

Historiquement, Marangoni ne fut pas le premier à observer ce phénomène. En effet, précédant de quelques décennies ses travaux, d'autres observations de la thermocapillarité avaient été réalisées par Varley en 1836, Weber en 1855, Tomlinson en 1864 ou encore Thomson en 1885 [20].

Nous soulignons qu'en présence d'un agent tensioactif, les mouvements hydrodynamiques dus à une variation de la tension de surface sont plus complexes. En effet, supposons un film liquide dans lequel se trouve un agent tensioactif, et considérons, comme illustré à la figure 1.12, que pour une raison quelconque l'interface est étirée non uniformément. La quantité de tensioactifs étant moindre là où l'épaisseur du film est plus petite,

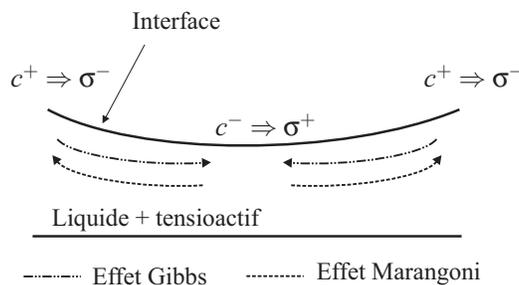


FIGURE 1.12 – Effet Gibbs-Marangoni. En présence d'un agent tensioactif dans un film liquide, le mouvement des molécules de liquide résulte de l'opposition de deux effets : l'effet Gibbs et l'effet Marangoni. c désigne la concentration en tensioactif et σ la tension de surface.

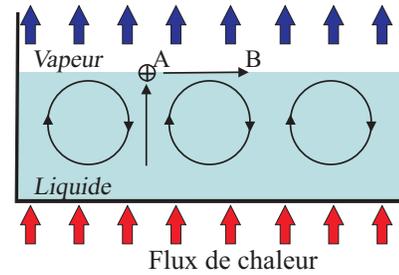
la concentration en tensioactif varie donc le long de l'interface. Or, comme la tension de surface diminue lorsque la concentration en tensioactif augmente, un gradient de tension de surface est par conséquent induit à l'interface, gradient qui génère à son tour des forces interfaciales. Suite à ces dernières, les molécules tensioactives migrent alors des zones fortement concentrées (c^+) vers les zones faiblement concentrées (c^-), entraînant avec elles des molécules du liquide. Ce phénomène est connu sous le nom d'*effet Gibbs*. Comme la figure 1.12 le montre, celles-ci sont par conséquent dirigées des zones de plus faible tension de surface (σ^-) vers les zones de plus forte tension de surface (σ^+). Outre ce mécanisme, de la variation de la tension de surface résulte un second mouvement qui est induit par l'effet Marangoni. Celui-ci allant des zones de plus forte tension de surface vers les zones de plus faible tension de surface, il s'oppose dès lors au précédent. Ces deux mécanismes sont souvent combinés sous l'appellation *effet Gibbs-Marangoni*.

1.2.2.2 L'effet Marangoni : description du phénomène

Le mécanisme physique à la base de l'effet Marangoni est illustré à la figure 1.13(b). Celle-ci représente une couche de liquide chauffée par le bas, qui est en contact avec une phase gazeuse. Supposons qu'une petite perturbation élève la température au point A par rapport à celle au point B. Il s'ensuit un gradient de tension de surface, qui se traduit par un mouvement du fluide de A vers B. Suite au principe de conservation de la masse, le fluide situé près de la plaque chauffée est alors animé d'un mouvement vertical. Mais, comme ce



(a) Macroconvection de Marangoni : larmes de vin. [36]



(b) Microconvection de Marangoni : principe du mécanisme.

FIGURE 1.13 – En fonction de son origine, l'écoulement de Marangoni peut être de type macroconvectif (figure (a)) ou microconvectif (schéma (b)). Dans le premier cas, le gradient de tension interfacial apparaît suite à une asymétrie géométrique du système, de la distribution de chaleur ou de la répartition de la masse. Dans le second cas, il est induit par une perturbation aléatoire.

fluide est plus chaud, il accentue davantage le gradient thermique entre les points A et B, perpétuant ainsi la circulation du fluide, et créant un mouvement convectif. Lorsque l'effet Marangoni est dû à une perturbation aléatoire, celle-ci ne s'amplifie que si l'état de repos est instable. Dans ce cas, l'écoulement est dit de type *microconvectif*. Dans le cas où le gradient de tension interfaciale résulte d'une asymétrie géométrique du système, d'une asymétrie de distribution de chaleur dans le système ou d'une asymétrie dans la répartition de la masse à l'interface, l'écoulement de Marangoni est dit de type *macroconvectif*. L'exemple le plus classique est la circulation de la cire de bougie au voisinage de la flamme, suite à la présence du gradient de température créé par la mèche. Les larmes de vin qui s'écoulent sur les parois d'un verre comme illustré sur la figure 1.13(a) sont un second exemple. Ce phénomène, découvert par le physicien James Thomson (1822-1892), apparaît lorsqu'à la suite d'une agitation d'un verre partiellement rempli de vin, il se forme un film mince de liquide sur les parois. L'évaporation de l'alcool contenu dans ce dernier fait augmenter sa tension superficielle et provoque l'ascension du fluide, qui s'accumule pour constituer des gouttes qui retombent en forme de larmes suite à l'action de la gravité.

1.2.2.3 Instabilités interfaciales dues à la thermocapillarité

Depuis le milieu du XX^e siècle, de nombreuses études ont été menées sur la stabilité des écoulements convectifs d'origine thermocapillaire. Une publication clé sur ce sujet est celle écrite par Pearson en 1958 [93]. Dans ce dernier, Pearson étudie le transfert de chaleur dans une couche de liquide infinie, homogène, d'épaisseur constante, bornée supérieurement par un gaz et inférieurement par une paroi chauffée. Il suppose que l'interface est plane et indéformable, et il néglige la gravité.

La phase liquide est modélisée grâce aux équations classiques de la mécanique des fluides, tandis que la phase gazeuse est incluse dans le modèle à travers une condition aux limites à l'interface liquide-gaz, dans laquelle intervient un coefficient de transfert constant, le *nombre de Biot*. Symbolisé généralement par Bi , ce nombre compare la résistance thermique de conduction à l'intérieur d'un corps et la résistance thermique de convection à la surface de ce corps. Il est défini comme

$$Bi = \frac{hL}{\lambda}, \quad (1.6)$$

avec h le coefficient de transfert de chaleur, L la longueur caractéristique et λ la conductivité thermique du corps. L'effet du gradient de tension de surface apparaît à travers la condition de conservation de la quantité de mouvement à l'interface, et est caractérisé par un nombre adimensionnel, dit *nombre de Marangoni* (Ma). Celui-ci est défini par le rapport entre le gradient de la tension superficielle et les effets dissipatifs (viscosité et diffusion thermique), à savoir

$$Ma = \frac{\partial\sigma/\partial T L\Delta T}{\kappa\mu}, \quad (1.7)$$

où $\partial\sigma/\partial T$ représente la dépendance de la tension de surface à la température, κ la diffusivité thermique du liquide, μ la viscosité dynamique du liquide, ΔT et L respectivement une différence de température caractéristique et une longueur caractéristique.

Dans le domaine de la physique non-linéaire et de la thermodynamique de non-équilibre, les analyses de stabilité sont courantes. Elles consistent à perturber un état de référence d'un système physique, et à étudier l'évolution temporelle des perturbations. Soit celles-ci s'atténuent dans le temps, et le système est dit stable, soit elles s'amplifient, et le système est alors instable. Sur base d'une telle étude, Pearson détermine l'existence d'un seuil critique, qu'il quantifie par un nombre de Marangoni critique, à partir duquel la couche de liquide devient instable en raison du mouvement convectif de Marangoni qui apparaît spontanément.

En 1964, Scriven et Sternling étendent l'étude de Pearson en considérant une interface liquide-gaz déformable [109]. Contrairement à la situation traitée par Pearson, ils concluent que la couche de liquide est toujours instable et qu'il n'existe pas de nombre de Marangoni critique.

Dans le cas d'une interface déformable, deux phénomènes peuvent être à l'origine d'un gradient interfacial de température, et donc de la thermocapillarité : une modification de la distribution de température dans le film et/ou une modulation de la forme de l'interface. Dans le premier cas, l'instabilité est dite *instabilité de Bénard-Marangoni*. Elle se manifeste par des cellules de convection dont la taille caractéristique est com-

parable à l'épaisseur de la couche liquide. Dans le second cas, on parle d'*instabilité de Marangoni à large échelle*. Le mécanisme est illustré à la figure 1.14. Celle-ci représente un film mince déposé sur une paroi ho-

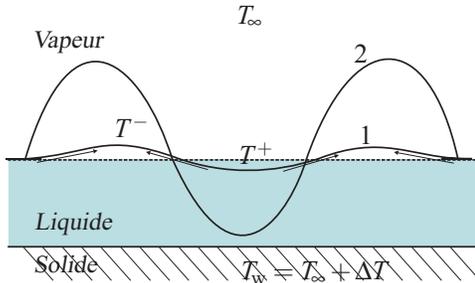


FIGURE 1.14 – Lorsque l'interface liquide-vapeur est déformable, suite au gradient de la température interfacial, une instabilité de Marangoni à large échelle peut se développer, et provoquer la rupture de la couche de liquide.

izontale à la température T_w qui est mis en contact avec une phase gazeuse à la température ambiante T_∞ , avec $T_w > T_\infty$. Si une déformation infinitésimale modifie légèrement l'épaisseur du film (interface liquide-vapeur 1 sur la figure), comme la température du film dans les zones concaves est plus élevée que celle dans les zones convexes, il apparaît un gradient de tension de surface le long de l'interface. Cette variation de la tension de surface induit un mouvement du fluide des points chauds vers les points froids, ce qui mène à une accentuation des déformations locales de l'interface (interface liquide-vapeur 2 sur la figure). Le phénomène peut alors s'amplifier davantage, et être responsable de la rupture du film, comme prédit par Scriven et Sternling [109].

Cette instabilité de Marangoni à large échelle a été mise en évidence expérimentalement par VanHook *et al.* [121]. Ils ont conclu que celles-ci se développent dans le film liquide lorsque la différence de température entre le solide et la vapeur dépasse un seuil critique (le rôle stabilisant de la gravité a été considéré par Goussis et Kelly [53]). Supplantant les instabilités de Bénard pour les films assez minces, ces instabilités accentuent les déformations locales à l'interface, et peuvent provoquer, comme expliqué ci-dessus, la rupture de la couche liquide.

Dans certaines situations, lorsque le film est assez épais, la poussée d'Archimède (théorie de Rayleigh) et la convection de Marangoni apparaissent simultanément. En effet, les gradients de concentration et/ou de température, qui sont responsables des gradients de tension de surface, peuvent aussi être à l'origine de gradients de densité [82, 115]. Ce cas a été étudié par Nields en 1964. Celui-ci a démontré que, dans ce cas, la convection dans le film est due à la somme de ces deux mécanismes qui se renforcent l'un l'autre. Sur base d'une étude numérique, il a réalisé un diagramme de stabilité linéaire, qui représente le rapport du nombre de Marangoni sur le nombre de Marangoni critique en fonction du rapport du nombre de Rayleigh sur le nombre de Rayleigh critique. Il a obtenu une variation pratiquement linéaire. En l'absence de variation de tension de surface ou des effets de la gravité, ses résultats confirment les conclusions de Rayleigh et de Pearson.

Sur base des définitions des nombres de Rayleigh et de Marangoni, les équations (1.5) et (1.7), nous constatons que la longueur caractéristique L joue un rôle considérable dans l'importance des mécanismes. L'expérience a montré que la convection de Rayleigh domine l'effet Marangoni lorsque les couches de fluide ont une épaisseur de l'ordre du centimètre. Par contre, lorsque le film a une épaisseur inférieure au millimètre, celui-ci ne subit plus l'influence de la force d'Archimède, mais bien de la thermocapillarité. Dans les cas intermédiaires, les deux mécanismes agissent simultanément.

De nombreuses expériences réalisées sur la thermocapillarité ont permis de mettre en avant un phénomène important : la contamination de la surface par un agent surfactant. Remarqué en 1956 par Block [22], cet effet a notamment été étudié par Berg et Acrivos, qui ont souligné l'effet stabilisant de cet agent.

La théorie linéaire n'est malheureusement pas suffisante pour décrire complètement la thermocapillarité dans une couche de liquide. En effet, la forme et la taille des cellules de convection observées au-delà du point critique dans les expériences ne peuvent être déterminées avec cette analyse. C'est pour cette raison que les études de stabilité ont été étendues au domaine non linéaire. La première étude sur le comportement non-linéaire du mécanisme de tension de surface a été réalisée par Scanlon et Segel [108]. Leur modèle, dans lequel ils considèrent une couche liquide semi-infinie, a ensuite été généralisé par Rosenblat *et al.* [101] et par Cloot et Lebon [29]. Ces théories montrent que des cellules de convection formées de prismes verticaux à base hexagonale ou de rouleaux cylindriques peuvent apparaître dans une couche de liquide, mais que les premières sont stables contrairement aux secondes.

1.2.2.4 L'effet Marangoni au cœur de nombreuses observations quotidiennes

Tout comme la capillarité, l'effet Marangoni est présent dans de nombreuses situations que nous côtoyons quotidiennement. À titre illustratif, nous citons les trois situations suivantes :

- suite aux propriétés physiques du produit vaisselle, lorsque nous en déposons une goutte sur une surface solide, et que nous la saupoudrons de poivre, il se crée un gradient de tension de surface qui provoque un déplacement des grains de poivre vers le solide,
- la formation des larmes de vin, comme nous l'avons expliqué précédemment,
- lorsque nous déposons une goutte d'eau sur une surface non isotherme, suite à la thermocapillarité, celle-ci va migrer vers la région froide.

1.2.3 Les interactions intermoléculaires

Cette sous section a été établie sur base des deux livres suivants : “*Intermolecular and Surface Forces*” de Jacob Israelachvili et “*Liaisons intermoléculaires : les forces en jeu dans la matière condensée*” d’Alain Gershel [48,67].

D’origine électrodynamique, les forces intermoléculaires sont des interactions entre les atomes et les molécules. Elles sont responsables de la cohésion de la matière dans les milieux condensés. Appelées *interactions à longues portées* ou *interactions attractives de van der Waals*, en l’honneur de van der Waals (1837-1923)⁷ qui les a mises en évidence, ces forces agissent à des distances entre 0.3 nm et 10 nm, sans modifier la nature des molécules. À des échelles inférieures à 0.3 nm, ces forces à longues portées sont dominées par une force de répulsion intermoléculaire, qui croît rapidement lorsque les molécules se rapprochent les unes des autres. Ces forces répulsives résultent du recouvrement des nuages électroniques de deux molécules adjacentes. Selon la nature des moments dipolaires des molécules, trois types d’interactions de van der Waals sont à distinguer :

1. *les interactions d’orientation*, dites également *les forces de Keesom*⁸. Celles-ci découlent d’une interaction intermoléculaire entre deux dipôles permanents que présentent les molécules polaires.
2. *les interactions d’induction*, ou *les forces de Debye*⁹. Elles se manifestent entre une molécule polaire et une molécule apolaire.
3. *les forces de London*¹⁰, ou *les forces de dispersion*. Celles-ci apparaissent entre tous les types de molécules, qu’elles soit polaires ou apolaires.

Définissant r comme la distance intermoléculaire, les trois types d’interactions ont une expression proportionnelle en $1/r^6$. Ces forces étant additives, il est possible de les regrouper sous un même potentiel d’interaction $U(r)$:

$$U(r) = -\frac{C}{r^6} = -\frac{C_{or} + C_{int} + C_{disp}}{r^6}, \quad (1.8)$$

où C est une constante qui englobe les trois types d’interactions de van der Waals, qui sont respectivement les forces d’orientation, d’induction et de dispersion [66].

⁷Instituteur, Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) se passionne pour la physique, et il y consacre tout son temps libre. À la suite d’efforts solitaires, il devient professeur dans l’enseignement moyen en 1863. Fréquentant les cours de l’Université de Leyde en 1873, il présente dans sa thèse de doctorat intitulée “*Over de continuïteit van den gas en vloeistofstant*” (De la continuité des états liquides et gazeux), une théorie importante sur les gaz. Il enseigne ensuite à l’Université d’Amsterdam, et il se voit attribuer le prix Nobel de physique en 1910 pour ses travaux sur les forces intermoléculaires. [8]

⁸Willem Hendrik Keesom (1876-1956) est un physicien hollandais. [8]

⁹Peter Joseph William Debye (1884-1966) est un physicien chimiste hollandais. En 1936, il est lauréat du prix Nobel de chimie pour sa contribution à l’étude des structures moléculaire. [8]

¹⁰Fritz Wolfgang London (1900-1954) est un physicien allemand. [8]

Interactions entre les interfaces : pression de disjonction

Introduit en 1955 par Derjaguin, le concept de pression de disjonction, noté Π dans ce travail, permet de quantifier les interactions entre un film mince d'épaisseur ξ et ses interfaces (interface liquide-solide ou/et interface liquide-gaz). Dans le cas d'un film mince qui est en contact avec une phase gazeuse et un solide, les forces intermoléculaires provoquent une augmentation de la pression du liquide. Ce surplus de pression est appelé pression de disjonction, et est par conséquent égale, lorsque l'interface est plate, à la différence entre la pression de la vapeur et celle du liquide :

$$\Pi = p_v - p_\ell . \quad (1.9)$$

L'expression mathématique de Π résulte d'une analyse thermodynamique. Les origines des forces intermoléculaires qui sont à l'origine de la pression de disjonction sont diverses. Sa description dépend des forces considérées (courte ou longue portée) ainsi que du caractère polaire ou apolaire du liquide.

Les interactions entre les interfaces dues aux forces intermoléculaires à longue portée ont été étudiées par Hamaker en 1937. Il a montré que la pression de disjonction décroît comme l'inverse de l'épaisseur du film au cube :

$$\Pi = \frac{\bar{A}}{\xi^3} , \quad (1.10)$$

où \bar{A} une constante, appelée *constante de Hamaker* [66, 86]. Celle-ci s'exprime en fonction des constantes d'interaction intermoléculaires de van der Waals et des densités moléculaires des trois milieux considérés, comme nous le montrons à la sous-section 2.1.1.1. \bar{A} peut être positive ou négative.

En ce qui concerne **les interactions entre les interfaces dues aux interactions intermoléculaires à courte portée**, vu la diversité des formulations de leur potentiel, leur description est plus ambiguë. Parmi leurs définitions, trois sont couramment utilisées :

1. un potentiel de sphère dure, qui vaut l'infini lorsque la distance entre deux molécules est inférieure ou égale à une certaine distance caractéristique, et nul quand elle est plus grande ;
2. un potentiel à décroissance exponentielle avec la distance entre les molécules ;
3. un potentiel qui diminue comme l'inverse d'une puissance entière de la distance intermoléculaire.

Dans ce dernier cas, lorsque la puissance est égale à 12, le potentiel intermoléculaire total, qui est donné par

la somme du potentiel des forces de van der Waals et des forces répulsives, est égal au potentiel de Lennard-Jones. C'est cette définition que nous utilisons dans ce travail. Nous démontrons à la sous section 2.1.1.1, que la pression de disjonction est alors donnée par :

$$\Pi = \frac{\bar{A}}{\xi^3} - \frac{\bar{R}}{\xi^9}, \quad (1.11)$$

où \bar{A} et \bar{R} sont des constantes, qui représentent respectivement l'action des forces à longue portée (constante de Hamaker) et celle des forces à courte portée.

Numériquement, lorsque l'épaisseur ξ tend vers zéro, la relation (1.11) diverge. Par conséquent, sous peine d'indétermination, cette formulation ne peut pas s'appliquer aux films qui se terminent sur le substrat avec un angle de contact non nul, comme illustré à la figure 1.15. Afin de solutionner ce problème, en minimisant

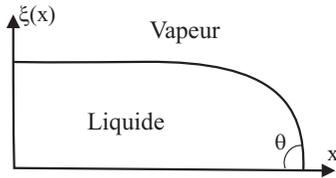


FIGURE 1.15 – Lorsqu'un film mince se termine sur un substrat avec un angle de contact non nul, la définition classique de la pression de disjonction ne peut plus être utilisée sous peine d'introduire une singularité. Dans ce cas, l'expression de la pression de disjonction est plus complexe.

l'énergie totale d'une goutte déposée sur une paroi solide, Wu et Wong ont établi une nouvelle définition de la pression de disjonction, qui dépend non seulement de l'épaisseur du film mais également de sa pente et de sa courbure [128] :

$$\Pi = \frac{B}{\xi^3} [\theta^4 + 2\xi \partial_x \xi^2 \partial_{xx}^2 \xi - \partial_x \xi^4], \quad (1.12)$$

où B représente une constante qui dépend des propriétés des matériaux. Les développements mathématiques effectués par ces chercheurs ont démontré que cette expression est non seulement utilisable avec des angles de contact non nuls, mais qu'elle empêche également une ligne de contact de se déplacer sans glissement.

Les interactions de van der Waals de type London sont insuffisantes pour décrire la pression de disjonction des liquides polaires [67]. En effet, la présence du solide provoque l'apparition d'une double couche électronique près de la paroi. Diverses expressions sont proposées dans la littérature pour les modéliser [34, 113, 119, 127]. Repartant de la définition (1.11), la pression de disjonction totale est alors donnée par la somme de deux termes qui traduisent les effets dispersifs, et d'un troisième dû aux interactions de double couche (Π_{polaire}) :

$$\Pi = \frac{\bar{A}}{\xi^3} - \frac{\bar{R}}{\xi^9} + \Pi_{\text{polaire}}. \quad (1.13)$$

Dans la suite de ce travail, considérant des liquides apolaires, nous utilisons l'expression (1.11).

1.2.4 L'évaporation

L'évaporation est un phénomène que nous observons tous, et qui est utilisé depuis l'Antiquité. En effet, grâce aux écrits de Tite Live (59 av. J.-C. - 17 ap. J.-C.)¹¹ et de Rutilius Claudius Namatianus (début du V^e siècle)¹², nous savons qu'Anco Marcio (641-616 av. J.-C.), le fondateur du port d'Ostie, a implanté des salines d'évaporation solaire sur le bas cours du Tibre. Comme nous allons le découvrir, bien que se basant sur un principe très simple, l'évaporation est un mécanisme complexe, qui suscite encore de nombreuses questions. Les premières traces des recherches fondamentales sur l'évaporation datent du XIX^e siècle, avec notamment les physiciens Gibbs, van der Waals, Clausius ou encore Clapeyron. Leurs principales investigations dans le domaine de la chimie-physique sont brièvement exposées ci-dessous.

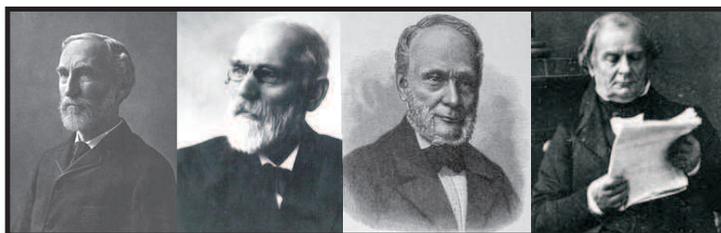


FIGURE 1.16 – Quelques physiciens qui ont contribué à la compréhension du phénomène d'évaporation. De gauche à droite : Josiah Willard Gibbs (1839-1903), Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) et Benoît Paul Émile Clapeyron (1799-1864).

Travaux de Gibbs¹³

Les recherches de Gibbs sur les processus de changement d'état ont principalement porté sur l'état d'équilibre d'un système multiphasique. Nous soulignons trois de ses travaux.

1. La règle des phases de Gibbs fournit une relation générale entre le nombre de phases (ϕ), le nombre de constituants indépendants (C) et le nombre de degrés de liberté du système (ν), encore appelé la variance du système :

$$\nu = C + 2 - \phi . \quad (1.14)$$

¹¹Historia romana, I, 33

¹²De redivo suo, I, 475-478

¹³Josiah Willard Gibbs (1839-1903) est un physicien américain qui commence ses études à l'université de Yale en 1854. En 1871, il devient professeur de physique mathématique à Yale, où il effectue de nombreuses recherches en chimie physique. Ses travaux les plus importants ont fait l'objet de deux ouvrages : "*Équilibre des substances hétérogènes*" dans lequel sont exposées les notions fondamentales de la chimie-physique, parmi lesquelles le potentiel chimique et la variance, et "*Principes élémentaires en mécanique statistique*", dans lequel sont décrits les processus microscopiques qui régissent les transformations de la matière. L'ensemble de ses travaux lui vaut le prix Rumford en 1880 et la médaille Copley en 1901. [8]

La variance du système est le nombre de variables dont les valeurs peuvent être librement choisies par l'expérimentateur et qui doivent être fixées pour déterminer l'état du système. C'est le plus petit nombre de variables intensives indépendantes dont il faut connaître la valeur pour décrire l'état thermodynamique du système [24].

2. D'après *le théorème fondamental de Gibbs*, pour que différentes phases coexistent à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de chaque composant, noté μ , doit être identique dans toutes les phases. Dans le cas d'un corps pur, cette condition se résume par un *diagramme d'équilibre de phases*. La figure 1.17 illustre un tel diagramme dans l'espace des coordonnées pression et température. Le graphique est composé de trois courbes qui représentent les équilibres liquide-vapeur, liquide-solide et solide-gaz, et qui concourent au point triple P_T , lieu où coexistent les trois phases en équilibre. La pente des lignes de transition peut varier d'un matériau à un autre. Par exemple, la pente de liquéfaction du dioxyde de carbone est positive alors que celle de l'eau est négative. A l'exception des courbes de transitions de phase et du point triple, l'état d'équilibre

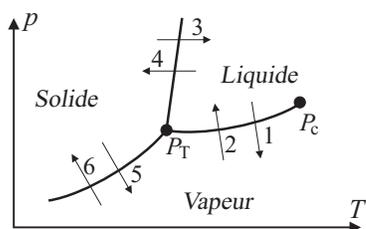


FIGURE 1.17 – Exemple de diagramme de phase $p - T$ d'un corps pur. Le point P_c représente le point limite de l'équilibre liquide-vapeur et P_T le point triple, qui est le point d'équilibre entre les trois phases. Les différents changements d'état sont : (1) vaporisation, (2) condensation, (3) fusion, (4) solidification, (5) sublimation, (6) condensation.

d'une phase est donc caractérisé par la pression et la température. Aux transitions de phase, comme $v = 1$, le système est caractérisé soit par la pression ou par la température, ces deux grandeurs étant reliées par la relation de Clausius-Clapeyron, que nous exposons ci-dessous. Au point triple par contre $v = 0$. Le système est donc invariant, et toute modification de la pression et/ou de la température engendre la disparition de l'une des trois phases.

La figure 1.17 laisse apparaître différents changements d'état : vaporisation, sublimation, condensation, ... Dans ce travail, nous nous intéressons à la première. Une transition entre deux états s'effectue lorsque le corps échange une certaine quantité de chaleur suite à une modification de l'enthalpie tout en gardant sa température constante. La quantité de chaleur absorbée ou libérée pour passer d'un état à l'autre est appelée chaleur latente.

3. La transition liquide-gaz est due à la différence des potentiels chimiques. Lorsque l'énergie cinétique des molécules qui arrivent à la surface du liquide est suffisante, leurs interactions attractives avec leurs voisins sont rompues, et ces molécules passent alors à l'état gazeux. Ce processus se produit tant que la pression de vapeur est inférieure à la pression de saturation. Lorsque ces deux pressions sont égales, l'équilibre est atteint.

L'évaporation est donc caractérisée par la température et la pression vapeur du système. Elle sera favorisée si

1. la température est élevée. En effet, celle-ci accroît l'énergie cinétique, et facilite donc la rupture de l'attraction interfaciale.
2. la pression de vapeur est faible. Comme le nombre de collisions des molécules gazeuses sur l'interface décroît avec la pression de vapeur, cela occasionne par conséquent une diminution de la condensation. Or, comme le taux d'évaporation net résulte de la différence entre la condensation et l'évaporation, s'il y a moins de condensation, cela ne peut qu'augmenter l'évaporation.

Loi de Clausius-Clapeyron^{14,15}

La relation de Clapeyron rend compte de la variation de la pression d'équilibre avec la température au cours d'un changement de phase d'un corps pur I et II. Cette équation permet de construire les diagrammes de phase $p - T$, tel que celui représenté à la figure 1.17. Dans ce paragraphe, nous allons faire exception, et présenter cette loi à travers un développement mathématique [97].

Considérons deux phases d'un corps pur, et appliquons le théorème fondamental de Gibbs afin d'exprimer l'équilibre entre deux phases, en deux points consécutifs, qui sont définis par les couples de variables (p, T) et $(p + dp, T + dT)$. Nous avons

$$\mu_I(p, T) = \mu_{II}(p, T), \quad (1.15a)$$

$$\mu_I(p + dp, T + dT) = \mu_{II}(p + dp, T + dT). \quad (1.15b)$$

Par un développement au premier ordre, l'équation (1.15b) s'écrit également comme

$$\mu_I(p, T) + d\mu_I(p, T) = \mu_{II}(p, T) + d\mu_{II}(p, T). \quad (1.16)$$

¹⁴Ingénieur et physicien français (1799-1864), Benoît Paul Émile Clapeyron étudie à l'École Polytechnique et à l'École des Mines de Paris. En 1820, il part en Russie afin d'enseigner à l'École des Travaux publics de Saint-Petersbourg. En 1830, Clapeyron rentre à Paris où il s'occupe des projets du chemin de fer. Ses recherches sur la machine à vapeur le mènent sur les pas de la thermodynamique, ce qui lui permet de développer sa théorie. [8]

¹⁵Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888) est un physicien allemand, docteur de l'université de Halle. Clausius est notamment célèbre pour ses nombreuses contributions à la thermodynamique, et en particulier, l'énoncé du second principe en 1850, et la définition claire du concept d'entropie en 1865. Clausius est également l'un des principaux fondateurs de la théorie cinétique des gaz. Ses travaux lui ouvrent les portes de nombreuses écoles et universités : l'école royale d'artillerie et du génie à Berlin, l'Institut Polytechnique et l'Université de Zurich, l'Université de Würzburg et l'Université de Bonn. Il reçoit la médaille Copley en 1879, la médaille Huygens en 1880 et le prix Poncelet en 1883. [8]

Par conséquent, il résulte des équations (1.15a) et (1.16) que

$$d\mu_I(p, T) = d\mu_{II}(p, T) . \quad (1.17)$$

Grâce à la loi de Gibbs-Duhem, à savoir $d\mu = V_m dp - s dT$, il s'ensuit l'équation dite de Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{II} - s_I}{V_{m,II} - V_{m,I}} = \frac{L_{m,I \rightarrow II}}{T(V_{m,II} - V_{m,I})} , \quad (1.18)$$

avec $L_{m,I \rightarrow II}$ la chaleur latente molaire du changement de phase de I vers II que nous supposons indépendante de la pression et de la température, s l'entropie molaire, et V_m le volume molaire du corps pur de la phase considérée. Considérant que la phase II est gazeuse, et que la phase I est liquide, la loi (1.18) permet de déterminer la pression de vapeur d'un liquide en équilibre avec sa vapeur. Négligeant le volume massique du liquide devant celui de la vapeur, nous obtenons la **relation de Clausius-Clapeyron** qui permet de relier la variation de la pression d'équilibre au cours d'un changement d'état d'un corps pur avec sa température :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mathcal{L} \rho_v}{T} , \quad (1.19)$$

où \mathcal{L} est la chaleur latente de vaporisation massique et ρ_v la masse volumique de la vapeur. Si le gaz est assimilé à un gaz parfait, l'équation (1.19) s'écrit sous la forme :

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{M \mathcal{L}}{R_g T^2} , \quad (1.20)$$

qui s'écrit également comme

$$p(T) = p(T_0) e^{\frac{M \mathcal{L}}{R_g} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} . \quad (1.21)$$

Lorsque le liquide et la vapeur coexistent et sont à l'équilibre, l'état est dit *saturé*. On parle alors de pression de saturation et de température de saturation.

1.2.4.1 Le recul de la vapeur

Le recul de la vapeur est dû à la variation de densité que subit une molécule lorsqu'elle passe de l'état liquide à l'état vapeur. En effet, la différence entre la masse volumique du liquide et celle de la vapeur engendre une discontinuité de la vitesse normale du fluide. Par application du principe d'action/réaction de Newton, elle mène à une force interfaciale, qui est orientée vers le liquide de sorte à satisfaire la conservation de la quantité de mouvement du système. Cette force est appelée *le recul de la vapeur*.

Bien qu'ayant des répercussions drastiques sur le transfert de chaleur et sur l'évaporation à des pressions inférieures à 133.3 Pa (1 Torr) [87], le recul de la vapeur est un mécanisme qui fait l'objet de peu de recherches.

La première étude sur ce sujet a été réalisée par **Hickman** en 1952 [62]. Il a montré que cette force est à l'origine d'instabilités interfaciales qui provoquent une augmentation du taux d'évaporation. En effet, si une petite perturbation locale de la température de l'interface liquide-vapeur occasionne un accroissement local du taux d'évaporation alors, de par la conservation de la quantité de mouvement, la force normale à l'interface, et donc le recul de la vapeur, augmentent également. Cela a dès lors pour conséquence de creuser l'interface, ce qui accentue la variation locale de la température : la perturbation initiale s'auto-amplifie. Ce phénomène est appelé *instabilité de Hickman*. Le lien entre le recul de la vapeur et le taux d'évaporation a été confirmé par un développement mathématique qui a établi que le recul de la vapeur est proportionnel au carré du flux d'évaporation.

En 1976, **Palmer** a étudié la stabilité hydrodynamique d'un liquide pur qui s'évapore rapidement à pression réduite [87]. Supposant l'interface déformable, il a considéré cinq mécanismes d'instabilité : l'instabilité de Hickman due au recul de la vapeur, l'instabilité de Marangoni due au gradient de la tension de surface, l'instabilité inertielle, les instabilités liées aux forces visqueuses et les instabilités dues au mouvement de l'interface. Il a développé un modèle mathématique qui décrit le rôle joué par ces différents effets sur l'évaporation, et il a ensuite effectué une analyse de stabilité linéaire. Celle-ci a révélé que, sur les cinq effets étudiés, le recul de la vapeur est le phénomène dominant. Dans les conditions étudiées par Palmer, c'est-à-dire sous pression réduite, le recul de la vapeur ne peut par conséquent pas être négligé.

Ensuite, négligeant la thermocapillarité, Palmer a analysé la stabilité linéaire du liquide qui s'évapore. Il a mis en évidence que les instabilités induites par le recul de la vapeur tendent à creuser l'interface, et qu'elles dépendent d'un nombre adimensionnel, qu'il a nommé nombre de Hickman (N_H). Palmer a observé des mouvements convectifs lorsque le nombre de Hickman est supérieur à un seuil critique ($N_H > N_{H,c}$). Outre l'analyse paramétrique réalisée sur N_H , Palmer a également étudié l'influence de l'inertie, de la dissipation visqueuse et du mouvement de l'interface sur la stabilité du liquide.

Finalement, considérant la thermocapillarité, Palmer a mis en évidence le couplage entre celle-ci et le recul de la vapeur.

En 1981, **Palmer et Maheshri** ont réalisé des tests expérimentaux afin d'analyser l'influence du recul de la vapeur sur le coefficient de transfert thermique interfacial [88]. Ils ont mesuré ce dernier en fonction du flux massique évaporé et de la pression dans la phase vapeur pour de la triéthanolamine à des pressions allant de 0,2 à 67 Pa. Lorsque la pression est supérieure à 7 Pa, suite à la convection spontanée interfaciale induite par le recul de la vapeur, ils mettent en évidence une augmentation du transfert thermique interfacial lorsque la pression de la phase vapeur diminue. Par contre, pour des pressions inférieures à 7 Pa, la tendance s'inverse. Ils attribuent ce changement de comportement au fait que lorsque la pression est inférieure à 7 Pa, la phase gazeuse cesse d'être un milieu continu.

Dans une seconde étape, ils montrent la forte sensibilité du recul de la vapeur par rapport à une contamination interfaciale. En effet, comme illustré à la figure 1.18, lorsqu'ils ajoutent un agent surfactant à la surface d'un liquide pur qui est soumis à des mouvements convectifs induits par le recul de la vapeur (image 2), ils observent un étalement du surfactant à l'interface (image 3), et une stabilisation de l'interface (image 4).

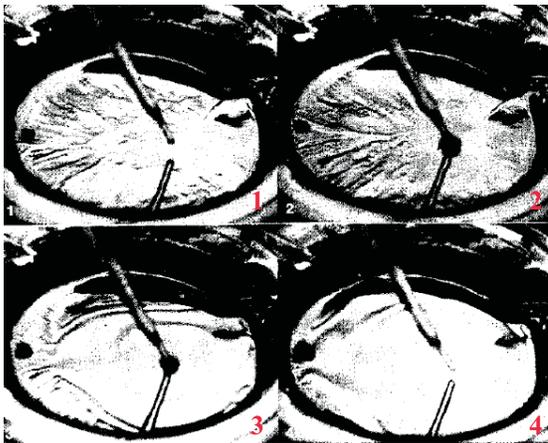


FIGURE 1.18 – Photographies illustrant l'effet d'un agent surfactant sur la convection interfaciale due au recul de la vapeur lors de l'évaporation de triéthanolamine [88] : (1) surface pure, (2) la sonde contenant le tensio actif touche la surface liquide, (3) étalement du tensioactif sur la surface et suppression de la convection interfaciale, (4) la surface reste immobile tandis que le taux d'évaporation est dix fois moindre que celui mesuré initialement. Temps total de l'expérience : 5 secondes.

Les instabilités de Hickman influencent de nombreuses applications qui impliquent le transfert de chaleur et de masse, et en particulier le phénomène d'ébullition. Suite aux développements technologiques, les recherches sur ce sujet se sont fortement développées, et diverses investigations ont été réalisées ces dernières années. Parmi celles-ci, nous renvoyons le lecteur aux travaux de Sefiane *et al.* [19, 110] ou aux recherches de Nikolayev *et al.* [83, 84].

1.2.4.2 Résistance thermique interfaciale

Le taux d'évaporation d'un liquide pur \mathcal{J} , est généralement exprimé par une équation déduite de la théorie cinétique des gaz, dite *loi de Hertz-Knudsen*, dont l'expression est donnée par [25, 86, 87] :

$$\mathcal{J} = \frac{T_{\Sigma} - T_{\text{sat}}(p_v)}{R_i}, \quad (1.22)$$

où T_{Σ} est la température de l'interface, T_{sat} la température de saturation qui correspond à la pression vapeur p_v , et R_i la résistance cinétique à l'évaporation. Cette formule exprime que lors de l'évaporation, suite à la résistance cinétique, la température interfaciale n'est plus égale à la température de saturation. L'interface n'est donc plus à l'équilibre thermodynamique. L'obtention de l'expression (1.22) est discutée à la sous-sous-section 2.1.2.2.

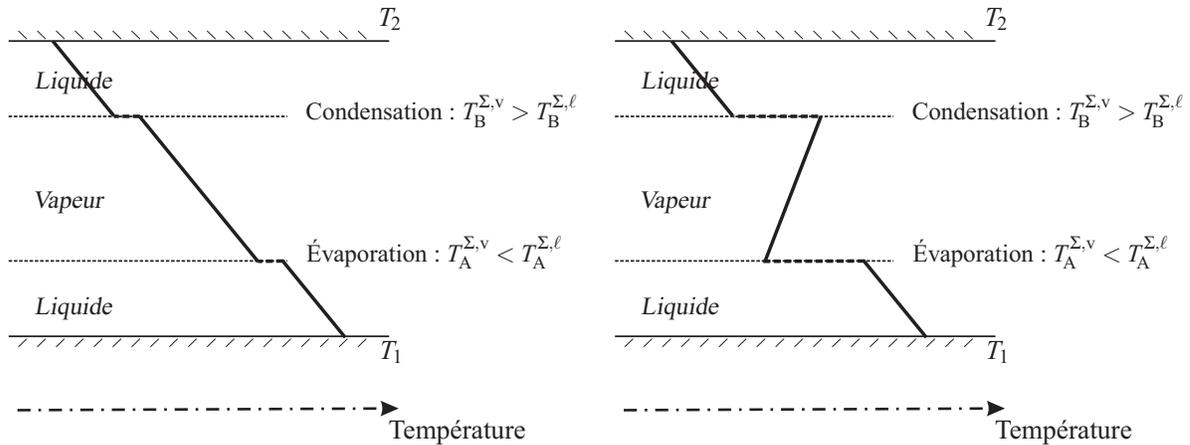
La loi de Hertz-Knudsen peut également être établie à partir de la Thermodynamique des Phénomènes Irréversible (TPI) linéaire. En effet, selon cette théorie, le flux thermodynamique, c'est-à-dire dans le cas présent le flux d'évaporation, s'exprime comme une fonction linéaire de forces thermodynamiques. Nous verrons à la section 2.1.2 que le membre de droite de la relation (1.22) découle de la différence des potentiels chimiques à l'interface.

Des études analytiques basées sur des modèles classiques de la théorie cinétique des gaz ont révélé que l'utilisation de la relation de Hertz-Knudsen pour déterminer le flux d'évaporation induit une erreur non négligeable [13]. Des recherches, fortement controversées, ont montré qu'une seconde force motrice devait être prise en compte : un saut de température à l'interface. Afin d'évaluer l'impact et la validité de celle-ci, nous l'inclurons dans notre modèle. Se basant sur les concepts de la TPI, nous obtiendrons donc une généralisation de la relation de Hertz-Knudsen. Les détails sont présentés à la section 2.1.2.1.

1.2.4.3 Saut de température à l'interface

Un important problème irrésolu de l'hydrodynamique physico-chimique concerne la question de la distribution de température de part et d'autre de l'interface liquide-vapeur lors de l'évaporation d'une couche de liquide. Y a-t-il une différence de température entre la phase liquide et la phase gazeuse à l'interface ? Si oui, quel signe a-t-elle ? Dans ce travail, nous ne prétendons pas répondre à ces questions, mais bien tenter d'incorporer cet effet a priori important dans notre étude de l'évaporation.

En 1971, sur base de la théorie cinétique des gaz, Pao est le premier à mettre en évidence deux phénomènes remarquables : *une discontinuité de la température aux interfaces liquide-vapeur* et *une inversion du gradient de température dans la phase vapeur* [91, 92]. La figure 1.19 illustre la situation que Pao considère pour parvenir à ces conclusions. Il étudie une couche de vapeur pure confinée entre, d'une part, une couche de liquide chaud (T_1) qui s'évapore, et d'autre part, une couche de liquide froid (T_2) où la vapeur se condense. Deux



(a) Profil de température *normal* observé si $\mathcal{L} < 4.5R_gT$. (b) Profil de température *inversé* observé si $\mathcal{L} > 4.5R_gT$.

FIGURE 1.19 – Résultats des recherches de Pao obtenus grâce à la théorie cinétique. Analysant de la vapeur pure confinée entre une couche de liquide chauffé et une couche de liquide froid, ($T_1 > T_2$), Pao a mis en évidence l'existence d'une discontinuité de la température aux interfaces. Outre ce fait, il a démontré la possibilité d'avoir un profil de température inversé dans la phase vapeur lorsque la valeur de la chaleur latente dépasse un seuil critique (figure (b)).

conclusions sont ressorties de ses recherches. Tout d'abord, Pao obtient une discontinuité de la température aux interfaces liquide-vapeur : $T_\ell > T_v$ au niveau de l'évaporation et $T_v > T_\ell$ au niveau de la condensation. De plus, Pao constate une variation dans le sens du gradient de la température de la phase vapeur. Les graphiques sur la figure 1.19 sont des représentations schématiques de ses résultats. La figure 1.19(a) illustre un profil de gradient de température dans la phase vapeur qui est *normal*, c'est-à-dire que la température décroît lorsque l'on va du liquide chaud vers le liquide froid. Par contre, dans certains cas, Pao remarque que la température dans la phase vapeur augmente, comme dans la situation illustrée à la figure 1.19(b). Le profil de température est alors dit *inversé* ou *anormal*. Pao démontre que ce profil inversé est prédit par la théorie cinétique lorsque la chaleur latente (\mathcal{L}) est supérieure à 4.5 fois l'énergie thermique (R_gT). Par la suite, la valeur de 4.5 a été remise en question. À titre d'exemple, Aoki et Cercignani font référence à 3.75 ou 3.77 [13]. Néanmoins, comme pour la majorité des fluides, la chaleur latente est d'un ordre de grandeur plus grande que l'énergie thermique. Cette condition est par conséquent vérifiée dans la plupart des cas.

La conclusion de Pao a suscité beaucoup de controverses, à un point tel que la théorie fondamentale a été remise en question par de nombreux physiciens. Parmi ceux-ci, citons Koffman *et al.*. En 1984, ces derniers mentionnaient dans une publication “*This paradox is significant in that it casts a shadow of doubt on the fundamental theory. [...] the difficulty appears to be in the fundamental theory and not in the method of solution.*” [71]. Ils ont appuyé leurs dires sur deux résultats qu’ils ont obtenus à la suite d’un développement cinétique, et qu’ils ont qualifiés d’absurdes. En effet, tout comme Pao, ils ont mis en évidence l’apparition d’un gradient de température inversé lorsque $\mathcal{L} > 4.76R_gT$. Mais, dans le cas où $\mathcal{L} > 8.52R_gT$, ils sont arrivés à la conclusion que la discontinuité de température à l’interface est supérieure à la différence entre les deux températures imposées, $T_1 - T_2$, résultat qui n’est pas évident à concevoir ! A titre illustratif, dans le cas de l’eau, pour $T_A^{\Sigma,\ell} = 373$ K et $T_B^{\Sigma,\ell} = 372$ K, ils ont trouvé $T_A^{\Sigma,v} = 371,62$ K et $T_B^{\Sigma,v} = 372,38$ K.

Afin de mettre fin à ces polémiques, des travaux supplémentaires ont été réalisés. Ceux-ci ont démontré que ce phénomène n’était pas un artefact ni de la théorie cinétique des gaz, ni du modèle de Pao [98].

Parallèlement aux développements basés sur la théorie cinétique des gaz, ces résultats ont également été obtenus à partir d’études qui reposent sur un formalisme totalement différent : la thermodynamique des phénomènes irréversibles. En 1972, Waldmann et Rubsamen sont les premiers à exploiter cette voie [122]. En 1986, Hermans et Beenakker ont démontré qu’un profil anormal de température n’induit pas un taux de production d’entropie négatif, ce qui signifie que cette situation n’est pas exclue par la thermodynamique des phénomènes de non-équilibre [60]. L’étude clé dans ce domaine est incontestablement celle réalisée par Bedeaux *et al.* en 1990 [16]. Repartant de la même configuration que Pao, ils soulignent la concordance parfaite entre les résultats issus de la théorie cinétique, et ceux de la thermodynamique irréversible et ce, à la fois pour le saut de température à l’interface et pour le profil du gradient de température dans la phase vapeur.

Étonnamment, en dépit de toutes les discussions que ce point fondamental soulève, il faut attendre 1990 pour que d’autres études expérimentales soient réalisées. Shankar et Deshpande sont les premiers à mesurer la distribution de température lors des transitions de phase liquide-vapeur d’une couche d’air entre deux surfaces de liquide [112]. Testant trois liquides différents (l’eau, le fréon 113 et le mercure), leurs conclusions ne sont pas satisfaisantes. En effet, dans les trois cas, ils observent des profils de température normaux. De plus, à l’exception du mercure, pour lequel ils prétendent avoir mesuré un saut de température aux interfaces, pour l’eau et le fréon 113, ils obtiennent des distributions de température continues. Néanmoins, dans une publication parue quelques années plus tard, Shankar signale que lors des expériences réalisées avec Deshpandre, ils ne

sont pas parvenus à leurs fins, et ainsi n'ont pas pu valider les résultats de Pao et Bedeaux [111].

Shankar et Desphandre réalisent également des expériences en incluant dans la couche de vapeur une quantité de gaz inerte. Ils démontrent que ce dernier réduit drastiquement le flux de masse ainsi que le saut de température aux interfaces.

En 1993, étudiant le taux d'évaporation de l'eau placée dans un entonnoir en fonction du diamètre de ce dernier, de la température, de l'humidité et de la vitesse de l'air, Hisatake *et al.* déterminent la température au voisinage de l'interface [63]. La figure 1.20 illustre leurs résultats. Représenté en partant de la phase li-

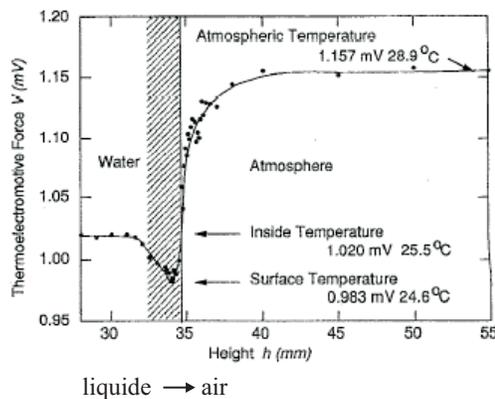


FIGURE 1.20 — Distribution de température de part et d'autre d'une interface eau-air, qui est située en $h = 34,5$ mm. Résultat expérimental obtenu par Hisatake *et al.* dans les conditions suivantes : température atmosphérique de $28,9^{\circ}\text{C}$, humidité de $55,1\%$ et vitesse de l'air de $1,5\text{ m s}^{-1}$. [63]

quide vers la phase vapeur, ce profil expérimental indique que la température décroît dans la phase liquide à l'approche de l'interface, puis augmente considérablement à travers celle-ci ainsi que dans les 5 premiers millimètres de la phase gazeuse, avant de se stabiliser. Plutôt que d'interpréter ce graphique comme étant le signe d'une discontinuité de la température à l'interface eau-air, Hisataka *et al.* font l'hypothèse que la température y est continue, et ils n'approfondissent pas la question du saut de température à l'interface.

En 1998, de nouveaux tests expérimentaux sur l'évaporation et la condensation à l'état stationnaire ont été réalisés par Fang et Ward [46]. Un schéma de leur dispositif expérimental est présenté à la figure 1.21(a). De l'eau distillée, dé-ionisée et filtrée, est dégazéifiée, puis injectée dans un entonnoir en verre qui est installé au centre d'une chambre d'évaporation à double paroi. Un échangeur de chaleur, placé à l'entrée de l'entonnoir permet de contrôler la température du liquide entre 10°C et 40°C avec une précision de $0,8^{\circ}\text{C}$. Après que la chambre d'évaporation soit restée 10 heures à 10^{-3} Pa afin d'éliminer le risque d'impuretés gazeuses, de l'azote y est introduit jusqu'à ce que la pression, qui est contrôlée par une pompe à vide, avoisine 10^4 Pa. Près de l'interface liquide-vapeur, la pression est mesurée par un manomètre à mercure, qui est connecté à l'appareil. L'eau est ensuite introduite dans l'entonnoir jusqu'à ce qu'elle arrive au sommet de celui-ci, où

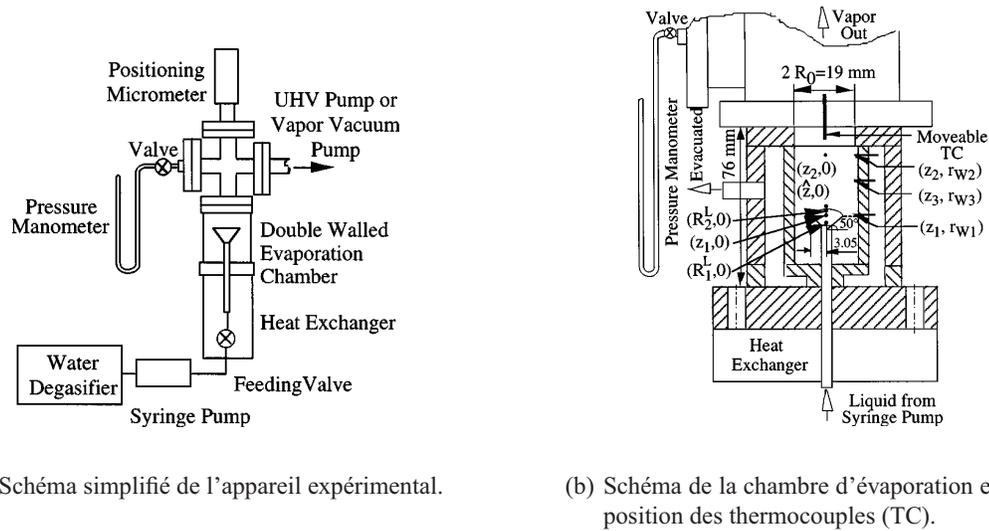


FIGURE 1.21 – Dispositif expérimental utilisé par Fang et Ward afin d'étudier l'évaporation et de mettre en évidence un saut de température à l'interface liquide-vapeur. [46]

il se forme une interface liquide-vapeur, dont la hauteur est déterminée par un cathétomètre. La figure 1.22 illustre une image d'une interface liquide-vapeur obtenue grâce à un dispositif de caméras CCD. Le système est ensuite pressurisé pendant 1 heure puis, en ajustant la pression de la vapeur et le flux de liquide injecté, l'évaporation du liquide est finalement maintenue dans un état stationnaire.

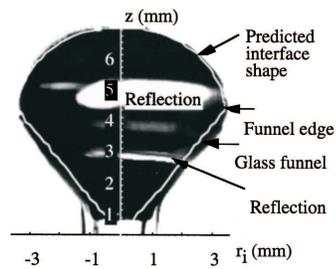


FIGURE 1.22 – Image de l'interface liquide-vapeur capturée à travers la double paroi de la chambre d'évaporation par une caméra CCD durant l'expérience réalisée par Fang et Ward. [46]

La température dans la chambre d'évaporation est mesurée grâce à différents thermocouples, dont les positions sont représentées à la figure 1.21(b). La variation de la température près de l'interface devant être déterminée avec précision, deux types de thermocouples de tailles différentes ont été testés. Les premiers, de petites dimensions, permettent de sonder la température à moins de 0.03 millimètres de l'interface, ce qui est équivalent à 1 libre parcours moyen. Les seconds, ayant un diamètre plus élevé, relèvent les températures à 0.2 mm de l'interface. Réalisant divers tests, Fang et Ward constatent une différence de 0.6 K entre les résultats issus des deux types de thermocouples. Outre cette variation de la mesure de la température, leurs conclusions sur le saut de température restent néanmoins identiques dans les deux cas. Après avoir reproduit l'expérience avec différents liquides (eau, octane et cyclohexane), Fang et Ward arrivent au fait qu'il existe bien un saut

de température à l'interface liquide-vapeur, mais que ce dernier est dans le sens opposé à celui prédit par la théorie cinétique des gaz et par la thermodynamique de non-équilibre. Contredisant ainsi les travaux de Pao et Bedeaux, ils observent que la température dans la phase vapeur est supérieure à celle de la phase liquide, et que ce saut peut atteindre 7.8 K, comme illustré à la figure 1.23. La figure 1.24 schématise les résultats de Fang

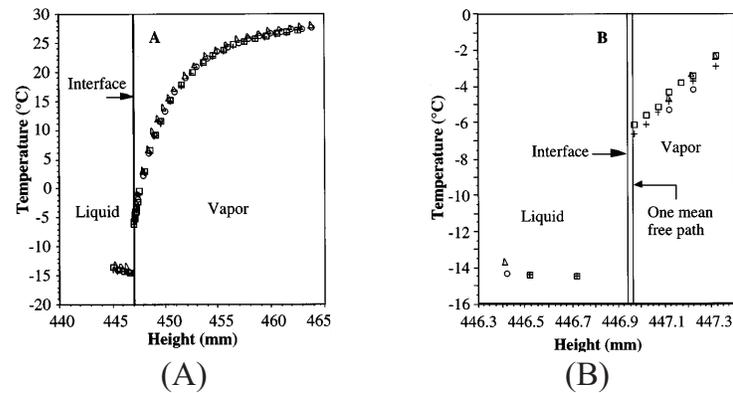


FIGURE 1.23 – Résultats expérimentaux obtenus par Fang et Ward concernant le saut de température à l'interface lors de l'évaporation de l'eau pour un taux d'évaporation de $160 \mu\text{l/h}$ [46]. (B) représente un zoom de (A) autour de l'interface liquide-vapeur. Les carrés et les croix représentent les mesures effectuées par les petits thermocouples, tandis que les triangles et les cercles illustrent celles obtenues avec les grands thermocouples. S'opposant aux résultats de Pao et Bedeaux, Ward et Fang observent que lors de l'évaporation, la température à l'interface du côté de la vapeur est supérieure à celle du côté du liquide.

et Ward. Elle représente la distribution de température d'un système composé d'une couche de vapeur entre deux liquides qui sont à des températures différentes, avec $T_1 > T_2$. Nous pouvons constater que les profils

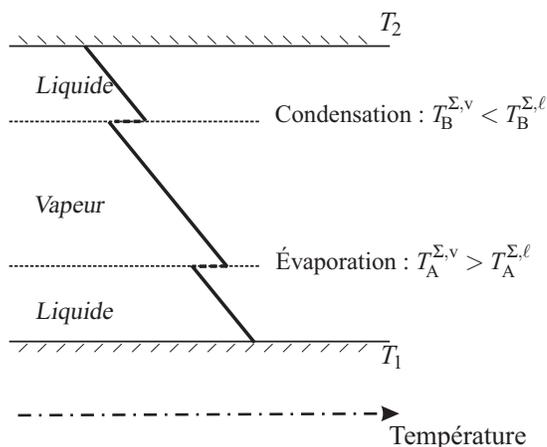


FIGURE 1.24 – Couche de vapeur comprise entre deux couches de liquide, l'une à la température T_1 et l'autre à la température T_2 avec $T_1 > T_2$: schématisation des gradients de température qui seraient obtenus par Fang et Ward dans la configuration considérée à la figure 1.19. D'après leurs mesures, il existe bien un saut de température aux interfaces liquide-vapeur, mais ce dernier est dans le sens opposé à celui prédit par la théorie cinétique des gaz et de la thermodynamique de non-équilibre. Ils constatent en effet que $T_v > T_\ell$.

obtenus diffèrent de ceux de la théorie cinétique et de la thermodynamique des phénomènes de non-équilibre, qui sont illustrés à la figure 1.19(a). Pour Fang et Ward, seule la théorie du taux statistique qui repose sur le

concept de probabilité de transition est capable de décrire ce phénomène [45].

Actuellement, la plupart des scientifiques sont d'accord sur l'existence d'un saut de température lors du processus d'évaporation au niveau d'une interface liquide-vapeur. Par contre, leurs opinions divergent sur le sens de ce saut. Lors de l'évaporation d'un liquide, est-ce la température du côté de la phase vapeur qui est supérieur à celle de la phase liquide $T_v > T_\ell$, ou est-ce l'inverse $T_\ell > T_v$? La question est ouverte et reste au cœur de nombreuses recherches fondamentales.

1.3 L'évaporation des films minces

Depuis quelques décennies, l'évaporation des films minces suscite beaucoup de travaux dans le milieu scientifique. Avec les avancées rapides de la microfluidique, la maîtrise des phénomènes qui influencent le comportement de tels films est, et deviendra de plus en plus, une condition incontournable pour les futurs développements dans divers domaines, notamment en ingénierie [86]. Pionnières en ce qui concerne la modélisation de l'évaporation des films minces, les études de Wayner sont le point de départ de nombreuses analyses sur le sujet, et plus particulièrement sur la zone d'accrochage d'un ménisque liquide sur une paroi surchauffée. Incluant la notion de pression de disjonction dans leur modèle, Potash et Wayner décrivent le processus d'évaporation d'un film mince de tétrachlorure de carbone à l'état stationnaire, qui est déposé sur une plaque plane en verre chauffée et immergée [96]. Considérant uniquement le cas de molécules non polaires, ils sont les premiers à inclure dans leur modèle l'action des forces de van der Waals, à travers l'expression de la pression de disjonction. Ils décrivent le transfert de chaleur en considérant deux résistances : la résistance du liquide et la résistance de l'interface liquide-vapeur. Celle-ci est exprimée à partir de l'expression du débit massique basée sur la théorie cinétique, loi de Hertz-Knudsen, qu'ils combinent à l'équation de Clausius-Clapeyron, afin de prendre en compte les effets de la courbure du ménisque et de la pression de disjonction. Divisant le ménisque en deux régions comme illustré à la figure 1.1(b), ils montrent que celles-ci sont influencées par des mécanismes différents : la pression capillaire engendrée par la courbure du ménisque pour la région dite *région étendue*, et la pression de disjonction dans l'autre région dite *film adsorbé*. Ils mettent également en évidence que le gradient de pression et le taux d'évaporation sont maximum dans la *région étendue*, ce qui était en accord avec les résultats expérimentaux de Wayner et Coccio [125]. Wayner *et al.* continuent ensuite cette étude en considérant toujours un liquide non polaire [126]. De ces études, trois conclusions sont tirées. Premièrement, la courbure interfaciale dans la région étendue ne peut être négligée. Proche du film adsorbé, celle-ci varie et son effet est du même ordre de grandeur que celui des forces de van der Waals, *micro-région* sur la figure 1.1. S'éloignant du film adsorbé vers la *macro-région* (figure 1.1), la courbure interfaciale tend vers une valeur constante, et elle domine l'effet des forces de van der Waals. Deuxièmement, la température

de l'interface liquide-vapeur varie dans la *micro-région*, et elle est supérieure à la température de saturation. Troisièmement, le coefficient de transfert augmente de zéro au niveau du film adsorbé jusqu'à une valeur maximale et ce, très rapidement.

Par la suite, de nombreux auteurs exploitent et complexifient le modèle de Wayner, contribuant ainsi à de nombreux progrès dans le domaine. Dans cette section, nous ne décrivons que les travaux de Burelbach *et al.* [25] ainsi que ceux de Oron *et al.* [86]. Nous renvoyons le lecteur aux prochains chapitres pour connaître les conclusions d'autres chercheurs, notamment celles de Vladimir Ajaev, Peter Stephan ou encore Uwe Thiele.

En 1988, Burelbach, Bankoff et Davis proposent un modèle mathématique bi-dimensionnel, qui décrit l'évolution d'une couche de liquide visqueux entre une paroi solide horizontale et de la vapeur pure [25]. Leurs développements reposent sur deux hypothèses, qui sont reprises dans la plupart des travaux, y compris dans les nôtres. Premièrement, ils découplent la dynamique du liquide et celle de la vapeur afin de négliger celle-ci, hypothèse dite du *one-sided model*. Deuxièmement, ils supposent que les variations selon la direction verticale sont beaucoup plus rapides que les variations selon la direction longitudinale, de sorte qu'ils négligent ces dernières. Cette hypothèse est dite *hypothèse de lubrification*. Dans [25], Burelbach *et al.* dérivent une équation non-linéaire pour l'évolution temporelle de l'épaisseur d'un film liquide, et ils analysent ensuite l'impact de divers phénomènes sur la stabilité de celui-ci.

Dans un premier temps, ils ne considèrent que l'effet de la tension de surface et celui des forces intermoléculaires en choisissant le signe de la constante de Hamaker de sorte que ces dernières déstabilisent le film. Lorsque la tension de surface ne contrebalance pas suffisamment les forces de dispersion, ils démontrent que le film se rompt, et forme des points secs. La figure 1.25 présente une de leurs simulations numériques qui illustre ce phénomène. Complexifiant ensuite leur analyse à la situation d'un film qui s'évapore, Burelbach

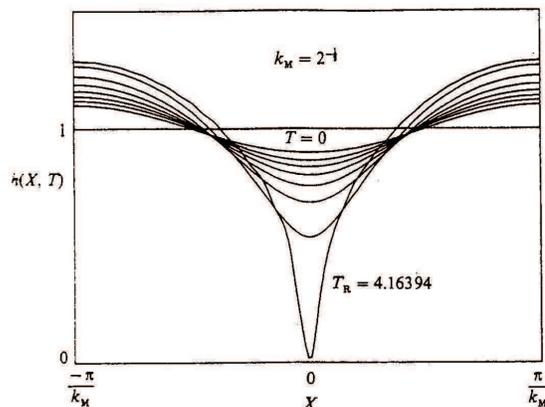


FIGURE 1.25 – Résultat issu de simulations numériques réalisées par Burelbach *et al.* [25]. Évolution temporelle du film d'épaisseur initiale $h_0(x) = 1 + 0.1 \sin(k_m x)$, avec k_m le nombre d'onde maximum de la théorie linéaire ($k_m = 1/\sqrt{2}$). Les tensions de surface n'arrivent pas à stabiliser les forces intermoléculaires, le film finit par se rompre au temps 4.16394 (T_R).

et al. prennent en compte différents effets supplémentaires. Lors de l'évaporation dans des conditions de quasi-équilibre, ils démontrent que la perte de masse et la force de recul de la vapeur s'ajoutent aux forces intermoléculaires pour déstabiliser davantage le film et précipiter ainsi sa rupture.

Lorsque l'évaporation est associée à des effets de non-équilibre, ceux-ci étant à l'origine d'une variation de la température interfaciale, ils induisent de la convection de Marangoni. Dans un premier temps, ne considérant que les phénomènes de non-équilibre, Burelbach *et al.* montrent que le film devient moins volatil, et par conséquent, qu'il se rompt moins facilement. Analysant ensuite le problème complet, c'est-à-dire avec la thermocapillarité, ils établissent un critère en-deçà duquel l'apparition de points secs est ralentie suite à la combinaison de l'effet Marangoni et des mécanismes de non-équilibre.

Dans une approche similaire à celle proposée par Burelbach *et al.*, Oron, Davis et Bankkof présentent un article de revue sur l'étude des films minces [86]. Sur base de l'hypothèse de lubrification, ils obtiennent également plusieurs équations d'évolution qui gouvernent le comportement spatio-temporel de l'épaisseur d'un film mince soumis à de nombreux effets physiques. Outre les effets physiques traités par Burelbach *et al.*, ils étudient l'influence de

1. la conductivité thermique de la paroi solide sur le flux de chaleur,
2. la variation des propriétés du fluide en fonction de la température,
3. la rotation de la paroi,
4. la courbure de la paroi.

Nous signalons finalement les travaux de Dasgupta *et al.* [33] qui ont mesuré l'épaisseur d'un film liquide mince et qui ont ainsi mis en évidence l'existence du film adsorbé. L'épaisseur de celui-ci a été déterminée sur base d'une méthode d'ellipsométrie, tandis que l'épaisseur du film liquide dans la *micro-région* et dans la *macro-région* a été obtenue par interférométrie. Parallèlement à ces développements, ils établissent également un modèle qui, à la suite d'un développement en série de Taylor, leur permet de proposer une solution approchée de l'épaisseur du film mince ainsi que de la différence de pression entre le liquide et la vapeur. Combinant leurs résultats expérimentaux avec ce modèle, ils parviennent à calculer la valeur de la constante de Hamaker (constante dont dépend la pression de disjonction).

1.4 Influence d'un gaz inerte

Les études que nous avons exposées ci-dessus supposent toutes que le film liquide s'évapore dans de la vapeur pure. Lorsque la phase gazeuse est composée en outre d'un gaz inerte, tel que de l'air, il apparaît de la diffusion de la vapeur dans ce dernier, ce qui influence le transfert thermique à l'interface liquide-vapeur. Le rôle joué par ce composant additionnel est très subtil et sa modélisation complexe.

Ha et Lai [57] sont les premiers à démontrer que l'évaporation d'une couche de liquide dans un gaz peut être à l'origine de cellules de convection bien qu'ils se soient fondés sur un modèle incorrect [59, 78]. À la suite des quatre hypothèses suivantes

1. l'interface liquide-gaz est indéformable,
2. l'épaisseur de la couche liquide reste constante durant l'évaporation,
3. la phase vapeur est asymptotiquement stationnaire,
4. le transfert thermique à l'interface liquide-gaz peut être inclus dans une condition aux limites à l'interface, à travers un coefficient (nombre de Biot) constant,

ils développent un modèle mathématique sur base des équations de la mécanique des fluides afin de décrire la situation. Considérant la distribution de température dans le liquide comme fixée, ils réalisent une analyse de stabilité linéaire, à la suite de laquelle, ils déterminent un nombre de Marangoni critique, au-delà duquel le système devient instable.

En 2004, Haut et Colinet généralisent l'étude de Ha et Lai [59]. Bien que fort complexe, leur modèle admet une solution à 1 dimension, appelée solution de référence, que les auteurs analysent. Une particularité de leurs recherches est l'obtention d'une relation analytique pour le taux d'évaporation. En plus de la résistance cinétique à l'évaporation et de la résistance de conduction, cette loi inclut une résistance de diffusion qui représente l'impact du gaz inerte sur le flux de masse. Lorsque l'épaisseur de la couche gazeuse n'est pas beaucoup plus grande que celle de la couche de liquide, et lorsque le taux d'évaporation est faible, Haut et Colinet montrent que l'hypothèse du *one sided model* est valable. Réduisant le problème à deux couches à celui d'un problème à une couche, ils généralisent ainsi le modèle de Burelbach *et al* [25] (quoiqu'ils négligent la déformation de l'interface et les forces de van der Waals). Sur base de cette hypothèse, ils étudient la stabilité du système et ils déterminent des expressions généralisées pour le coefficient de transfert de chaleur à l'interface liquide-gaz ainsi que pour le seuil critique d'apparition d'instabilités thermoconvectives.

Par la suite, Dondlinger *et al.* élargissent l'étude de stabilité réalisée par Haut et Colinet au domaine non linéaire [41]. Ils soulignent notamment l'importance de la température imposée à la base de la couche liquide ainsi que de son épaisseur sur la forme des cellules de convection qui apparaissent au-delà du seuil prédit par la théorie linéaire.

Au début des années 2000, Colinet *et al.* élaborent une expérience en microgravité, nommée ITEL *Interfacial Turbulence in Evaporating Liquids*, dans le but d'étudier l'effet de la présence d'azote dans la vapeur sur la dynamique d'évaporation d'une couche d'éthanol [30]. Le module ITEL a été intégré dans la fusée-sonde du programme MASER (*Material Science Experiment Rocket*) de l'ESA (*Agence Spatiale Européenne*), qui a volé en mars 2002. Grâce à un dispositif optique composé d'un Schlieren en réflexion et d'un tomographe optique composé de six interféromètres, le champ de température 3D du film liquide a été déterminé, ce qui a permis de mettre en évidence la dynamique chaotique liée à l'évaporation, et à l'effet Marangoni. La figure 1.26 illustre un de leurs résultats [76].

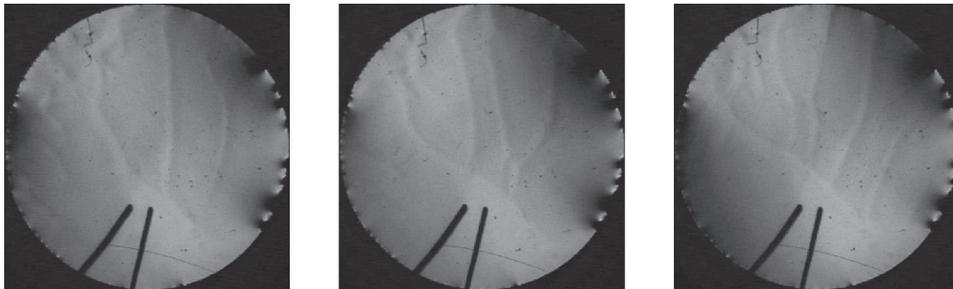


FIGURE 1.26 – Dynamique chaotique liée à l'évaporation : résultat de l'expérience en microgravité ITEL [76].

La conclusion de ces études sur l'évaporation d'un film liquide dans un gaz inerte est la suivante. Dans le cas d'une couche liquide qui s'évapore dans de la vapeur pure, la viscosité dynamique du gaz est largement inférieure à celle du liquide. Par conséquent, les fluctuations de pression dans le gaz restent généralement petites, ce qui limite les fluctuations de température à l'interface (pression et température sont liées à l'interface si on la suppose à l'équilibre), et donc l'apparition d'instabilités dues à la tension de surface. Par contre, en présence d'un second composant dans la phase gazeuse, même lorsque l'interface liquide-gaz est à l'équilibre thermodynamique, la pression partielle du composant volatil, étant liée à la température interfaciale, peut mener à des instabilités. En effet, même si les fluctuations de la pression totale dans la phase gazeuse restent petites, les pressions partielles peuvent varier suffisamment pour être à l'origine d'un gradient interfacial de température, et générer des mouvements de convection. En déstabilisant fortement le système, ces mouvements convectifs augmentent l'apport de chaleur à l'interface, et par conséquent le taux d'évaporation.