



**HAL**  
open science

# Évaporation de gouttes sur des fibres

Marie Corpart

► **To cite this version:**

Marie Corpart. Évaporation de gouttes sur des fibres. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASP136 . tel-04124399

**HAL Id: tel-04124399**

**<https://theses.hal.science/tel-04124399v1>**

Submitted on 10 Jun 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Évaporation de gouttes sur des fibres

*Evaporation of drops on fibers*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, Physique en Île de France (PIF)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Physique  
Réfèrent : Faculté des Sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Laboratoire de Physique des Solides** (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de **François BOULOGNE**, chargé de recherche, la co-direction de **Frédéric RESTAGNO**, directeur de recherche et la co-supervision de **Jessica DELAVOIERE**, ingénieure de recherche à Saint-Gobain Recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 08 décembre 2022, par

**Marie CORPART**

### Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Laurence TALINI</b> Directrice de Recherche, CNRS, Saint-Gobain Recherche	Présidente
<b>David BRUTIN</b> Professeur, Université Aix-Marseille	Rapporteur & Examineur
<b>Élise LORENCEAU</b> Directrice de Recherche, Université Grenoble Alpes	Rapporteuse & Examinatrice
<b>Noushine SHAHIDZADEH</b> Professeure, University of Amsterdam	Examinatrice



**Titre :** Évaporation de gouttes sur des fibres

**Mots clés :** Évaporation, Séchage, Gouttes, Fibres, Diffusion, Convection forcée

**Résumé :** Le but de cette thèse est de mieux comprendre le séchage de gouttes placées sur un milieu fibreux.

Premièrement, nous étudions l'évaporation, en régime diffusif, d'une goutte axisymétrique sur une fibre en combinant expériences, modélisations analytique et numérique. Nous montrons que, du fait de la courbure du substrat, le flux local d'évaporation d'une goutte axisymétrique sur une fibre est indépendant de l'angle de contact. De plus, la vitesse d'évaporation d'une goutte mouillante sur une fibre est correctement modélisée par un modèle de goutte sphérique. Ces résultats sont intégrés dans un modèle analytique, prenant en compte le refroidissement du liquide induit par l'évaporation qui permet de prédire les temps de vie des gouttes.

Dans un second temps, nous étudions des gouttes contenant des particules en suspension, s'évaporant en régime diffusif, et nous nous intéressons à l'effet de la courbure du substrat sur la

morphologie du dépôt final. Nous développons un modèle analytique, valable au début du séchage lorsque les lignes triples sont ancrées, permettant de calculer le nombre de particules accumulées au niveau des lignes triples au cours du temps. Ce calcul met en évidence que l'accumulation des particules au niveau des lignes triples au cours du régime ancré est beaucoup plus faible que dans le cas d'une goutte sessile ce qui conduit à un dépôt plus homogène que la « tâche de café » classiquement observé.

Pour finir nous effectuons des expériences de séchage en convection forcée. Ces expériences montrent que le temps de vie d'une goutte sur une fibre est inversement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de l'air. De plus, la durée de vie d'une goutte, placée à la jonction de deux fibres croisées en contact, est proportionnelle à l'étalement du liquide *i.e.* est inversement proportionnel à l'angle formé au niveau de la jonction.

**Title :** Evaporation of drops on fibers

**Keywords :** Evaporation, Drying, Drops, Fibers, Diffusion, Forced convection

**Abstract :** The aim of this thesis is to better understand the drying of drops placed on a fibrous medium.

First, we study diffusion-limited evaporation, of an axisymmetric drop on a fiber by combining experiments, analytical and numerical modelling. We show that, due to the curvature of the substrate, the evaporative flux of an axisymmetric drop placed on a fiber is independent of the contact angle. Furthermore, a spherical drop model correctly describes the evaporation rate of a wetting drop on a fiber. These results are integrated into an analytical model, taking into account the evaporative cooling of the liquid, which allows us to predict the droplets lifetimes.

In a second step, we study drops containing suspended particles, evaporating in a diffusive regime, and we examine the effect of the substrate curva-

ture on the morphology of the final deposit. We develop an analytical model, valid at the beginning of the drying process when the contact lines are pinned, allowing to calculate the number of particles accumulating at the contact lines over time. This calculation highlights that the number of accumulated particles at the contact lines during the pinned regime is much smaller than in the case of a sessile drop, which leads to a more homogeneous deposit than the "coffee ring" classically observed.

Finally, we perform forced-convective drying experiments. These experiments show that the lifetime of a drop on a fiber is inversely proportional to the square root of the air velocity. Additionally, the lifetime of a drop, placed at the junction of two touching crossed fibers, is proportional to the liquid spreading *i.e.* is inversely proportional to the angle between the two fibers at the junction.



# Remerciements

Voilà, c'est fini ! Après trois ans et demi passés au Laboratoire de Physique des Solides dans l'équipe MMOI, un stage de M2, une thèse et une soutenance plus tard il est temps pour moi, non sans émotion, de quitter le laboratoire. Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma thèse en commençant par adresser mes plus sincères remerciements aux membres de mon jury, David Brutin, Élise Lorenceau, Noushine Shahidzadeh et Laurence Talini. Je suis honorée que vous ayez accepté d'évaluer mon travail et je vous remercie pour tous vos commentaires constructifs et pour les discussions passionnantes lors de ma soutenance.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, François Boulogne et Frédéric Restagno, pour leurs précieux conseils, leur soutien et leurs encouragements tout au long de ma thèse. En particulier, merci François pour tout ce que tu m'as appris scientifiquement parlant, que ce soit sur le plan de la construction d'expériences ou du développement de codes ou de calculs théorique mais également pour ta rigueur scientifique, ta capacité à explorer des pans cachés de la littérature et ta façon de creuser les sujets jusqu'au fond des choses. Merci également Frédéric pour ta présence tout au long de ces trois ans, ta gentillesse, les nombreuses pâtisseries maison, toutes plus délicieuses les unes que les autres, que tu prépares et toutes les discussions, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir. Vous m'avez tous les deux énormément apporté, bien plus que je ne saurais l'écrire, et fait grandir et je vous remercie pour votre confiance et votre soutien.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à toutes les personnes impliquées dans le projet de ma thèse à Saint-Gobain Recherche ainsi qu'aux membres de l'équipe PIL que j'ai pu côtoyer pendant ces trois ans. Je voudrais en particulier remercier Emmanuelle Gouillart, Boris Jaffrenou, Mathias Agnély, Rémi Deleurence, Marie Lamblet et Jessica Delavoipière pour leur suivi attentif et les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir pendant ces trois ans. Marie et Jessica, merci pour votre confiance et de m'avoir permis de réaliser cette thèse. Ça a été un réel plaisir de travailler avec vous et je retiens la richesse de nos échanges, votre gentillesse et votre générosité. Jessica, j'ai énormément apprécié travailler directement avec toi et je voudrais te remercier pour ces trois ans, pour ta pertinence scientifique, ton rire communicatif, toutes nos discussions et ton écoute bienveillante.

Au cours de ma thèse j'ai eu la chance de collaborer avec Christophe Poulard et Julien Dervaux qui m'ont fait découvrir certains aspects de la vie de théoricien et de numéricien et je tiens à les remercier vivement pour cette collaboration très enrichissante. Je voudrais également exprimer ma gratitude à Thomas Séon et Cyrille Hamon, mes tuteur et parrain de thèse. Merci pour votre bienveillance et vos commentaires constructifs au cours de mes comités de suivi. Je remercie en particulier Thomas d'avoir fait, à chaque fois, le déplacement depuis Paris malgré les difficultés liées à l'épidémie de Covid.

---

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'opportunité de co-encadrer trois stagiaires et je voudrais remercier chaudement Alkahf Aboutiman, Loïc Jouan et Félix Keil pour leur implication et les jolis résultats qu'ils ont obtenus. Je voudrais également remercier Albane Gandilhon, Amélie Pages, Bilal Khelifi et Simon Papine-Paktoris que j'ai encadrés pendant leurs journées d'immersion au laboratoire. Merci pour votre motivation et votre capacité à poser des questions que je n'avais pas envisagées! Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite.

Je suis également reconnaissante au Laboratoire de Physique des Solides pour les ressources et le soutien nécessaires au bon déroulé de ma thèse. Je voudrais notamment remercier tous les services supports : Elinstru et les services chimie, mécanique, informatique et administratif pour tout ce qu'ils font au quotidien pour nous épauler et nous faciliter la vie. Un merci tout particulier à Mélanie Decreane et Véronique Thieulart pour leur efficacité redoutable et leur aide précieuse pour toutes les tâches administratives.

Je tiens également à remercier tous mes collègues du groupe MMOI. Grâce à vous, nous évoluons dans une équipe où il fait bon vivre! Un merci tout particulier à Anniina pour la confiance que tu m'as accordée lors de mon stage de M2 qui m'a permis d'entrer dans l'équipe. Merci également pour ta gentillesse, ta façon de voir toujours le positif et tes encouragements. Merci également à Emmanuelle Rio pour ta bienveillance et ton engagement. Vous êtes toutes les deux une vraie source d'inspiration pour moi, pour la suite de mon parcours professionnel. Sandrine, merci pour tout, que ce soit pour ton soutien technique ou moral mais également pour toutes nos discussions plus ou moins sérieuses.

Je voudrais également remercier tous les post-docs et thésards de l'équipe, passés ou présents, que j'ai pu rencontrer au cours de ma thèse. Parmi eux, un merci tout particulier à Julian qui m'a supportée du stage de master à la fin de la thèse (presque) sans râler alors qu'on partageait le même bureau (un exploit!). Merci pour toutes les discussions, les cafés plus ou moins rapides, les blagues (de très bon goût) et surtout ton soutien et ta gentillesse pendant ces trois ans et demi. Un immense merci à Raphaëlle et Marina, mes co-voitureuses de l'extrême, pour toutes nos aventures, nos râleries, nos rires et les colliers de fleurs! Manon merci pour tout et notamment ton écoute dans les moments difficiles et tes bons conseils (en bricolage mais pas que;)). Merci Chiara pour ta bonne humeur, ton humour et nos discussions qui me donnaient toujours le sourire. Tiago, merci pour ton amitié depuis toutes ces années, ta gentillesse et ton soutien dans les moments difficiles. Suzanne et Alexis nos respos thésards de qualité, merci de prendre aussi bien soin de nous (et merci Alexis pour la crêpe!). Un grand merci également au reste de la team "Lunch inside", Théophile pour ton humour et ta répartie qui ne manquent jamais de me faire rire et Alice R. pour ton altruisme et toutes tes petites attentions du quotidien. Pour finir, je voudrais faire un remerciement groupé à tous les membres de l'équipe que j'ai pu côtoyer et avec qui j'ai eu moins l'occasion d'échanger, Laura, Élina, Marion G. (merci pour les bons conseils pour Amsterdam), Jonas, Marion B., Alice E., Anastasia, Aymeric, Baptiste, ...

Enfin, je tiens à remercier mes amis, sans leur soutien indéfectible, je n'aurais pas pu mener à bien ce travail. Je ne vais pas me risquer à citer tous les noms ici mais mille merci à tous ceux qui ont été là pour moi avant et pendant cette thèse. Merci aux copains de Lyon et de PC, plus particulièrement à la team du bar, pour toutes ces soirées, ces vacances et ces bons moments partagés. Une petite pensée toute particulière pour mes copines de longues date, presque des soeurs, Laura, Alex et Chloé. Merci pour votre amitié si précieuse, votre soutien sans faille et tous les moments partagés au cours de ces quinze dernières années.

Je veux également dire un immense merci à ma famille pour le soutien et l'amour incondi-

---

nel que vous m'apportez au quotidien, sans lesquels je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui. Un merci tout particulier à mon papa pour sa relecture attentive des premiers chapitres et à ma soeur Lise et à ma maman pour le courage et la patience dont elles ont fait preuve en lisant entièrement ce manuscrit (annexes comprises) pour y débusquer les nombreuses fautes d'orthographe et d'inattention que j'avais pu faire lors du premier jet.

Enfin et surtout je veux remercier celui qui partage ma vie et qui a été le témoin direct des moments de joie mais aussi de doutes de cette thèse. Merci Paul de toujours croire en moi, souvent bien plus que moi, et d'être toujours à mes côtés.



# Table des matières

Introduction générale	1
<b>1 État de l’art</b>	<b>3</b>
1.1 Évaporation de gouttes sphériques	4
1.1.1 Évaporation d’une goutte sphérique en régime diffusif	4
1.1.2 Refroidissement du liquide induit par l’évaporation	6
1.1.3 Effets radiatifs	11
1.1.4 Effets convectifs – Effet de Stefan et convection naturelle	11
1.1.5 Autres effets	16
1.1.6 Évaporation en convection forcée d’une goutte sphérique	18
1.2 Évaporation de gouttes sessiles	21
1.2.1 Mouillage et géométrie de la goutte	21
1.2.2 Évaporation isotherme d’une goutte sessile – impact du mouillage sur l’évaporation	23
1.2.3 Évaporation isotherme d’une goutte sessile en régime ancré – écoulement capillaire et effet <i>tache de café</i>	30
1.2.4 Refroidissement du liquide induit par l’évaporation – impact des propriétés thermiques du substrat sur le flux total d’évaporation et la température du liquide	35
1.2.5 Refroidissement du liquide induit par l’évaporation – écoulements thermo-capillaires et thermo-gravitaires dans le liquide	38
1.3 Évaporation de gouttes placées sur un substrat courbé	41
1.3.1 Gouttes sessiles posées sur un substrat courbé	41
1.3.2 Gouttes placées sur un substrat cylindrique	43
1.4 Conclusion et problématique	47
<b>2 Application pédagogique de l’état de l’art – Mesure d’humidité par psychrométrie</b>	<b>49</b>
2.1 Mesure d’humidité par psychrométrie	50
2.2 Construction d’un psychromètre et résultats expérimentaux	52
2.2.1 Montage expérimental	52
2.2.2 Effet de la vitesse de l’air sur le refroidissement du liquide	53
2.2.3 Effet de l’humidité relative sur le refroidissement	53
2.3 Mesures d’humidité par psychrométrie	55
2.3.1 Relation entre humidité et chute de température : équation et coefficient psychrométriques	55
2.3.2 Détermination du coefficient psychrométrique dans un modèle de goutte sphérique	56
2.3.3 Effet de la vitesse de l’air sur le coefficient psychrométrique	57

2.3.4	Mesure expérimentale de l'humidité et construction d'un diagramme de Carrier . . . . .	59
2.4	<b>Conclusion</b> . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Évaporation en diffusion simple d'un liquide déposé sur une fibre – Effets liés à la géométrie du système</b>	<b>63</b>
3.1	<b>État de l'art – Morphologie d'un liquide déposé sur une fibre</b> . . . . .	64
3.1.1	Film de liquide enduisant une fibre : existence et stabilité . . . . .	64
3.1.2	Morphologies d'une goutte sur une fibre . . . . .	66
3.1.3	Résumé de l'état de l'art . . . . .	72
3.2	<b>Évaporation d'une gaine de liquide enrobant une fibre</b> . . . . .	73
3.2.1	Calculs numériques et analytiques du flux d'évaporation . . . . .	73
3.2.2	Discussion des résultats . . . . .	75
3.3	<b>Évaporation d'une goutte axisymétrique sur une fibre</b> . . . . .	78
3.3.1	Calculs numériques du flux d'évaporation . . . . .	79
3.3.2	Résultats – Effet de l'angle de contact et des dimensions de la goutte sur le flux local d'évaporation . . . . .	81
3.3.3	Résultats – Effet global de la fibre sur la vitesse d'évaporation du liquide . . . . .	86
3.4	<b>Conclusion et perspectives</b> . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Évaporation en diffusion simple d'une goutte sur une fibre – Effets liés au refroidissement du liquide induit par l'évaporation</b>	<b>95</b>
4.1	<b>Refroidissement induit par l'évaporation d'une goutte d'eau sphérique</b>	96
4.1.1	Description de la variation des propriétés physico-chimiques du système avec la température . . . . .	96
4.1.2	Calcul de la température du liquide . . . . .	101
4.1.3	Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de résolution . . . . .	106
4.1.4	Conclusion partielle . . . . .	108
4.2	<b>Refroidissement et évaporation d'une goutte posée sur une fibre</b> . . . . .	109
4.2.1	Calcul du flux de chaleur échangé entre la goutte et la fibre . . . . .	109
4.2.2	Température dans une goutte sur une fibre – rôle de la fibre dans les échanges thermiques . . . . .	112
4.2.3	Calculs du flux d'évaporation et du temps de vie d'une goutte sphérique sur une fibre . . . . .	114
4.3	<b>Comparaison entre les temps de vie des gouttes mesurés expérimentalement et les prédictions du modèle</b> . . . . .	114
4.3.1	Description des expériences et résultats bruts . . . . .	114
4.3.2	Discussion et comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux . . . . .	117
4.4	<b>Conclusion et perspectives</b> . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Effet tache de café pour une goutte posée sur une fibre</b>	<b>125</b>
5.1	<b>Constats expérimentaux</b> . . . . .	126
5.2	<b>Calcul de l'écoulement, induit par l'évaporation, dans une goutte axisymétrique sur une fibre</b> . . . . .	128
5.2.1	Forme de la goutte . . . . .	129

5.2.2	Hydrodynamique générale . . . . .	130
5.2.3	Évaporation du liquide . . . . .	132
5.2.4	Vitesse moyenne du liquide en direction des lignes triples . . . . .	132
5.2.5	Commentaires sur la validité de la description du flux total d'évaporation . . . . .	133
<b>5.3</b>	<b>Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Transport de particules à la ligne de contact . . . . .</b>	<b>135</b>
5.3.1	Évolution temporelle du système . . . . .	136
5.3.2	Écoulement du liquide et transport des particules en direction de la ligne de contact . . . . .	140
<b>5.4</b>	<b>Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Nombre de particules accumulées à la ligne de contact . . . . .</b>	<b>143</b>
5.4.1	Advection d'une tranche de fluide jusqu'à la ligne de contact . . . . .	143
5.4.2	Calcul du nombre de particules accumulées à la ligne de contact . . . . .	145
<b>5.5</b>	<b>Conclusion et perspectives . . . . .</b>	<b>149</b>
<b>6</b>	<b>Perspectives - Séchage convectif de gouttes placées sur un réseau de fibres . . . . .</b>	<b>151</b>
<b>6.1</b>	<b>Évaporation en convection forcée d'une goutte placée sur un milieu fibreuse . . . . .</b>	<b>152</b>
6.1.1	Montage expérimental . . . . .	152
6.1.2	Évaporation d'une goutte sur une fibre en convection forcée . . . . .	153
6.1.3	Évaporation d'une goutte sur deux fibres croisées . . . . .	156
<b>6.2</b>	<b>Écoulement dans une goutte posée soumise à un flux d'air externe – effet de la géométrie du substrat . . . . .</b>	<b>158</b>
6.2.1	Montage expérimental et principe des mesures . . . . .	158
6.2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	159
6.2.3	Modélisation du problème en loi d'échelle . . . . .	162
6.2.4	Discussion . . . . .	165
<b>6.3</b>	<b>Conclusions et perspectives . . . . .</b>	<b>167</b>
	<b>Conclusion générale . . . . .</b>	<b>171</b>
	<b>Annexes . . . . .</b>	<b>174</b>
<b>A</b>	<b>Calculs de la morphologie d'une goutte axisymétrique sur une fibre . . . . .</b>	<b>175</b>
<b>B</b>	<b>Calculs de l'évaporation d'un manchon de liquide . . . . .</b>	<b>179</b>
<b>C</b>	<b>Propriétés physico-chimiques de l'eau, du cyclohexane et de l'octane . . . . .</b>	<b>187</b>
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>193</b>



# Introduction générale

L'évaporation est un phénomène du quotidien, omniprésent dans la nature mais également dans les procédés industriels. C'est un phénomène hors équilibre complexe de changement de phase couplant des transferts de masse et de chaleur qui peuvent se produire de manière diffusive, convective ou radiative.

L'évaporation de gouttes sphériques présente un intérêt particulier dans divers domaines où des aérosols sont présents. Ces derniers sont produits dans le cadre de différents événements naturels tels que la formation de brouillard, de nuages ou d'embruns marins. Ces aérosols ont des effets complexes sur le bilan radiatif de la Terre notamment en diffusant la lumière et *via* leur rôle de centres de nucléation pour la vapeur d'eau. Les aérosols sont également produits par les animaux et les humains lorsqu'ils respirent et parlent, ce qui a suscité un intérêt récent dans la modélisation de transmission de maladies. Dans l'industrie, les techniques de refroidissement, d'application de peinture ou de dispersion de carburant dans les moteurs reposent également sur l'atomisation de liquides volatils dont l'évaporation joue un rôle fondamental dans la compréhension de ces systèmes.

Le dépôt d'un matériau sur des surfaces de manière contrôlée est également un aspect clé pour une large gamme d'applications. Parmi les techniques de revêtement, le revêtement par voie liquide consistant à couvrir la surface avec un matériau liquide puis à le solidifier est largement utilisé. La plupart du temps, cette solidification passe par l'évaporation d'un liquide contenant le matériel d'intérêt à déposer sur la surface. L'évaporation des gouttes posées représente donc un sujet d'importance majeure dans de nombreuses applications comme l'impression par jet d'encre, la micro/nano-fabrication ou les analyses biochimiques. Cependant, sa compréhension profonde est délicate car la dynamique de l'évaporation est contrôlée par l'interaction complexe de plusieurs phénomènes physiques tels que le mouillage du substrat, les échanges de masse et de chaleur entre le liquide et son environnement, et les écoulements au sein du liquide.

Alors que l'évaporation de gouttes sphériques ou déposées sur des substrats plans a été largement analysée au cours de ces cinquante dernières années, les études sur l'évaporation dans d'autres géométries restent rares. Cependant, les gouttes sur des matériaux fibreux représentent également une situation pertinente pour de nombreuses applications telles que le séchage des filtres, de textiles ou de matériaux d'isolation.

L'objet de cette thèse est donc d'étudier en détails l'évaporation d'une goutte sur une fibre et, en particulier, de mieux comprendre l'impact de la courbure du substrat sur le séchage. Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Saclay et a été financée par Saint-Gobain dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche (CIFRE).

Afin d'appréhender les effets liés au mouillage des fibres, aux échanges de matière et de chaleur, entre la goutte et son environnement, et aux écoulements dans la goutte, nous avons combiné dans cette thèse le développement de modèles analytiques avec des simulations numériques et des expériences modèles.

Dans un premier temps, nous présentons, dans le chapitre 1, les travaux de la littérature concernant l'évaporation de gouttes sphériques et de gouttes posées sur des substrats plans pour dégager les ingrédients clés, nécessaires à la compréhension de l'évaporation de gouttes. Nous utilisons ensuite cet état de l'art dans le chapitre 2 pour expliquer de manière pédagogique le principe de la mesure d'humidité relative par psychrométrie. Nous proposons une réalisation expérimentale d'un psychromètre ainsi qu'un modèle simple permettant de comprendre son fonctionnement. Ce chapitre peut être utilisé comme exemple expérimental pour introduire certains grands concepts de la thermodynamique et de la mécanique des fluides à des étudiants en physique.

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à l'évaporation, en régime diffusif, de gouttes de liquide pur déposées sur des fibres. Après un rapide état de l'art sur le mouillage des fibres, nous développons, dans le chapitre 3, un modèle analytique couplé à des simulations numériques pour décrire le flux d'évaporation d'un cylindre de liquide et d'une goutte axisymétrique sur une fibre. Pour cette dernière, nous nous attachons notamment à découpler l'effet de l'angle de contact et des dimensions de la goutte. Les résultats obtenus sont ensuite intégrés dans un modèle analytique développé dans le chapitre 4 permettant de calculer la température d'équilibre d'une goutte posée sur une fibre prenant en compte le refroidissement induit par l'évaporation et les échanges de chaleur entre la goutte et son environnement. Ce modèle est utilisé pour calculer le temps de vie de gouttes de différents liquides placées sur des substrats de composition variable qui sont comparés avec succès aux temps de vie mesurés expérimentalement.

Dans un troisième temps, dans le chapitre 5, nous étudions l'évaporation en régime diffusif d'une goutte, contenant des particules, placée sur une fibre. Nous nous intéressons tout particulièrement à l'effet de la courbure du substrat sur le transport de particules induit par l'évaporation et sur la morphologie du dépôt final. Les résultats établis dans le chapitre 3 sont utilisés pour développer un modèle analytique permettant de décrire l'évolution temporelle du système, le champ de vitesse dans le liquide et l'accumulation de particules au niveau des lignes de contact. Les résultats du modèle sont ensuite comparés à ceux obtenus pour une goutte posée sur un substrat plan. Nous réalisons également des observations expérimentales qui sont en accord qualitatif avec le modèle développé.

Pour finir, le chapitre 6 présente un dispositif expérimental développé pendant ma thèse pour effectuer des expériences de séchage en convection forcée. Ce chapitre rassemble les résultats préliminaires obtenus sur l'évaporation convective d'une goutte de liquide pur, ou contenant des particules, placée sur une fibre ou à la jonction de deux fibres croisées en contact.

# Chapitre 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Évaporation de gouttes sphériques</b>	<b>4</b>
1.1.1	Évaporation d'une goutte sphérique en régime diffusif	4
1.1.2	Refroidissement du liquide induit par l'évaporation	6
1.1.3	Effets radiatifs	11
1.1.4	Effets convectifs – Effet de Stefan et convection naturelle	11
1.1.5	Autres effets	16
1.1.6	Évaporation en convection forcée d'une goutte sphérique	18
<b>1.2</b>	<b>Évaporation de gouttes sessiles</b>	<b>21</b>
1.2.1	Mouillage et géométrie de la goutte	21
1.2.2	Évaporation isotherme d'une goutte sessile – impact du mouillage sur l'évaporation	23
1.2.3	Évaporation isotherme d'une goutte sessile en régime ancré – écoulement capillaire et effet <i>tache de café</i>	30
1.2.4	Refroidissement du liquide induit par l'évaporation – impact des propriétés thermiques du substrat sur le flux total d'évaporation et la température du liquide	35
1.2.5	Refroidissement du liquide induit par l'évaporation – écoulements thermo-capillaires et thermo-gravitaires dans le liquide	38
<b>1.3</b>	<b>Évaporation de gouttes placées sur un substrat courbé</b>	<b>41</b>
1.3.1	Gouttes sessiles posées sur un substrat courbé	41
1.3.2	Gouttes placées sur un substrat cylindrique	43
<b>1.4</b>	<b>Conclusion et problématique</b>	<b>47</b>

---

La littérature traitant de l'évaporation de gouttes est immense, nous essayons dans ce chapitre d'expliquer comment traiter un problème d'évaporation et d'analyser les différents effets qui peuvent intervenir. Nous commençons tout d'abord par nous intéresser à l'évaporation de gouttes sphériques et nous présentons, de manière assez scolaire, les calculs classiques menés pour décrire le système. Nous nous intéressons ensuite au cas de gouttes posées sur un substrat et nous proposons une revue de la littérature du sujet sur les soixante dernières années.

## 1.1 Évaporation de gouttes sphériques

Dans cette première partie nous prenons le parti de nous focaliser uniquement sur l'évaporation de gouttes sphériques de liquide pur, macroscopiques, de quelques millimètres de diamètre maximum, isolées, et s'évaporant à température et pression ambiante. Nous nous concentrons essentiellement sur l'évaporation de gouttes d'eau même si des études concernant d'autres liquides simples peuvent être prises occasionnellement comme exemple.

### 1.1.1 Évaporation d'une goutte sphérique en régime diffusif

#### Description du phénomène

L'évaporation est le processus de vaporisation d'un liquide piloté par la différence entre la pression partielle de vapeur au niveau de la surface du liquide et la pression de vapeur de l'air ambiant  $p_\infty$  qui est à l'origine d'un flux de vapeur dans l'air. L'évaporation est donc limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air. Du fait de la vaporisation du liquide, l'air juste au-dessus de l'interface est considéré comme saturé en vapeur, ce qui signifie que la pression partielle de vapeur est égale à la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$  du corps considéré, évaluée à la température de l'interface. Pour rappel, la pression de vapeur saturante est la pression à laquelle un liquide ou un solide pur est en équilibre avec sa vapeur et ne dépend que de la température.

La variation de la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$  avec la température vérifie l'équation de Clausius-Clapeyron [86, 198] :

$$\frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \frac{h_{\text{ev}}M p_{\text{sat}}}{\mathcal{R}T^2}, \quad (1.1)$$

où  $h_{\text{ev}}$  est l'enthalpie de vaporisation du corps considéré,  $M$  sa masse molaire et  $\mathcal{R}$  la constante des gaz parfaits. En considérant que l'enthalpie de vaporisation ne dépend pas de la température, l'équation de Clausius-Clapeyron s'écrit :

$$\frac{p_{\text{sat}}}{p^\circ} = \exp\left(\frac{-h_{\text{ev}}M}{\mathcal{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right)\right). \quad (1.2)$$

Si la pression partielle de vapeur dans l'air  $p_\infty$  est supérieure à la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$ , alors on observe une condensation de la vapeur, c'est ce qu'il se passe quand un nuage se forme par exemple. À l'inverse si  $p_\infty < p_{\text{sat}}$  alors le liquide s'évapore. Le temps que met le liquide à s'évaporer dépend de la valeur de  $p_{\text{sat}}$ . Un liquide est dit volatil s'il s'évapore en un temps relativement court ce qui correspond à une pression de vapeur saturante élevée.

On peut définir le ratio de pression de vapeur ou humidité relative  $\mathcal{R}_H$ , qui compare ces deux pressions :

$$\mathcal{R}_H = \frac{p_\infty}{p_{\text{sat}}}, \quad (1.3)$$

si  $\mathcal{R}_H < 1$ , le liquide s'évapore.

Dans le début de ce chapitre (1.1.1, 1.1.2 et 1.1.3) nous nous intéressons uniquement à l'évaporation d'un liquide pur en régime diffusif. Ceci signifie que (a) l'atmosphère dans laquelle s'évapore la goutte est immobile et (b) le changement de phase liquide/gaz au niveau de la surface du liquide est beaucoup plus rapide que la diffusion de la vapeur dans l'air. Nous discuterons de ces hypothèses dans les parties 1.1.4 et 1.1.5. Nous décrirons également l'évaporation de gouttes sphériques en convection forcée dans la partie 1.1.6.

## Historique

L'évaporation de liquide est un sujet d'étude assez ancien. Depuis Maxwell à la fin du 19ème siècle [138], l'évaporation est considérée comme un processus contrôlé par la diffusion de la vapeur dans l'air. Maxwell étudie l'évaporation d'un liquide en faisant un parallèle avec l'électrostatique, le flux surfacique des molécules de vapeur qui diffusent dans l'air  $\vec{j}$  et le champ de concentration en vapeur dans l'air  $c$  sont les analogues respectifs du champ électrique  $\vec{E}$  et du potentiel  $V$  créés par une sphère conductrice portée à un potentiel constant.

Au cours de la même période, le physicien russe Sreznevsky [203] étudie l'évaporation d'une goutte posée à l'extrémité d'un tube cylindrique vertical qu'il peut gonfler de manière contrôlée. Il mesure par microscopie la variation de la hauteur de la calotte sphérique en fonction du temps. Il constate que la variation du volume de la goutte au cours du temps est proportionnelle au périmètre de la goutte et donc à son rayon.

En 1910, Morse [145] étudie la sublimation de sphères d'iode posées sur une balance. Il montre que la perte de masse due à la sublimation de l'iode est proportionnelle au rayon de la sphère et non pas, là encore, à sa surface.

C'est Langmuir [121] qui en 1918 propose une description analytique des résultats expérimentaux que nous venons de présenter. Il écrit les équations modernes de la diffusion de la vapeur dans l'air pour une géométrie sphérique, par analogie avec celles obtenues pour la conduction de chaleur. Il montre que le flux d'évaporation diffusif total d'une goutte sphérique de rayon  $R$  n'est pas proportionnel à  $R^2$  mais à  $R$ . En raison de la courbure de la surface de la goutte, le flux d'évaporation n'est pas proportionnel à la surface de l'interface liquide/air.

## Flux d'évaporation et temps de vie d'une goutte sphérique

Ici nous proposons de réécrire les calculs de Langmuir [121] de manière moderne en nous inspirant la revue de Fuchs [86].

On considère une goutte sphérique de rayon  $R$  s'évaporant en régime diffusif dans l'air. Les symétries du problème indiquent que la concentration en vapeur dans l'air ne dépend que de la coordonnée radiale  $r$ . Dans un premier temps, nous considérons que l'évaporation se fait de manière adiabatique *i.e.* que la température du liquide  $T_l$  est égale à la température de l'air  $T_\infty$ . Au niveau de l'interface, l'air est saturé, la concentration en vapeur est égale à la concentration de vapeur saturante  $c_{\text{sat}}(T_\infty)$ . Les conditions aux limites sont donc :

$$c(r = R) = c_{\text{sat}}(T_\infty), \quad (1.4a)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c(r) = c_\infty, \quad (1.4b)$$

où  $c_\infty$  est la concentration en vapeur dans l'air loin de l'interface.

En considérant que la vapeur est un gaz parfait la concentration de vapeur saturante s'écrit :

$$c_{\text{sat}}(T) = \frac{p_{\text{sat}}(T)M}{\mathcal{R}T}. \quad (1.5)$$

Le processus est quasi-stationnaire si l'établissement du gradient de concentration est beaucoup plus rapide que l'évaporation du liquide. Le temps que met le gradient de concentration à s'établir  $\tau_M$  s'écrit :  $\tau_M \sim R^2/\mathcal{D}$ , avec  $\mathcal{D}$  le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. Ce temps correspond au temps typique de diffusion des molécules sur une distance de l'ordre du

rayon de la goutte. Pour une goutte d'eau de rayon  $R \approx 1$  mm s'évaporant dans l'air à  $20$  °C,  $\mathcal{D} \approx 2,4 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s [167], on a  $\tau_M \approx 0,05$  s. Le processus peut donc être considéré comme stationnaire si le temps de vie de la goutte  $\tau_{ev}$  est très supérieur à  $0,05$  s ce qui est en général observé.

Le champ de concentration est donc solution de l'équation de Laplace  $\Delta c = 0$  dont la résolution nous permet d'écrire le flux total d'évaporation d'une goutte sphérique  $Q_{ev} = -4\pi R^2 \mathcal{D} \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=R}$  :

$$Q_{ev} = Q_0(1 - \mathcal{R}_H), \quad (1.6)$$

où l'humidité relative est  $\mathcal{R}_H = c_\infty/c_{sat}(T_\infty)$  et

$$Q_0 = 4\pi R \mathcal{D} c_{sat}(T_\infty), \quad (1.7)$$

est le flux d'évaporation isotherme d'une goutte sphérique de rayon  $R$  s'évaporant dans une atmosphère dépourvue de vapeur,  $\mathcal{R}_H = 0$ . Le flux d'évaporation est bien proportionnel au rayon de la goutte comme observé par Sreznevsky [203] et Morse [145].

Enfin, on peut calculer le temps que met la goutte à s'évaporer,  $\tau_{ev}$ , en écrivant la conservation de la masse du liquide qui s'évapore,  $Q_{ev} = -\rho \frac{d\Omega}{dt}$ , où  $\Omega$  est le volume de la goutte et  $\rho$  la masse volumique du liquide. L'intégration de cette équation donne :

$$\tau_{ev} = \frac{\tau_0}{(1 - \mathcal{R}_H)}, \quad (1.8)$$

où

$$\tau_0 = \frac{\rho R_0^2}{2\mathcal{D}c_{sat}(T_\infty)}, \quad (1.9)$$

est le temps que met une goutte sphérique de rayon initial  $R_0$  à s'évaporer de manière isotherme dans une atmosphère dépourvue de vapeur.

Le temps de vie d'une goutte sphérique est donc proportionnel à son rayon au carré. Cette loi, connue sous le nom de *R<sup>2</sup>-law* dans la littérature [75], est bien retrouvée expérimentalement [86].

La condition pour considérer le transport quasi-stationnaire devient donc :

$$\frac{\tau_M}{\tau_0} \sim \frac{c_{sat}}{\rho} \ll 1, \quad (1.10)$$

qui est indépendante du rayon de la goutte.

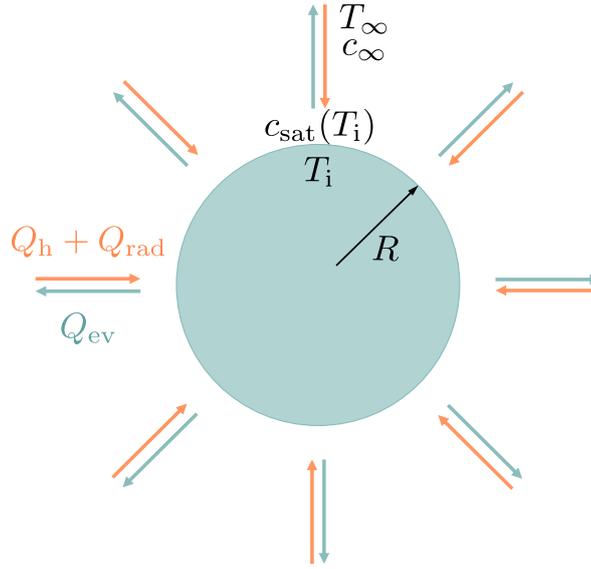
Pour l'eau à  $T_\infty = 20$  °C,  $c_{sat} = 1,72 \times 10^{-2}$  kg/m<sup>3</sup> et  $\rho = 998,2$  kg/m<sup>3</sup> [167] donc  $\tau_D/\tau_0 \sim 10^{-5}$ . L'hypothèse de stationnarité est donc vérifiée *a posteriori*.

## 1.1.2 Refroidissement du liquide induit par l'évaporation

### Généralités sur le couplage entre l'évaporation et le refroidissement du liquide

Pour vaporiser le liquide, il faut apporter de l'énergie au système égale à l'enthalpie de vaporisation du liquide  $h_{ev}$ . L'évaporation est donc un phénomène endothermique conduisant à un refroidissement du liquide dont l'amplitude dépend des propriétés physico-chimiques du liquide considéré. Dans toute la suite, la température du liquide à la surface de la goutte est notée  $T_i \leq T_\infty$ . La situation est représentée schématiquement sur la figure 1.1.

Dans cette partie, nous nous basons sur les travaux de Fuchs [86], Netz et Eaton [146, 147] et Sobac *et al.* [198] pour décrire le refroidissement du liquide.



**Figure 1.1** Représentation schématique d'une goutte sphérique s'évaporant en régime diffusif.

Le refroidissement du liquide a deux conséquences. Premièrement, la température n'est plus uniforme dans l'air, il y a un gradient de température entre la surface de la goutte et l'air loin de la goutte qui est responsable d'un flux de chaleur  $Q_h$  reçu par le liquide. Du fait de la différence de température le liquide reçoit également un flux de chaleur radiatif  $Q_{rad}$ . Le bilan d'énergie du système, décrivant le couplage entre l'évaporation du liquide et son refroidissement s'écrit :

$$h_{ev}Q_{ev} = -(Q_h + Q_{rad}). \quad (1.11)$$

La deuxième conséquence est une modification de la condition aux limites à l'interface liquide/air :  $c_{sat}(r = R) = c_{sat}(T_i)$ .

### Couplage évaporation/refroidissement en régime diffusif

En régime purement diffusif, quasi-stationnaire et en supposant que l'enthalpie de vaporisation  $h_{ev}$  et le coefficient de diffusion de la vapeur  $\mathcal{D}$  sont indépendants de la température, le flux d'évaporation donné par l'équation (1.6) se réécrit :

$$Q_{ev} = 4\pi R\mathcal{D}(c_{sat}(T_i) - c_{\infty}). \quad (1.12)$$

Nous discuterons de l'impact de la variation de  $h_{ev}$  et  $\mathcal{D}$  avec la température sur le flux d'évaporation d'une goutte d'eau dans le chapitre 4.

Le temps de vie de la goutte se réécrit également :

$$\tau_{ev} = \frac{\tau_0}{\left(\frac{c_{sat}(T_i)}{c_{sat}(T_{\infty})} - \mathcal{R}_H\right)}. \quad (1.13)$$

Pour décrire l'évaporation du liquide, il faut déterminer la température  $T_i$ . Dans un premier

temps, on néglige les radiations et on se place en régime purement diffusif pour le transport de chaleur.

Le processus est quasi-stationnaire si l'établissement du gradient de température est beaucoup plus rapide que l'évaporation du liquide, mesurée par  $\tau_0$  (Eq. (1.9)). Le gradient de température dans l'air s'établit sur un temps caractéristique  $\tau_T^{\text{air}} \sim R^2/\alpha_{\text{air}}$  où  $\alpha_{\text{air}}$  est la diffusivité thermique de l'air.

La diffusivité thermique  $\alpha$  d'un corps s'écrit en fonction de sa conductivité thermique  $\lambda$ , sa masse volumique  $\rho$  et sa capacité thermique massique à pression constante  $C_p$ ,  $\alpha = \lambda/(\rho C_p)$ .

Le régime quasi-stationnaire est donc atteint si  $\frac{D}{\alpha_{\text{air}}} \frac{c_{\text{sat}}}{\rho} \ll 1$ . Ce ratio est indépendant de la taille de la goutte et vaut environ  $1 \times 10^{-5}$  pour l'eau s'évaporant à température ambiante [167].

L'hypothèse de régime quasi-stationnaire implique également que la température dans la goutte a atteint sa valeur d'équilibre  $T_i$  et est uniforme dans le liquide. Pour que cette hypothèse soit valide, il faut que la diffusion de la chaleur dans la goutte se fasse sur un temps beaucoup plus court que l'évaporation du liquide *i.e.*  $\tau_T^{\text{L}} \sim R^2/\alpha_{\text{L}} \ll \tau_0$  où  $\alpha_{\text{L}}$  est le coefficient de diffusion de la chaleur dans le liquide [198]. Pour l'eau,  $\alpha_{\text{L}} \approx 1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  [167], d'où  $\frac{D}{\alpha_{\text{L}}} \frac{c_{\text{sat}}}{\rho} \approx 1 \times 10^{-3} \ll 1$ . Les transports de masse et de chaleur sont donc bien quasi-stationnaires.

Par analogie avec le transport de masse on obtient :

$$Q_h = -4\pi R \lambda_{\text{air}} (T_\infty - T_i), \quad (1.14)$$

où  $\lambda_{\text{air}}$  est la conductivité thermique de l'air,  $\lambda_{\text{air}} = 0,026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à  $T_\infty = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

L'équation (1.11) se réécrit donc :

$$T_\infty - T_i = \kappa \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right). \quad (1.15)$$

avec

$$\kappa = \frac{h_{\text{ev}} \mathcal{D} c_{\text{sat}}(T_\infty)}{\lambda_{\text{air}}}. \quad (1.16)$$

La chute de température dans le liquide est donc indépendante de la taille de la goutte dans le cas où le transport est quasi-stationnaire, purement diffusif et que les transferts radiatifs sont négligeables.

Dans la table 1.1, on rassemble les valeurs des propriétés physico-chimiques pour l'eau et l'air à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , extraites de [167].

$c_{\text{sat}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mathcal{D}$ (m <sup>2</sup> /s)	$h_{\text{ev}}$ (J/kg)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\lambda_{\text{air}}$ (W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (K)
$1,72 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^6$	998,2	$2,6 \times 10^{-2}$	40

**Table 1.1 Valeurs des constantes physiques de l'air et de l'eau à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , extraites de [167].**

## Température du liquide à l'équilibre

### Obtention de la température du liquide par résolution numérique de l'équation (1.15)

La résolution de l'équation implicite (1.15) donnant  $T_\infty - T_i$  en fonction de  $c_{\text{sat}}(T_i)$  permet d'obtenir la température d'équilibre du liquide. La variation de  $c_{\text{sat}}$  avec la température est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron (1.2) combinée à l'équation (1.5) ce qui rend

l'équation (1.15) insoluble analytiquement. Cependant plusieurs auteurs proposent de la résoudre numériquement [4, 5, 177, 198] ce qui leur permet d'obtenir la température du liquide et donc le flux d'évaporation (Eq. (1.12)) et le temps de vie de la goutte (Eq. (1.13)). Pour de l'eau s'évaporant à  $T_\infty = 20^\circ\text{C}$  et  $\mathcal{R}_H = 0$ , la différence de température obtenue est  $\Delta T_0 \approx 15^\circ\text{C}$ .

### Mesures expérimentales de la température du liquide

Les résultats numériques sont confirmés expérimentalement. Kinzer et Gunn [116] mesurent notamment la température d'une goutte sphérique millimétrique en chute libre ce qui leur permet de s'affranchir de la présence d'un support mais impose un écoulement d'air à la goutte.

Une autre méthode repose sur l'utilisation de thermocouples pour mesurer la température de gouttes placées au bout d'une fibre ou d'un capillaire vertical. Cependant, dans ce cas, les flux de chaleurs échangés entre le support et/ou le thermocouple peuvent fausser les mesures. C'est ce qui est observé notamment dans l'étude expérimentale de Langsroth *et al.* [122] qui mesurent la température d'une goutte de 1,5 mm de diamètre suspendue au bout d'un thermocouple d'une centaine de micromètres de diamètre à  $T_\infty = 22^\circ\text{C}$  et  $\mathcal{R}_H = 0$ . Les résultats obtenus sous-estiment la chute de température dans la goutte d'environ  $4^\circ\text{C}$ .

Toutefois, il est possible de limiter ces erreurs. C'est ce qu'ont fait Ranz et Marshall [168, 169], en mesurant la température dans une goutte d'eau de 1 mm de diamètre suspendue au bout d'un capillaire en verre d'une centaine de micromètres de diamètre, rempli d'eau, à l'aide d'un thermocouple de diamètre très petit devant le rayon de la goutte (environ 15 micromètres).

### Calculs analytiques de la température du liquide

Pour obtenir analytiquement la température du liquide à partir de l'équation (1.15), il faut simplifier la description de la variation de la pression de vapeur saturante avec la température.

#### • Cas où $T_\infty - T_i \approx 0$

Quand la différence de températures  $T_\infty - T_i$  est petite, Fuchs [86] propose une résolution analytique de l'équation (1.15). Il commence par réécrire l'équation (1.15) en fonction de la pression de vapeur saturante dans l'approximation des gaz parfaits :

$$\begin{aligned} T_\infty - T_i &= \frac{h_{\text{ev}} \mathcal{D} M}{\mathcal{R} \lambda_{\text{air}}} \left( \frac{p_{\text{sat}}(T_i)}{T_i} - \frac{p_\infty}{T_\infty} \right), \\ &\approx \frac{h_{\text{ev}} \mathcal{D} M p_{\text{sat}}(T_\infty)}{\mathcal{R} \lambda_{\text{air}} \bar{T}} \left( \frac{p_{\text{sat}}(T_i)}{p_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right), \end{aligned} \quad (1.17)$$

où  $\bar{T} = (T_\infty + T_i)/2$  est la température moyenne de l'air [86]. L'équation de Clausius-Clapeyron (1.2) donne :

$$\begin{aligned} \frac{p_{\text{sat}}(T_i)}{p_{\text{sat}}(T_\infty)} &= \exp \left( - \frac{h_{\text{ev}} M}{\mathcal{R}} \frac{T_\infty - T_i}{T_i T_\infty} \right), \\ &\approx 1 - \frac{h_{\text{ev}} M}{\mathcal{R}} \frac{T_\infty - T_i}{T_\infty^2}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

valable pour  $T_i \approx T_\infty$  et  $(T_\infty - T_i)/T_\infty \ll 1$  ;

En insérant le résultat précédent dans l'équation (1.17) Fuchs [86] obtient une expression explicite pour la température du liquide :

$$T_\infty - T_i = \frac{\kappa}{1 + \kappa \frac{h_{\text{ev}} M}{\mathcal{R} T_\infty^2}} (1 - \mathcal{R}_H), \quad (1.19)$$

où  $\kappa$  est défini dans l'équation (1.16).

Le ratio  $\kappa/(1 + \kappa h_{ev} M / (\mathcal{R} T_\infty^2))$  est appelé facteur de refroidissement. Il donne la chute de température dans la goutte  $\Delta T_0$  à  $\mathcal{R}_H = 0$  ce qui correspond à la température la plus basse que le liquide peut atteindre à  $T_\infty$  fixée. Il permet donc de quantifier l'importance du refroidissement du liquide en fonction de ses propriétés physico-chimiques.

Pour une goutte d'eau s'évaporant dans l'air à 20 °C, le facteur de refroidissement obtenu par Fuchs [86] vaut 11,5 °C (cf. Table 1.1 pour les valeurs des constantes) ce qui donne le bon ordre de grandeur mais qui surestime la température du liquide de 3,5 °C. De plus l'hypothèse  $T_\infty \approx T_i$  n'est pas valide pour une goutte d'eau s'évaporant dans une atmosphère sèche.

•Description linéaire de  $c_{sat}(T)$

Netz et Eaton [146, 147] proposent une description linéaire de l'évolution de la concentration de vapeur saturante entre la température de fusion du liquide  $T_{fus}$  et la température de l'ambiante  $T_\infty$ . Cette approximation permet de résoudre l'équation (1.15) sans condition sur la différence de température  $T_\infty - T_i$ . La concentration de vapeur saturante linéarisée s'écrit :

$$c_{sat}(T) = c_{sat}(T_\infty) [1 - \Gamma(T_\infty - T)], \quad (1.20)$$

avec

$$\Gamma = \frac{1}{(T_\infty - T_{fus})} \frac{c_{sat}(T_\infty) - c_{sat}(T_{fus})}{c_{sat}(T_\infty)}. \quad (1.21)$$

En combinant les équations (1.15) et (1.20), Netz et Eaton [146, 147] obtiennent la chute de température dans la goutte

$$T_\infty - T_i = \frac{\kappa}{1 + \kappa\Gamma} (1 - \mathcal{R}_H), \quad (1.22)$$

où  $\kappa$  est défini dans l'équation (1.16). Le facteur de refroidissement est ici donné par  $\kappa/(1 + \kappa\Gamma)$ .

Pour l'eau,  $\kappa \approx 40$  (cf. Table 1.1) et  $\Gamma \approx 3,6 \times 10^{-2}$  donc  $\frac{\kappa}{1 + \kappa\Gamma} \approx 16$  ce qui donne une bonne approximation de la chute température dans la goutte mais sous-estime la température d'environ 1 °C.

En combinant les équations (1.12), (1.20) et (1.22) Netz et Eaton [146, 147] obtiennent le flux d'évaporation du liquide

$$Q_{ev} = Q_0 \frac{1 - \mathcal{R}_H}{1 + \kappa\Gamma}, \quad (1.23)$$

où le flux d'évaporation isotherme d'une goutte sphérique s'évaporant dans une atmosphère dépourvue de vapeur  $Q_0$  est défini dans l'équation (1.7).

Le temps de vie de la goutte s'écrit en combinant les équations (1.13), (1.20) et (1.22) :

$$\tau_{ev} = \tau_0 \frac{1 + \kappa\Gamma}{1 - \mathcal{R}_H}, \quad (1.24)$$

où  $\tau_0$ , l'analogie de  $Q_0$ , est défini dans l'équation (1.9).

La comparaison entre les équations (1.8) et (1.24), donnée par la valeur du pré-facteur  $1 + \kappa\Gamma$ , permet de quantifier l'impact du refroidissement du liquide sur le temps de vie de la goutte. Pour une goutte d'eau à 20 °C, on a  $1 + \kappa\Gamma \approx 2,5$  ; le refroidissement du liquide a un impact significatif sur le temps de vie d'une goutte d'eau qui est multiplié par 2,5.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons discuter des effets qui font que le système s'écarte de la description simplifiée présentée ci-dessus.

### 1.1.3 Effets radiatifs

Jusqu'à présent, comme dans la plupart des articles de la littérature, nous avons négligé le transfert de chaleur radiatif mais la différence de température entre la goutte et son environnement entraîne un transfert d'énergie par rayonnement donné par la loi de Stefan [24, 206],

$$Q_{\text{rad}} = 4\pi R^2 \epsilon \sigma (T_{\infty}^4 - T_i^4), \quad (1.25)$$

où  $\sigma \approx 5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$  est la constante de Stefan-Boltzmann et  $\epsilon$  l'émissivité.

L'émissivité  $\epsilon$  est proche de l'unité pour les matériaux courants et est égale à 0,96 pour l'eau [34]. Pour justifier l'hypothèse d'un flux radiatif négligeable, on réécrit le bilan d'énergie de l'équation (1.11) sous la forme :

$$h_{\text{ev}} Q_{\text{ev}} = -Q_{\text{h}} \left( 1 + \frac{Q_{\text{rad}}}{Q_{\text{h}}} \right), \quad (1.26)$$

où le rapport des flux de chaleur radiatif et diffusif (Eq. (1.14)) s'écrit

$$\frac{Q_{\text{rad}}}{Q_{\text{h}}} = \frac{\epsilon \sigma}{\lambda_{\text{air}}} \frac{T_{\infty}^4 - T_i^4}{T_{\infty} - T_i} R. \quad (1.27)$$

En appliquant un développement de Taylor à l'équation 1.27 au premier ordre en  $|T_i - T_{\infty}|/T_{\infty}$ , l'équation précédente devient [86] :

$$\frac{Q_{\text{rad}}}{Q_{\text{h}}} \approx 4R \frac{\epsilon \sigma}{\lambda_{\text{air}}} T_{\infty}^3. \quad (1.28)$$

À partir de l'équation (1.28) on peut définir un rayon critique  $R_{\text{crit}}$  pour lequel  $Q_{\text{rad}}/Q_{\text{h}} = 0,1$  :  $R_{\text{crit}} = 0,1 \lambda_{\text{air}} / (4\epsilon \sigma T_{\infty}^3)$ .

Pour  $T_{\infty} = 20^\circ\text{C}$ , on obtient  $R_{\text{crit}} \approx 0,5 \text{ mm}$ , par conséquent, pour des gouttes de rayons inférieurs à 0,5 mm, les effets radiatifs représentent moins de 10 % du flux de chaleur total reçu par la goutte et sont donc négligeables.

### 1.1.4 Effets convectifs – Effet de Stefan et convection naturelle

Jusqu'ici nous avons considéré des transferts purement diffusifs ce qui signifie que nous avons supposé que l'atmosphère est immobile par rapport à la goutte. Or, du fait de l'évaporation du liquide, le fluide entourant la goutte peut être mis en mouvement. Dans cette partie, nous allons examiner les deux effets principaux responsables de la mise en mouvement de l'air : l'effet de Stefan et les effets de convection naturelle. Dans la réalité, ces effets sont couplés de manière complexe mais nous choisissons ici de les examiner indépendamment. Le but de cette partie est de quantifier leur importance dans le cas de l'évaporation de gouttes sphériques macroscopiques dans des conditions de températures et de pression ambiantes.

#### Effet de Stefan

En 1882, Stefan [207] a montré qu'il existe un écoulement dans le milieu gazeux entourant une goutte qui s'évapore. Prenons l'exemple d'une goutte d'eau sphérique qui s'évapore dans l'air. La pression totale du milieu doit être constante. Or, il y a un gradient de concentration en vapeur d'eau dans l'air. Il y a donc nécessairement un gradient, de même intensité mais de sens opposé, de concentration en molécule d'air sec qui s'établit. Sous l'effet de ce gradient, l'air sec diffuse

vers l'interface eau/air mais ne peut pas la traverser. De ce fait, un écoulement d'air de vitesse  $U$  est généré de la surface de la goutte vers l'air ambiant pour compenser la diffusion de l'air sec. Le calcul détaillé de l'évaporation d'une goutte sphérique prenant en compte le refroidissement du liquide et l'effet de Stefan est disponible dans l'article de Sobac *et al.* [198]. Nous allons utiliser ici la résolution simplifiée proposée par Fuchs [86] en négligeant le refroidissement du liquide.

L'équation de transport de l'air sec s'écrit [86]

$$\mathcal{D}_{\text{air}} \frac{dc_{\text{air}}}{dr} = U c_{\text{air}} \quad (1.29)$$

où  $c_{\text{air}}$  et  $\mathcal{D}_{\text{air}}$  sont respectivement la concentration et le coefficient de diffusion de l'air sec dans l'atmosphère. Les gradients de pressions partielles des deux composés sont égaux mais de directions opposées :  $dp_{\text{air}}/dr = -dp/dr$ . En considérant que l'atmosphère est à une température moyenne  $\bar{T}$ , que l'air sec et la vapeur sont des gaz parfaits, et que  $\mathcal{D} = \mathcal{D}_{\text{air}}$ , Fuchs [86] obtient à partir de l'équation de transport (1.29) :

$$U = -\frac{\mathcal{D}M_{\text{air}}}{Mc_{\text{air}}} \frac{dc}{dr}, \quad (1.30)$$

où  $M_{\text{air}}$  est la masse molaire de l'air sec.

Le flux total de vapeur à travers la surface d'une sphère de rayon  $r$  est constant et s'écrit  $Q(r) = 4\pi r^2 \left( \frac{dc}{dr} - cU \right)$  dont l'intégration avec les deux conditions aux limites des équations (1.4a) et (1.4b) nous permet d'obtenir le flux total d'évaporation :

$$Q_{\text{ev}}^{\text{Stefan}} = \frac{4\pi R(c_{\text{air}}^* + c^*)}{M} \ln \left( \frac{1 - \frac{c_{\infty}^*}{c_{\text{air}}^* + c^*}}{1 - \frac{c_{\text{sat}}^*}{c_{\text{air}}^* + c^*}} \right) \quad (1.31)$$

où les  $\star$  représentent les concentrations molaires et  $c_{\text{air}}^* + c^*$  est la concentration molaire totale du milieu. On peut réarranger le logarithme pour retrouver l'expression obtenue dans le modèle de Spalding [2, 39, 201].

En développant le logarithme en séries et en ne gardant que les deux premiers termes, Fuchs [86] obtient

$$Q_{\text{ev}}^{\text{Stefan}} \approx Q_{\text{ev}} \times \left( 1 + \frac{p_{\text{sat}} + p_{\infty}}{2P_{\text{atm}}} \right), \quad (1.32)$$

où  $Q_{\text{ev}}$  est défini dans l'équation (1.6) et  $P_{\text{atm}}$  est la pression totale du milieu.

La valeur du terme entre parenthèses permet de quantifier l'importance de l'écoulement de Stefan sur le flux d'évaporation. Pour l'eau s'évaporant à pression atmosphérique et à 20 °C, il correspond à une correction de l'ordre de 1 %.

## Effet de la convection naturelle sur le flux d'évaporation

La convection naturelle est le processus de mise en mouvement d'un fluide du fait de l'existence d'une différence de densité entre deux endroits *i.e.* c'est un effet gravitaire. Dans le cas de l'évaporation d'un liquide, cette différence de densité a deux sources potentielles.

Premièrement, au niveau de l'interface, l'air est saturé en vapeur et a donc une densité différente de celle de l'air loin de la goutte.

Deuxièmement, le refroidissement de la goutte, dû à l'évaporation du liquide, est responsable d'une différence de températures dans l'air qui cause également une différence de densité entre l'air juste au-dessus de l'interface et l'air ambiant.

### Constats expérimentaux

La convection naturelle accélère l'évaporation et son effet est significatif pour les grandes étendues d'eau comme des piscines ou des réservoirs d'irrigation. Cet effet a été étudié expérimentalement en laboratoire pour des bains de liquide [32, 69, 202], des gouttes posées sur des substrats plans ou gouttes sessiles [42, 113, 191] et des gouttes pendantes [63, 199]. Son importance a notamment été mise en évidence par Carle *et al.* [42] qui réalisent des expériences en microgravité ce qui permet de limiter voire de supprimer la convection naturelle. Ils réalisent également des expériences en gravité terrestre et montrent que le flux d'évaporation de gouttes sessiles d'éthanol, millimétriques à centimétriques, est plus important sur terre par rapport à ce qui est mesuré en microgravité.

Le but de cette partie est de déterminer à partir de quelle taille de goutte caractéristique les effets de la convection naturelle ne sont plus négligeables. Commençons par rappeler des éléments de bases nécessaires à la compréhension des transports convectifs.

### Théorie du transport convectif – couches limites et nombres sans dimensions associés

On considère un écoulement d'air laminaire de vitesse  $U_{\text{air}}$  et à  $\text{Re} \gg 1$ , où  $\text{Re}$  est le nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement défini par :

$$\text{Re} = \frac{U_{\text{air}} L}{\nu_{\text{air}}} \quad (1.33)$$

avec  $L$  la longueur caractéristique de l'écoulement et  $\nu_{\text{air}}$  la viscosité cinématique de l'air.

On place un objet dans l'écoulement. La zone sur laquelle l'écoulement est perturbé par la présence de l'objet est appelée couche limite hydrodynamique aussi appelée couche limite dans la suite. Son épaisseur est notée  $\delta$ .

Elle correspond à la zone sur laquelle s'établit le gradient de vitesse entre la vitesse à la surface de l'objet où une condition de non glissement (vitesse nulle) est en général appliquée, et la vitesse  $U_{\text{air}}$  de l'écoulement loin de la goutte. On se place ici dans le cas où l'écoulement est également laminaire à l'intérieur de la couche limite. La couche limite s'élargit par diffusion visqueuse le long de l'obstacle :  $\delta \propto \nu_{\text{air}}^{1/2}$ .

Lorsque l'objet considéré échange de la matière (resp. de la chaleur) avec le fluide externe en mouvement, une couche limite massique (resp. thermique) sur laquelle s'établit le gradient de concentration (resp. de température) se développe également autour de l'objet d'épaisseur  $\delta_M \propto \mathcal{D}^{1/2}$  (resp.  $\delta_T \propto \alpha_{\text{air}}^{1/2}$ ). Le gradient de la quantité transportée s'établit non plus sur une taille caractéristique de l'ordre de la dimension caractéristique de l'objet  $L$ , ( $R$  pour une goutte sphérique) mais sur l'épaisseur de la couche limite  $\delta \ll L$  ce qui augmente le flux de la quantité transportée.

Le nombre sans dimension qui compare les épaisseurs relatives des couches limites hydrodynamique et massique (resp. thermique) est le nombre de Schmidt  $\text{Sc} = \nu_{\text{air}}/\mathcal{D}$  (resp. de Prandtl  $\text{Pr} = \nu_{\text{air}}/\alpha_{\text{air}}$ ). Dans les gaz,  $\text{Pr} \approx \text{Sc} \approx 1$  ce qui signifie que  $\delta \approx \delta_M \approx \delta_T$ .

En utilisant la théorie de la couche limite, développée par Prandtl, on peut montrer par exemple, que le flux total de chaleur échangé entre un objet plan et le fluide externe en écoulement s'écrit,  $Q_{\text{tot}}/Q_{\text{diff}} \approx 1 + \beta_p \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{1/2}$  pour  $\text{Pr} \geq 0,5$  et avec  $\beta_p$  une constante [98].

Le nombre sans dimension  $Q_{\text{tot}}/Q_{\text{diff}}$  qui compare le flux total de chaleur échangé à celui qui serait échangé dans la même géométrie dans le cas de transports purement diffusifs est aussi appelé nombre de Nusselt (moyen), noté  $\text{Nu}$ . Son analogue pour le transport de masse et le nombre de Sherwood  $\text{Sh}$ . Attention, si le nombre de Sherwood (resp. Nusselt) sert toujours à comparer les transports convectifs aux transports purement diffusifs, sa définition exacte peut changer selon

les auteurs. Ici nous adaptons les expressions de la littérature en définissant  $Sh = Q_{\text{tot}}/Q_{\text{diff}}$  (resp.  $Nu$ ) comme le ratio entre le flux de matière (resp. de chaleur) **total** et le flux purement diffusif, dans la même géométrie, échangés entre l'objet et le fluide. Les nombres de Sherwood et de Nusselt sont aussi appelés facteurs ou coefficient de ventilation dans certaines branches de la littérature comme celle relative à la météorologie par exemple. Avec la définition choisie ici, les nombres de Sherwood (Nusselt) sont égaux aux facteurs de ventilation.

De multiples études ont été menées dans des géométries variées pour obtenir les corrélations, en loi de puissance, entre le nombre de Sherwood (resp. Nusselt) et les nombres de Reynolds et de Schmidt (resp. Prandtl) [16]. Les valeurs des exposants recommandés des nombres de Reynolds et de Schmidt (resp. Prandtl) sont rassemblés dans le livre de Bergman [16] pour des géométries variées et différentes gammes de nombres de Reynolds et de Schmidt (resp. Prandtl).

Pour une sphère par exemple, comme montré par Frössling [85] en 1938,  $Sh = (1 + \beta_{\text{ev}} Re^{1/2} Sc^{1/3})$  avec  $\beta_{\text{ev}} \approx 0,3$ .

### Évaporation en convection naturelle

On s'intéresse à présent à l'évaporation d'une goutte sphérique de rayon  $R$  en prenant en compte la convection naturelle.

En convection naturelle, l'analogie du nombre de Reynolds est le nombre de Rayleigh  $Ra = Gr Pr$  où le nombre de Grashof est :

$$Gr = \frac{|\rho_{\infty} - \rho_i| g R^3}{\rho_{\infty} \nu_{\text{air}}^2}, \quad (1.34)$$

avec  $\rho_i$  la densité du mélange de gaz air/vapeur au niveau de l'interface de la goutte et  $\rho_{\infty}$  la densité du mélange loin de la goutte. Le nombre de Grashof compare les forces liées à la poussée d'Archimède qui sont responsables du mouvement du fluide et les forces visqueuses qui l'atténuent.

Le flux total d'évaporation d'une goutte sphérique en prenant en compte la convection naturelle s'écrit par analogie avec la convection forcée [16, 168, 169] :

$$Q_{\text{ev}}^{\text{CN}} = Q_{\text{ev}} (1 + \beta_{\text{ev}} Ra^n Sc^m). \quad (1.35)$$

Dans les gaz  $Sc \approx Pr \approx 1$  donc on trouve en général dans la littérature [42, 63, 69, 113] des corrélations exprimées sous la forme :

$$Q_{\text{ev}}^{\text{CN}} = Q_{\text{ev}} (1 + \beta_{\text{ev}} Gr^n). \quad (1.36)$$

Pour de l'eau s'évaporant dans l'air à température ambiante, on a  $Sc = \nu_{\text{air}}/D \approx 0,65$  et  $Pr = \nu_{\text{air}}/\alpha_{\text{air}} \approx 0,75$ .

Pour quantifier l'effet de la convection naturelle sur le flux total d'évaporation, il faut déterminer  $n$  et  $\beta_{\text{ev}}$ .

Dans le cas de gouttes posées sur des substrats plans, Kelly-Zion *et al.* [113] mesurent expérimentalement le flux d'évaporation des gouttes par pesée, et réécrivent les résultats obtenus sous la forme  $Q_{\text{ev}}^{\text{CN}} = Q_{\text{ev}}(1 + \beta_{\text{ev}} Gr^n)$ , où  $Q_{\text{ev}}$  est le flux d'évaporation d'une goutte sessile en régime diffusif isotherme (cf. partie 1.2.2). Ils obtiennent  $\beta_{\text{ev}} = 0,3$  et  $n = 0,216$  pour des gouttes d'alcanes dont le rayon au moment du dépôt varie de 1 à 22 mm. Carle *et al.* [42] obtiennent pour des gouttes d'éthanol posées sur des substrats chauffés à différentes températures,  $\beta_{\text{ev}} = 0,333$  et  $n = 0,186$

Pour les objets sphériques, d'après Bergman [16] et Ranz et Marshall [168, 169] les valeurs recommandées pour  $n$  et  $\beta_{\text{ev}}$  sont  $n = 1/4$  et  $\beta_{\text{ev}} \approx 0,3$ . Le flux total d'évaporation de la goutte sphérique s'écrit donc :

$$Q_{\text{ev}}^{\text{CN}} \approx Q_{\text{ev}}(1 + 0,3 \text{Gr}^{1/4}). \quad (1.37)$$

Dans la plupart des articles de la littérature, le critère  $\text{Gr}^* \sim 1$  est utilisé pour déterminer la transition entre le régime purement diffusif et le régime où la convection naturelle doit être prise en compte. D'après l'équation (1.37),  $\text{Gr} = 1$  correspond à une correction de 30 % sur le flux total d'évaporation diffusif. On note  $R^*$  la valeur du rayon de la goutte correspondant à  $\text{Gr} = 1$  obtenu en inversant l'équation (1.34).

On peut également définir  $R_{\text{crit}}$ , la valeur du rayon critique, telle que la correction apportée au flux d'évaporation diffusif par la convection naturelle est égale à 10 % *i.e.*  $\beta_{\text{ev}} \text{Gr}_{\text{crit}}^{1/4} = 0,1$  ce qui correspond à  $\text{Gr}_{\text{crit}} \approx 1 \times 10^{-2}$ .

Pour obtenir les valeurs des rayons  $R_{\text{crit}}$  et  $R^*$ , il faut calculer la différence de densité, entre l'air au-dessus de l'interface et l'air loin de la goutte,  $|\rho_{\infty} - \rho_i|$  dans l'équation (1.34).

Dans la plupart des articles, la différence de température dans l'air due au refroidissement de la goutte est négligée [42, 69, 113]. En utilisant la loi des gaz parfaits, la différence de densité dans l'hypothèse  $T_i = T_{\infty}$  s'écrit [63] :

$$|\rho_{\infty} - \rho_i| = \frac{(p_{\text{sat}}(T_{\infty}) - p_{\infty})(M_{\text{air}} - M)}{\mathcal{R}T_{\infty}}. \quad (1.38)$$

Pour prendre en compte le refroidissement de la goutte, on utilise la méthode proposée par Somasundaram *et al.* [199] pour écrire  $|\rho_{\infty} - \rho_i|$  :

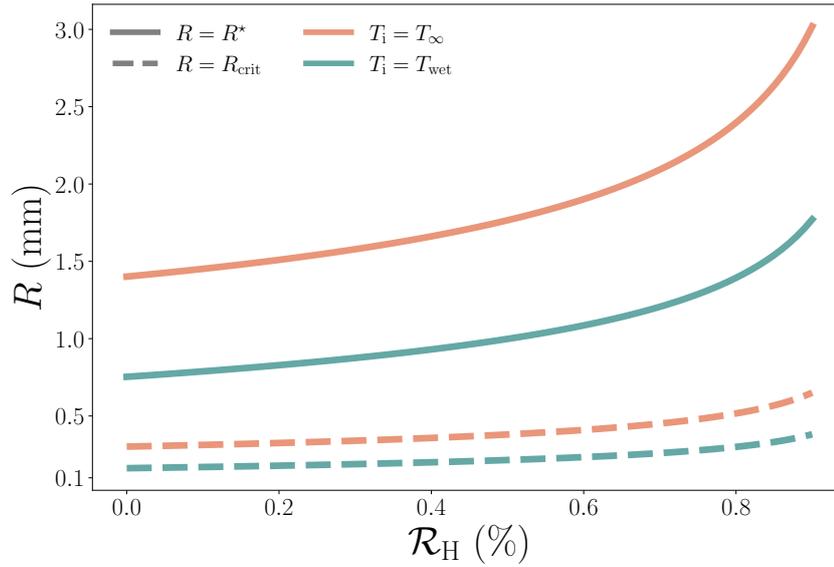
$$|\rho_{\infty} - \rho_i| \approx \frac{|M - M_{\text{air}}|}{\mathcal{R}\bar{T}} [p_{\text{sat}}(T_i) - p_{\text{sat}}(T_{\infty})\mathcal{R}_H] + \bar{\rho} \frac{T_{\infty} - T_i}{\bar{T}}. \quad (1.39)$$

Cette expression est obtenue en supposant que l'atmosphère autour de la goutte est à une température moyenne  $\bar{T} = (T_{\infty} + T_i)/2$  et que sa densité est égale à une densité moyenne  $\bar{\rho}$ , évaluée à  $\bar{T}$  et à une fraction molaire en vapeur moyenne  $\bar{x} = (x_i + x_{\infty})/2 \approx (p_{\text{sat}}(T_i) + p_{\infty})/(2P_{\text{atm}})$  [199]. On retrouve bien l'équation (1.38) pour  $T_i = T_{\infty}$ . Pour évaluer  $\bar{\rho}$  de l'air humide on utilise l'équation proposée par Tsilingiris [212] avec un facteur de compressibilité de l'air égal à 1.

L'évolution de  $R^*$  et  $R_{\text{crit}}$  avec l'humidité relative obtenue dans les deux cas traités ci-dessus est représentée sur la figure 1.2 respectivement en ligne continue et ligne pointillée pour  $T_{\infty} = 20$  °C. Les résultats obtenus pour l'hypothèse isotherme  $T_i = T_{\infty}$  sont représentés en orange. Dans le cas où le liquide refroidit, la température de la goutte  $T_i$  est obtenue en résolvant numériquement l'équation (1.15) en utilisant une méthode de Newton implémentée dans Scipy. Les résultats obtenus pour  $R^*$  et  $R_{\text{crit}}$  sont tracés respectivement en lignes bleues continue et pointillée.

Premièrement, on constate sur la figure 1.2 que,  $R_{\text{crit}}$  et  $R^*$  augmentent avec l'humidité relative car plus l'humidité est élevée moins la différence de densité dans l'air est importante et donc moins la force motrice est élevée.

Deuxièmement, la différence de température dans l'air due au refroidissement de la goutte augmente l'effet de la convection naturelle. Par exemple, pour une goutte d'eau de 1 mm de rayon s'évaporant dans une atmosphère à  $T_{\infty} = 20$  °C,  $\mathcal{R}_H = 0$  on a  $\text{Gr} \approx 2$  en prenant en compte le refroidissement avec la méthode de Somasundaram *et al.* [199] et  $\text{Gr} \approx 0,4$  en supposant que l'évaporation est isotherme.



**Figure 1.2 Impact de la convection naturelle sur l'évaporation de gouttes d'eau sphériques.** Évolution des rayons  $R^*$  (ligne continues) et  $R_{\text{crit}}$  (lignes en tirets) correspondant respectivement à une augmentation de 30 % ( $\text{Gr} = 1$ ) et 10 % ( $\text{Gr} = 1 \times 10^{-2}$ ) du flux d'évaporation d'une goutte sphérique en raison de la convection naturelle. Les résultats ont été obtenus pour  $T_\infty = 20$  °C et les valeurs des constantes physiques de l'air sont  $\eta_{\text{air}} = 1,9 \times 10^{-5}$  Pa·s,  $\nu_{\text{air}} = 1,5 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s et  $M_{\text{air}} = 29 \times 10^{-3}$  kg/mol [167]. Les valeurs des constantes physiques de l'eau nécessaires aux calculs sont rassemblées dans la table 1.1. Les courbes oranges représentent le cas isotherme  $T_i = T_\infty$  (Eq. (1.38)) et les courbes bleues le cas où le refroidissement de la goutte (Eq. (1.39)) est pris en compte  $T_i = T_{\text{wet}}$ . La température  $T_{\text{wet}}$  est obtenue en résolvant numériquement l'équation (1.15) en utilisant la méthode de Newton implémentée dans Scipy sur Python.

Enfin, la figure 1.2 montre que l'effet de la convection naturelle sur le flux total d'évaporation devient inférieur à 30 % pour  $R \leq R^* \approx 1$  mm et inférieur à 10 % pour des gouttes de rayon  $R \leq R_{\text{crit}} \approx 0,1$  mm. Pour des gouttes d'eau, l'effet de la convection naturelle n'est donc complètement négligeable que pour des gouttes micrométriques, et ce, même à haute humidité.

### 1.1.5 Autres effets

#### Évaporation limitée par la vitesse de vaporisation

Jusqu'ici nous avons considéré que l'évaporation est limitée par la vitesse à laquelle la vapeur s'éloigne de la goutte en diffusant dans l'air. Pour des petites gouttes, le taux d'évaporation n'est pas limité par la vitesse de diffusion de la vapeur dans l'air mais plutôt par la vitesse à laquelle le liquide se transforme en vapeur au niveau de l'interface. Ce phénomène est décrit par la théorie de Hertz-Knudsen [101, 117].

On cherche à déterminer le rayon d'une goutte d'eau  $R_{\text{crit}}$  au-delà duquel l'évaporation est effectivement limitée par la diffusion. Pour effectuer les calculs, nous adaptons la théorie de Hertz-Knudsen [101, 117] comme proposée par Netz [146] et nous négligeons le refroidissement du liquide induit par l'évaporation. Écrivons le flux surfacique en prenant en compte la réaction

de changement de phase qui a lieu à l'interface [146] :

$$j = -\mathcal{D} \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=R} = k_e c_l - k_c c(R), \quad (1.40)$$

avec  $c_l$  et  $c(R)$  les concentrations en eau et en vapeur au niveau de l'interface et  $k_e$  et  $k_c$  les constantes ou vitesses de réactions d'évaporation et de condensation respectivement.

Le flux d'évaporation doit être nul pour une atmosphère saturée ce qui signifie que  $k_e c_l = k_c c_{\text{sat}}$ .

La valeur de  $k_c$  est estimée à partir de la vitesse moléculaire thermique de l'eau,  $k_c = \sqrt{(k_B T / m_w)}$  où  $m_w$  est la masse moléculaire de l'eau,  $m_w \approx 3 \times 10^{-26}$  kg, et  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K. Pour  $T = 20$  °C,  $k_c \approx 370$  m/s.

On obtient le profil de concentration stationnaire  $c(r) = c_\infty \left(1 + \frac{K}{r}\right)$  à partir de l'équation de Laplace  $\Delta c = 0$ , avec  $K$  une constante d'intégration. En insérant cette expression dans l'équation (1.40) on obtient  $K$  ce qui nous permet d'écrire le flux total d'évaporation :

$$Q_{\text{ev}}^{\text{reac}} = 4\pi R^2 j = Q_{\text{ev}} \left( \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{D}}{k_c R}} \right). \quad (1.41)$$

L'évaporation est donc effectivement limitée par la diffusion pour  $R \gg \mathcal{D}/k_c \approx 65$  nm.

En revanche, pour  $R \ll \mathcal{D}/k_c$ , l'évaporation est limitée par la vitesse de la réaction de changement de phase et le flux d'évaporation s'écrit :

$$Q_{\text{ev}}^{\text{reac}} = 4\pi R^2 k_c c_{\text{sat}} (1 - \mathcal{R}_H). \quad (1.42)$$

### Effet de Kelvin – effet de la courbure de l'interface sur la pression de vapeur saturante

La pression en vapeur n'est pas la même au-dessus d'une interface courbée et au-dessus d'une interface plane [86, 198]. L'équation de Kelvin donne la pression partielle de vapeur au-dessus d'une interface liquide/vapeur courbe  $p_{\text{sat}}^{\text{curved}}$  en fonction de la pression de vapeur au-dessus d'une interface liquide/vapeur plane  $p_{\text{sat}}$ . Pour une goutte sphérique de rayon  $R$  elle s'écrit [86] :

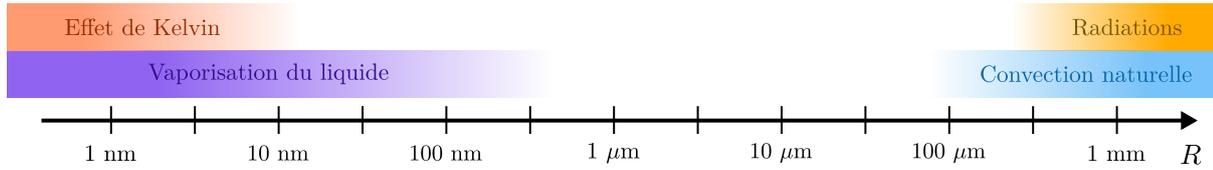
$$p_{\text{sat}}^{\text{curved}} \approx p_{\text{sat}} + \left(1 + \frac{2\gamma}{R} \frac{M}{\rho \mathcal{R} T}\right) \quad (1.43)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface liquide/vapeur. Pour l'eau à 20 °C,  $\gamma = 72$  mN/m.

On peut définir un rayon critique  $R_{\text{crit}}$  en-dessous duquel les effets liés à la courbure de l'interface sont supérieurs à 10 % *i.e.*  $2\gamma M / (R_{\text{crit}} \rho \mathcal{R} T) = 0,1$ . On obtient pour une goutte d'eau à 20 °C,  $R_{\text{crit}} = 10$  nm. Les effets de la courbure de la goutte deviennent donc importants pour des rayons de gouttes inférieurs à quelques nanomètres ce qui justifie que nous nous affranchissions de cette correction pour décrire l'évaporation de gouttes sphériques millimétriques.

### Bilan

Plusieurs effets peuvent donc remettre en question la validité de l'équation (1.12) pour décrire le flux total d'évaporation d'une goutte sphérique. Cette équation a été obtenue en considérant que l'évaporation est limitée par la diffusion, que les transports sont purement diffusifs et que les effets radiatifs ou liés à la courbure de l'interface sont négligeables. Nous récapitulons sur la figure 1.3 les différents effets que nous avons étudiés jusqu'ici ainsi que les gammes de rayons de gouttes sur lesquelles il faut les prendre en compte. Nous considérons ici qu'un effet est non



**Figure 1.3 Bilan sur l'évaporation de gouttes d'eau sphériques à température et pression ambiantes.** Conclusion sur les effets étudiés ci-dessus et leur importance selon le rayon d'une goutte d'eau. Le cas idéal de l'évaporation purement diffusif traité dans le paragraphe 1.1.2 est valable pour des rayons de gouttes de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres.

négligeable si la correction apportée au flux d'évaporation purement diffusif est supérieure ou égale à 10 % ce qui fixe les frontières représentées sur la figure 1.3 à  $R = R_{crit}$ .

Les différents effets ont été ici étudiés indépendamment les uns des autres mais dans la réalité ils sont couplés de manière complexe ce qui peut modifier les tailles caractéristiques de goutte à partir desquelles ils deviennent négligeables.

Pour finir, cette représentation schématique n'est valable que pour des gouttes d'eau sphériques s'évaporant dans des conditions « ambiantes » de pression et de température.

### 1.1.6 Évaporation en convection forcée d'une goutte sphérique

#### Flux d'évaporation et température du liquide

Comme déjà discuté précédemment, en 1938, Frössling [85] a montré que le flux d'évaporation d'une goutte sphérique placée dans un écoulement laminaire s'écrit :

$$Q_{ev}^{conv} = f_{ev} Q_{ev}, \quad (1.44)$$

où  $Q_{ev}$  est le flux d'évaporation purement diffusif donné dans l'équation (1.12) et  $f_{ev}$  le coefficient de ventilation (ou nombre de Sherwood) :

$$f_{ev} = 1 + \beta_{ev} Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (1.45)$$

où le nombre de Reynolds (Eq. (1.33)) est évalué sur une taille caractéristique égale au diamètre de la sphère  $Re = 2R U_{air} / \nu_{air}$ . Cette expression est valable pour  $Re \in [2; 10^5]$  [86, 164].

De manière analogue le flux convectif de chaleur reçu par la goutte s'écrit d'après Ranz et Marshall [168, 169] :

$$Q_h^{conv} = f_h Q_h, \quad (1.46)$$

avec  $Q_h$  le flux de chaleur reçu par la goutte en régime purement diffusif et  $f_h$  le coefficient de ventilation [168, 169]

$$f_h = 1 + \beta_h Re^{1/2} Pr^{1/3}, \quad (1.47)$$

avec  $\beta_h \approx \beta_{ev} \approx 0,3$ .

La corrélation entre le flux de matière et les nombres de Reynolds et de Schmidt a été confirmée expérimentalement et numériquement par de nombreuses études se concentrant sur les échanges de masse entre un objet sphérique et son environnement, que ce soit pour le cas d'une sphère dure, placée dans un écoulement et échangeant de la matière à partir de sa surface avec l'atmosphère [219] ou dans le cas de l'évaporation de gouttes [13, 164, 168, 169] ou de particules sphériques de glace [99].

L'écriture du bilan d'énergie,  $h_{\text{ev}} Q_{\text{ev}}^{\text{conv}} = -Q_{\text{h}}^{\text{conv}}$  nous donne :

$$T_{\infty} - T_i = \frac{h_{\text{ev}} \mathcal{D}}{\lambda_{\text{air}}} \frac{f_{\text{ev}}}{f_{\text{h}}} (c_{\text{sat}}(T_i) - c_{\infty}). \quad (1.48)$$

La chute de température est indépendante de la vitesse de l'air et du rayon de la goutte car  $Sc \approx Pr$ . On retrouve le cas purement diffusif de l'équation (1.15).

### Effets radiatifs

En prenant en compte les effets radiatifs, le bilan d'énergie est (Eq. (1.26))

$$h_{\text{ev}} Q_{\text{ev}}^{\text{conv}} = -Q_{\text{h}}^{\text{conv}} \left( 1 + \frac{Q_{\text{rad}}}{Q_{\text{h}}^{\text{conv}}} \right), \quad (1.49)$$

avec  $Q_{\text{rad}}$  défini dans l'équation (1.25). En effectuant un développement de Taylor de  $Q_{\text{rad}}/Q_{\text{h}}^{\text{conv}}$  au premier ordre en  $|T_i - T_{\infty}|/T_{\infty}$ , on obtient :

$$\frac{Q_{\text{rad}}}{Q_{\text{h}}^{\text{conv}}} \approx 4R \frac{\epsilon \sigma}{\lambda_{\text{air}} f_{\text{h}}} T_{\infty}^3, \quad (1.50)$$

qui dépend de manière non linéaire du rayon de la goutte *via* le terme  $R/f_{\text{h}}$ .

La chute de température dans la goutte s'obtient en insérant l'expression précédente dans le bilan d'énergie :

$$T_{\infty} - T_i = \frac{h_{\text{ev}} \mathcal{D}}{\lambda_{\text{air}}} \frac{f_{\text{ev}}}{f_{\text{h}}} \left( 1 + 4R \frac{\epsilon \sigma}{\lambda_{\text{air}} f_{\text{h}}} T_{\infty}^3 \right)^{-1} (c_{\text{sat}}(T_i) - c_{\infty}) \quad (1.51)$$

On peut, comme précédemment, définir  $R_{\text{crit}}$  tel que le flux de chaleur radiatif représente 10 % du flux total apporté à la goutte *i.e.* tel que  $Q_{\text{rad}}/Q_{\text{h}}^{\text{conv}} = 0,1$ .

L'évolution du rayon critique obtenu pour  $T_{\infty} = 20$  °C est représentée en fonction de la vitesse de l'air sur la figure 1.4.

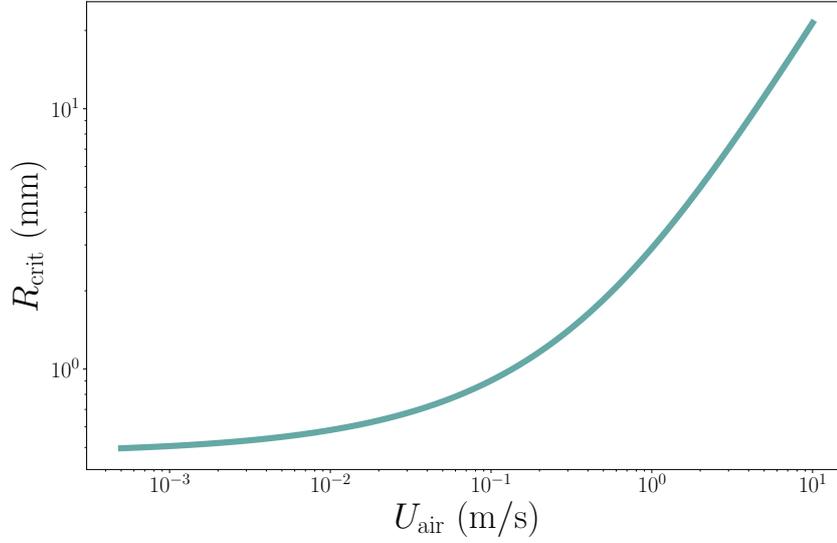
On obtient  $R_{\text{crit}} \approx 3$  mm pour  $U_{\text{air}} = 1$  m/s et  $R_{\text{crit}} \approx 2$  cm pour  $U_{\text{air}} = 10$  m/s. La convection forcée augmente l'efficacité du transport de masse et de chaleur tandis que l'effet de rayonnement reste constant ce qui explique la forte augmentation du rayon critique quand  $U_{\text{air}}$  devient non nulle.

### Temps de vie

Lorsque les effets radiatifs sont négligeables, on peut obtenir le temps de vie de la goutte en convection forcée  $\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}}$  à partir de la conservation de la masse comme expliqué dans le paragraphe 1.2.2. Le calcul complet est effectué par Fuchs [86] qui obtient :

$$\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}} = \frac{\rho}{\mathcal{D} (c_{\text{sat}}(T_i) - c_{\infty})} I, \quad (1.52)$$

où  $I = \int_0^{R_0} \frac{r dr}{1 + Br^{1/2}}$  et  $B = \beta_{\text{ev}} Sc^{1/3} \sqrt{2U_{\text{air}}/\nu_{\text{air}}}$  :



**Figure 1.4 Importance du transfert radiatif pour une goutte sphérique s'évaporant en convection forcée à température ambiante.** Rayon critique  $R_{\text{crit}}$  d'une goutte sphérique s'évaporant en convection forcée solution de  $Q_{\text{rad}}/Q_{\text{h}}^{\text{CF}} = 0,1$  (Eq. (1.50)) en fonction  $U_{\text{air}}$  pour  $T_{\infty} = 20$  °C.

$$\begin{cases} I = \frac{R_0^2}{2} & \text{si } B = 0, \\ I = \frac{2R_0^{3/2}}{3B} - \frac{R_0}{B^2} + \frac{2R_0^{1/2}}{B^3} - \frac{2 \ln(BR_0^{1/2}+1)}{B^4} & \text{si } B > 0. \end{cases} \quad (1.53)$$

Pour  $B = 0$  i.e.  $U_{\text{air}} = 0$  on retrouve le cas purement diffusif de l'équation (1.13).

Pour des vitesses  $U_{\text{air}}$  supérieures à quelques centimètres par seconde, on obtient en effectuant un développement de Taylor  $I \approx 2R_0^{3/2}/(3B)$  :

$$\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}} \approx \frac{\tau_0^{\text{CF}}}{\frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_{\infty})} - \mathcal{R}_H}, \quad (1.54)$$

avec

$$\tau_0^{\text{CF}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\rho}{\mathcal{D}c_{\text{sat}}(T_{\infty})} \frac{\nu_{\text{air}}^{1/2}}{\beta_{\text{ev}}Sc^{1/3}} R_0^{3/2} U_{\text{air}}^{-1/2}. \quad (1.55)$$

Le temps de vie d'une goutte sphérique en convection forcée n'est plus proportionnel à  $R_0^2$  mais à  $R_0^{3/2}$ .

On a également,  $\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}} \propto U_{\text{air}}^{-1/2}$  ce qui signifie que même à basse vitesse, la convection forcée raccourcit significativement le temps de vie des gouttes et qu'à l'inverse augmenter la vitesse à partir de quelques mètres par seconde a peu d'effet sur le temps de vie.

## Conclusion partielle

Dans cette partie nous avons présenté les notions et modèles de base pour décrire l'évaporation d'une goutte sphérique. Nous avons expliqué comment décrire l'évaporation limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air couplée au refroidissement du liquide et ainsi prédire le temps de vie de la goutte. Nous avons également discuté des effets qui font que le système s'écarte de cette description simplifiée et nous avons dégagé les gammes de taille de gouttes sur lesquelles ils devaient être pris en compte.

La compréhension de l'évaporation d'une goutte sphérique nous permet d'aborder des problèmes plus complexes notamment ceux liés à la présence d'un substrat dans le cas d'une goutte posée sur un solide.

## 1.2 Évaporation de gouttes sessiles

Dans cette deuxième partie nous nous intéressons à l'évaporation de gouttes sessiles qui sont des gouttes posées sur un substrat plan solide. Nous nous focalisons uniquement sur l'évaporation de gouttes submillimétriques de liquide pur pour lesquelles la convection naturelle et les effets radiatifs sont négligeables. Nous essayons de mettre en évidence l'effet global du substrat sur l'évaporation d'une goutte sessile. Dans un premier temps, nous commençons par décrire la forme d'équilibre d'une goutte posée sur un solide plan.

### 1.2.1 Mouillage et géométrie de la goutte

#### Capillarité

La tension de surface  $\gamma$  est à l'origine d'une surpression à l'intérieur des gouttes et des bulles. Cette différence de pression  $\Delta P_{\text{cap}}$  s'écrit selon l'équation de Laplace :

$$\Delta P_{\text{cap}} = \gamma \mathcal{C}, \quad (1.56)$$

avec  $\mathcal{C}$  la courbure de la surface. En notant  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure principaux de la surface, on a  $\mathcal{C} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ .

Le mouillage d'une surface est caractérisé par le paramètre d'étalement  $S$  qui compare l'énergie de surface du substrat sec et du substrat mouillé :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma, \quad (1.57)$$

où  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma$  sont respectivement les tensions interfaciales solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur. Le signe de  $S$  détermine le régime de mouillage observé. Sur une surface plane, si  $S \geq 0$ , le liquide s'étale en un film de liquide pour minimiser son énergie, le mouillage est total ( $\theta = 0$ ).

Dans le cas où  $S < 0$ , le mouillage est partiel et la goutte se raccorde au solide au niveau de la ligne triple caractérisée par un angle de contact d'équilibre  $\theta_E$  vérifiant la loi de Young :

$$\gamma \cos \theta_E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}. \quad (1.58)$$

L'angle de contact d'équilibre dépend uniquement du trio liquide/solide/vapeur considéré. Expérimentalement, on mesure souvent plusieurs valeurs différentes pour l'angle de contact d'un même système. Cette hystérèse de l'angle de contact  $\theta$  est due principalement aux défauts physiques et/ou chimiques de la surface. L'angle de contact  $\theta$  varie entre l'angle de contact d'avancée  $\theta_A$  et de reculée  $\theta_R$  :  $\theta_R < \theta < \theta_A$

#### Nombre de Bond

Le nombre de Bond  $Bo$ , compare les forces dues à la gravité aux forces capillaires [60] :

$$Bo = \frac{\Delta \rho g \Omega}{\gamma \mathcal{R}}, \quad (1.59)$$

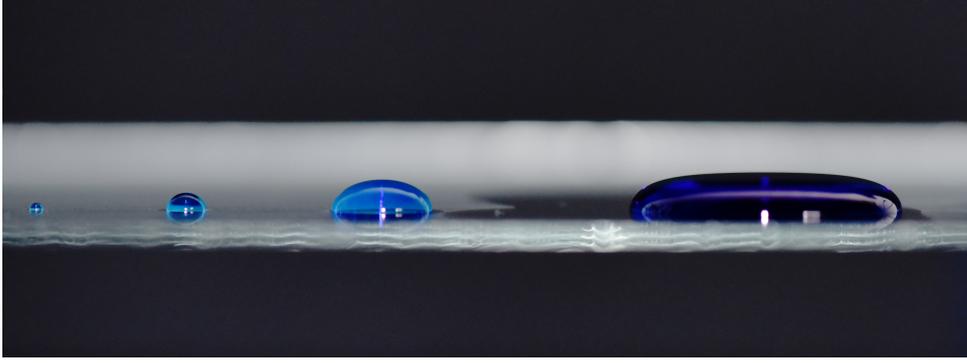


Figure 1.5 Forme d'équilibre de gouttes sessiles partiellement mouillantes – compétition entre la capillarité et la gravité. Crédits photographiques François Boulogne.

avec  $\Omega$  le volume de la goutte,  $\Delta\rho$  la différence de densité entre les deux fluides considérés, ici le liquide et l'air,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $\mathcal{R}$  le rayon de courbure caractéristique associé à la pression de Laplace. Pour une goutte de rayon  $R$ ,  $\Omega \sim R^3$  et  $\mathcal{R} \sim R$  d'où :

$$\text{Bo} = \frac{R^2}{\ell_c^2}, \quad (1.60)$$

avec  $\ell_c = \sqrt{\gamma/(\Delta\rho g)}$  la longueur capillaire.

La longueur capillaire est une propriété du liquide considéré, elle vaut environ 3 mm pour l'eau et est de l'ordre de 1 mm pour une huile silicone. Dans le cas d'un liquide partiellement mouillant, représenté sur la figure 1.5, pour  $\text{Bo} \gg 1$  le liquide adopte une forme de pancake déformé par la gravité alors que pour  $\text{Bo} \ll 1$ , la gravité est négligeable.

#### Forme d'équilibre pour $\text{Bo} \ll 1$

En tout point de l'interface les pressions hydrostatique et de Laplace s'équilibrent. Pour  $\text{Bo} \ll 1$ , la condition d'équilibre est donc que la différence de pression de part et d'autre de l'interface est constante :

$$\Delta P_{\text{cap}} = \gamma \mathcal{C} = \text{cste}, \quad (1.61)$$

ce qui signifie que la courbure de l'interface est constante. Une goutte partiellement mouillante adopte donc une forme de calotte sphérique représentée schématiquement sur la figure 1.6

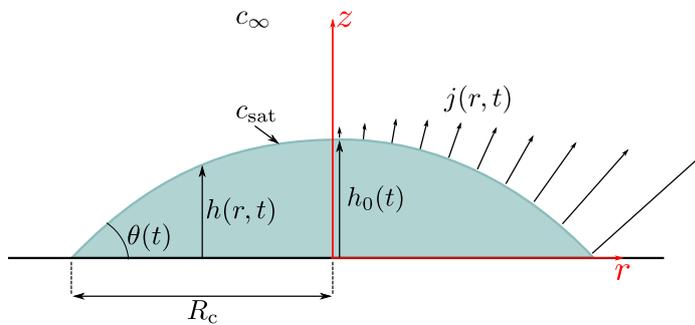


Figure 1.6 Représentation schématique d'une goutte sessile adoptant une forme de calotte sphérique ( $R_c \ll \ell_c$ ), s'évaporant dans l'air.

Le profil de la goutte est défini par la hauteur du liquide  $h(r)$  :

$$h(r) = \sqrt{\frac{R_c^2}{\sin^2 \theta} - r^2} - \frac{R_c}{\tan \theta}, \quad (1.62)$$

où la hauteur à l'apex  $h_0$  vaut :

$$h(r=0) = h_0 = R_c \tan\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (1.63)$$

Le volume de la goutte s'écrit :

$$\Omega = \frac{\pi h_0 (3R_c^2 + h_0^2)}{6}. \quad (1.64)$$

## 1.2.2 Évaporation isotherme d'une goutte sessile – impact du mouillage sur l'évaporation

Intéressons-nous, à présent, à l'évaporation d'une goutte sessile. Le but de cette partie est de comprendre l'effet de la géométrie de la goutte et donc du mouillage sur le flux d'évaporation et l'évolution temporelle du système. Dans cette partie, le refroidissement induit par l'évaporation est négligé et nous faisons l'hypothèse que la température dans le liquide est uniforme et égale à  $T_\infty$ . Nous reviendrons sur cette hypothèse dans la suite de ce chapitre.

### Mode d'évaporation d'une goutte sessile

L'évaporation de gouttes sessiles est étudiée depuis la deuxième moitié du 20ème siècle. Plusieurs revues sur le sujet existent et nous nous appuyons essentiellement sur celle de Cazabat et Guéna [48], celle de Erbil [75] et le livre écrit par Brutin *et al.* [39]. Les cas des substrats super-hydrophobes décrits notamment dans la revue de Erbil [75] ne seront pas développés ici.

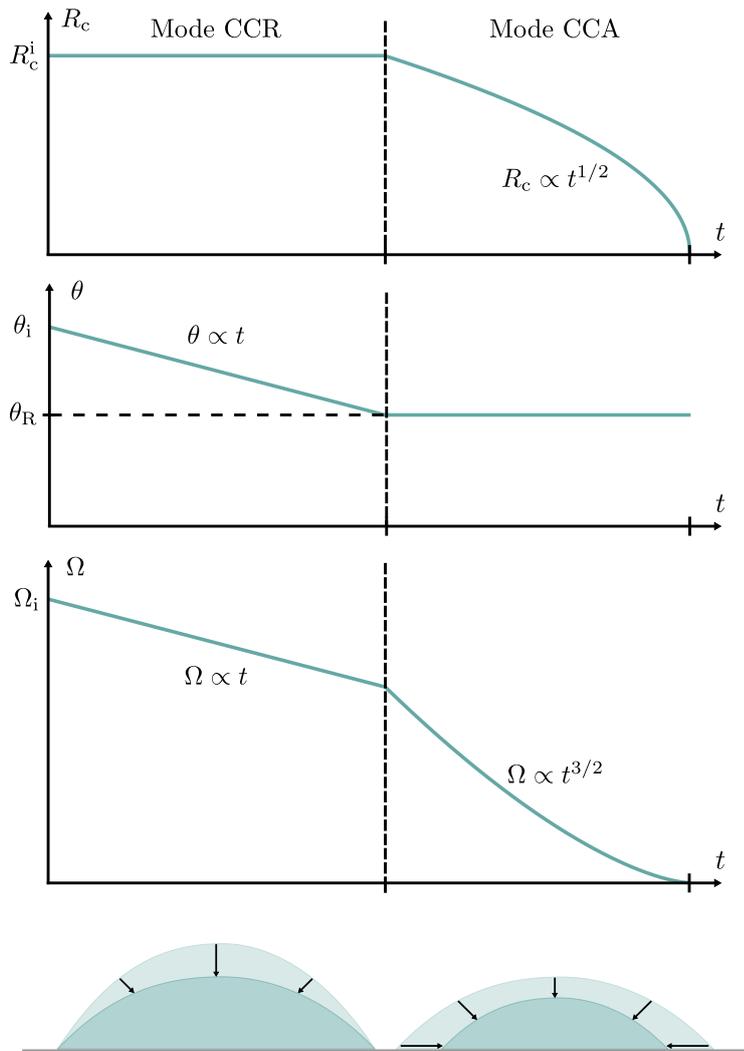
En 1962, Mangel et Baer [133] étudient l'évaporation de gouttes d'eau sur un substrat en PTFE (Téflon) hydrophobe et observent deux régimes d'évaporation. Au début de l'évaporation, le rayon de contact  $R_c$  entre le solide et le liquide est constant *i.e.* la ligne de contact est ancrée sur le solide et  $\theta$  diminue jusqu'à ce que la ligne de contact se désancre. À partir de ce moment, l'évaporation se fait à angle de contact constant et  $R_c$  décroissant, jusqu'aux dernières étapes de l'évaporation où  $\theta$  et  $R_c$  diminuent de manière complexe. Dans un article fondateur, Picknett et Bexon [157] appellent ces deux modes d'évaporation *Constant Contact Radius* (CCR) et *Constant Contact Angle* (CCA). Les observations de Mangel et Baer ont été confirmées par de nombreuses études expérimentales [31, 192, 200, 228] et Soolaman *et al.* [200, 228] ont montré que la transition entre le mode CCR et CCA se fait lorsque  $\theta$  atteint la valeur de l'angle de contact de reculée.

Le mode d'évaporation dans lequel la diminution du volume se fait d'abord à rayon de contact constant et angle de contact décroissant jusqu'à atteindre l'angle de contact de reculée, puis à angle de contact constant quasiment jusqu'à la fin du séchage est classiquement observé lors de l'évaporation de gouttes sessile et est appelé régime de collé-glissé [148, 204, 205]. Comme l'ont observé de nombreux auteurs [21, 22, 31, 76, 143, 179, 180, 192], la durée passée dans chaque sous-mode (CCR ou CCA) diffère selon l'angle de contact initial et l'hystérèse de l'angle de contact. Birdy *et al.* [21, 22] et McHale *et al.* [76, 143, 179, 180] observent que le liquide s'évapore majoritairement en mode CCR lorsque l'angle de contact initial  $\theta_i < 90^\circ$  et majoritairement en mode CCA lorsque  $\theta_i > 90^\circ$ .

En s'appuyant sur l'analogie entre l'électrostatique et la diffusion de la vapeur dans l'air, Picknett et Bexon [157] ont développé un modèle permettant d'obtenir analytiquement le flux total

d'évaporation d'une goutte sessile dans chacun de ces deux modes d'évaporation. Ils montrent que la variation de la masse de la goutte au cours du temps est  $m \propto t$  lorsque la goutte s'évapore à rayon de contact constant et  $m^{2/3} \propto t$  lorsqu'elle s'évapore à angle de contact constant. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement par Birdy *et al.* [21, 22].

Un bilan de l'évolution de la forme de la goutte, du rayon de contact, de l'angle de contact et du volume de la goutte au cours du temps est représentée sur la figure 1.7 pour le mode d'évaporation collé-glissé simplifié composé d'un mode CCR pur suivi d'un mode CCA pur.



**Figure 1.7 Représentation simplifiée de l'évaporation d'une goutte sessile.** Évolution du rayon de contact, de l'angle de contact, du volume et de la forme de la goutte au cours du temps pour le mode d'évaporation collé-glissé simplifié composé d'un mode CCR pur suivi d'un mode CCA pur. La figure est adaptée de [205].

### Flux d'évaporation d'une goutte sessile en régime diffusif

Pour obtenir le flux d'évaporation d'une goutte sessile, il faut résoudre l'équation de Laplace dans la géométrie du problème. Dans cette partie nous négligeons le refroidissement du liquide induit par l'évaporation, les conditions aux limites sont donc les suivantes :

$$\lim_{z \rightarrow \infty} c(r) = c_\infty, \quad (1.65a)$$

$$c(r, z = h(r, t)) = c_{\text{sat}}(T_\infty) \text{ pour } r \leq R_c, \quad (1.65b)$$

$$\left. \frac{dc}{dz} \right|_{z=0} = 0 \text{ pour } r > R_c. \quad (1.65c)$$

Il y a une singularité au niveau de la ligne triple ce qui rend la résolution de l'équation de Laplace beaucoup plus compliquée que dans le cas de la goutte sphérique.

#### Flux local

Par analogie avec l'électrostatique le flux local d'évaporation s'écrit sous la forme [61, 62, 124, 157, 159] :

$$j(r, \theta) = j_0(\theta) f(r) \quad (1.66)$$

avec  $j_0(\theta) = j(r = 0, \theta)$  le flux au centre de la goutte.

Pour  $\theta = 90^\circ$ , le flux local d'évaporation est obtenu directement comme étant égal au flux surfacique d'évaporation d'une goutte sphérique et est indépendant de la position le long de l'interface liquide/air :

$$j\left(r, \theta = \frac{\pi}{2}\right) = j_0\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) = \frac{D(c_{\text{sat}}(T_\infty) - c_\infty)}{R_c}. \quad (1.67)$$

L'évolution du flux adimensionné  $j/j_0$  en fonction de la position le long de l'interface liquide/air est représentée sur la figure 1.8.

Le flux d'évaporation d'un disque circulaire, *i.e.* une goutte sessile avec un angle de contact nul, a été dérivé analytiquement par Cook [53] :

$$j_0(\theta = 0) = \frac{2D(c_{\text{sat}}(T_\infty) - c_\infty)}{\pi R_c} \quad (1.68a)$$

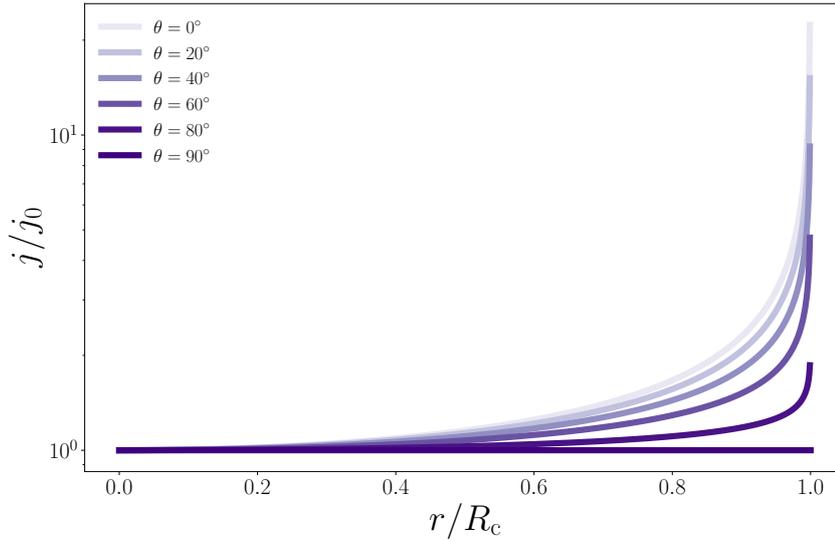
$$f(r) = \left(1 - \left(\frac{r}{R_c}\right)^2\right)^{-1/2}. \quad (1.68b)$$

Du fait de la singularité de l'épaisseur de liquide en bord de goutte, le flux surfacique d'évaporation diverge au niveau de la ligne de contact. On retrouve la divergence classique popularisée par Deegan [61] en loi de puissance d'exposant  $-1/2$ , représentée sur la figure 1.8.

Par analogie avec l'électrostatique et en s'appuyant sur les travaux de Lebedev [124] et de Picknett et Bexon [157], Deegan *et al.* [62] proposent une expression approchée de la fonction  $f(r)$  :

$$f(r) \approx \left(1 - \left(\frac{r}{R_c}\right)^2\right)^{-\frac{\pi-2\theta}{2\pi-2\theta}}, \quad (1.69)$$

qui est représentée sur la figure 1.8. Cette figure montre que le flux surfacique d'évaporation diverge en bord de goutte pour  $\theta < 90^\circ$  et que la divergence envahit peu à peu tout le profil de la goutte à mesure que l'angle de contact diminue.



**Figure 1.8** Évolution du flux surfacique d'évaporation le long de l'interface liquide/air. Le flux adimensionné  $j(r, \theta)/j_0$  est représenté en fonction de la position adimensionnée  $r/R_c$  à partir de l'équation (1.69) pour un angle de contact compris entre 0 et  $90^\circ$ .

En résolvant l'équation de Laplace avec une méthode d'éléments finis, Hu et Larson [103] ont obtenu une forme approchée de  $j_0(\theta)$  valable pour  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$  :

$$j_0(\theta) \approx \frac{D(c_{\text{sat}}(T_\infty) - c_\infty)}{R_c} \times (0,27\theta^2 + 1,3) \left( 0,6381 - 0,2239 \left( \theta - \frac{\pi}{4} \right)^2 \right) \quad (1.70)$$

### Flux total

Le flux total d'évaporation est obtenu en intégrant  $j$  sur toute la surface de l'interface liquide/air :

$$Q_{\text{ev}} = \int_0^{R_c} j(r, \theta) \sqrt{1 + (\partial_r h)^2} 2\pi r dr \quad (1.71)$$

qui une fois intégré s'écrit :

$$Q_{\text{ev}} = \pi R_c \mathcal{D} (c_{\text{sat}}(T_\infty) - c_\infty) f(\theta), \quad (1.72)$$

Dans les cas  $\theta = 0$  et  $\theta = 90^\circ$ , l'équation (1.71) s'intègre facilement et s'écrit :

$$Q_{\text{ev}}(\theta = 0) = 4R_c \mathcal{D} (c_{\text{sat}}(T_\infty) - c_\infty), \quad (1.73)$$

et

$$Q_{\text{ev}} \left( \theta = \frac{\pi}{2} \right) = 2\pi R_c \mathcal{D} (c_{\text{sat}}(T_\infty) - c_\infty). \quad (1.74)$$

Notons que la divergence du flux local en bord de goutte se comporte comme un facteur multiplicatif, de l'ordre de l'unité une fois intégrée. Par exemple pour un rayon de contact constant,  $Q_{\text{ev}}(\theta = 0) = \frac{2}{\pi} Q_{\text{ev}}(\theta = \pi/2)$ .

### Détermination de $f(\theta)$

De nombreux auteurs ont tenté de déterminer  $f(\theta)$ . Par exemple, Shanahan et Bourges-Monnier [31] obtiennent une forme approchée de  $f(\theta)$  en considérant que la vapeur diffuse dans l'air de manière purement radiale et que le gradient de concentration s'écrit :  $\frac{dc}{dr} = -k/A_{LV}$  avec  $A_{LV} = 2\pi r^2 \left(1 - \frac{R_c \cos(\theta)}{r \sin(\theta)}\right)$  la surface de l'interface d'une calotte sphérique centrée sur la goutte et l'entourant complètement (jusqu'au substrat) et  $k$  une constante. Rowan *et al.* [180] utilisent la même méthode mais considèrent une calotte sphérique de même longueur d'arc que la goutte sessile. Dans les deux cas, le modèle ne tient pas compte de la variation de  $j$  et donc du gradient de concentration le long de l'interface.

Picknett et Bexon [157] obtiennent  $f(\theta)$  analytiquement par analogie avec l'électrostatique en écrivant  $f(\theta)$  en fonction de la capacité de la lentille équiconvexe équivalente à la goutte sessile. Ils obtiennent la solution exacte sous la forme de deux expressions polynomiales, pour  $\theta \leq 10^\circ$  et pour  $10 \leq \theta \leq 180^\circ$ .

La forme analytique complète du flux d'évaporation a été obtenue par Popov [159] :

$$f(\theta) = \frac{\sin \theta}{1 + \cos \theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \cosh 2\theta\tau}{\sinh 2\pi\tau} \tanh((\pi - \theta)\tau) d\tau, \quad (1.75)$$

pour  $0 \leq \theta \leq 180^\circ$ .

Pour  $\theta \leq 90^\circ$  Hu et Larson [103] obtiennent une valeur approchée de  $f(\theta)$  en résolvant l'équation de Laplace avec une méthode d'éléments finis :

$$f(\theta) = 0,27\theta^2 + 1,3. \quad (1.76)$$

Cette expression est une bonne approximation de l'expression analytique obtenue par Popov [159] et donne une très bonne estimation du flux d'évaporation pour les deux cas limites  $\theta = 0$  et  $\theta = 90^\circ$ .

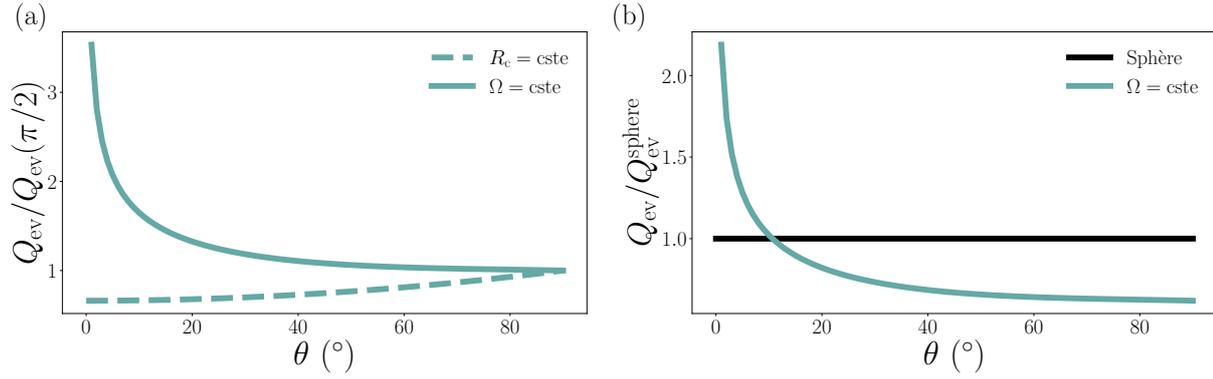
De plus, elle est en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Picknett et Bexon [157], Birdi *et al.* [22] et Rowan *et al.* [179, 180] pour des gouttes s'évaporant à ligne de contact ancrée.

L'évolution du flux total d'évaporation d'une goutte sessile en fonction de l'angle de contact, calculé à partir de l'expression de Hu et Larson (Eq. (1.76)), est représentée sur la figure 1.9.

La figure 1.9a représente  $Q_{ev}$  adimensionné par le flux d'évaporation d'une goutte sessile à  $\theta = 90^\circ$ . Les courbes représentent les résultats obtenus à volume constant *i.e.*  $R_c$  variable (ligne continue) ou à rayon de contact constant *i.e.* volume variable (ligne pointillée). Comme le montre la figure 1.9a, lorsque le liquide s'évapore à rayon de contact constant (CCR), le flux d'évaporation diminue à mesure que l'angle de contact diminue et devient presque constant pour  $\theta \leq 40^\circ$  [39]. À volume initial constant, une goutte sessile s'évapore d'autant plus vite que le liquide est mouillant sur la surface. Enfin, comme le montre la figure 1.9b, comparant le flux d'évaporation d'une goutte sessile et sphérique de même volume, une goutte sphérique a un flux d'évaporation plus élevé qu'une goutte sessile sauf pour  $\theta \leq 10^\circ$ .

## Évolution temporelle et temps de vie

Pour calculer le temps de vie d'une goutte sessile, il faut déterminer le temps passé dans chaque mode d'évaporation et ainsi calculer la variation de volume au cours du temps comme proposé par Stauber *et al.* [204, 205]. Nous nous contentons ici de donner les temps de vie de gouttes s'évaporant intégralement à angle de contact constant ou à rayon de contact constant par souci de simplicité mais le calcul complet est disponible dans l'article de Stauber *et al.* [205].



**Figure 1.9** Effet des propriétés de surface du substrat sur le flux total d'évaporation d'une goutte sessile. **a** Flux d'évaporation calculé à partir des équations (1.72) et (1.76), adimensionné par le flux d'évaporation d'une goutte à  $\theta = 90^\circ$  (Eq. (1.74)), en fonction de l'angle de contact. La courbe continue représente les résultats obtenus à volume de goutte constant et la ligne pointillée à rayon de contact constant. **b** Comparaison entre le flux d'évaporation d'une goutte sessile et le flux d'évaporation d'une goutte sphérique de même volume.

Si la goutte s'évapore intégralement à angle de contact constant (CCA), alors nous pouvons écrire le temps de vie de manière analytique à partir de l'équation (1.72) et de la conservation de la masse  $Q_{ev} = -\rho \frac{d\Omega}{dt}$ , où  $\Omega$  est défini dans l'équation (1.64). On obtient :

$$\tau_{ev} = \frac{\rho R_c^i{}^2}{4D(c_{sat}(T_\infty) - c_\infty)} \times g(\theta) \quad (1.77)$$

avec  $g(\theta) = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[3 + \tan^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right] / f(\theta)$  et  $R_c^i = R_c(t=0)$  le rayon de contact initial de la goutte. Le volume de la goutte varie donc comme  $\Omega^{2/3} \propto t$  ce qui est confirmé par les observations expérimentales mentionnées précédemment. L'évolution temporelle du volume d'une goutte s'évaporant en mode CCA, obtenue à partir de la conservation de la masse, est représentée sur la figure 1.10 pour une goutte sessile de volume initial 1  $\mu\text{L}$  et d'angle de contact initial  $\theta_i = 40^\circ$  s'évaporant dans l'air à  $T_\infty = 20^\circ\text{C}$  et  $\mathcal{R}_H = 0$ .

Si tout le liquide s'évapore à ligne de contact ancrée (CCR), on ne peut pas obtenir simplement le temps de vie. En revanche dans le cas  $\theta \ll 1$ , le flux d'évaporation est correctement approximé par l'équation (1.73) et le volume de la goutte se réécrit :

$$\Omega(t) \approx \frac{\pi}{4} R_c^3 \theta(t) \quad (1.78)$$

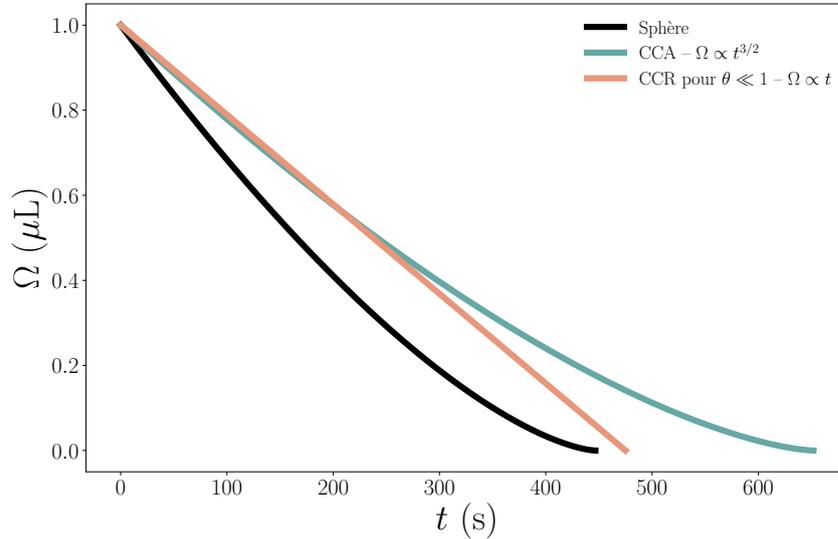
et la conservation de la masse donne

$$\tau_{ev} = \frac{\pi \rho R_c^2 \theta_i}{16D(c_{sat}(T_\infty) - c_\infty)}, \quad (1.79)$$

Dans ce cas on trouve  $\theta \propto \Omega \propto t$  ce qui est en accord avec ce qui a été observé expérimentalement [21, 22, 31, 157, 192]. L'évolution temporelle du volume d'une goutte s'évaporant en mode CCR, obtenue à partir de la conservation de la masse, est représentée sur la figure 1.10 dans les mêmes conditions que pour la goutte sessile s'évaporant entièrement en mode CCA. Un résumé des variations des dimensions de la goutte au cours du temps pour les deux régimes est fourni par la figure 1.7

Nous ajoutons également sur cette figure l'évolution temporelle du volume d'une goutte sphérique de même volume initial et placée dans les mêmes conditions. Comme expliqué par Picknett

et Bexon [157], la présence du substrat agit comme une barrière qui empêche la vapeur de diffuser vers le bas ce qui ralentit l'évaporation, si bien qu'une goutte sphérique sèche plus vite qu'une goutte sessile qui s'évapore en régime CCR qui elle-même s'évapore plus rapidement qu'une goutte sessile s'évaporant en mode CCA.



**Figure 1.10** Évolution temporelle du volume selon le mode d'évaporation d'une goutte sessile. La figure représente l'évolution de  $\Omega$  au cours du temps pour une goutte de volume initial  $1 \mu\text{L}$  s'évaporant dans l'air à température  $T_\infty = 20^\circ\text{C}$  et  $\mathcal{R}_H = 0$ , pour une goutte sphérique (noir) et une goutte sessile d'angle de contact initial  $\theta_i = 40^\circ$ , s'évaporant à angle de contact constant (bleu) ou rayon de contact constant (orange).

### Effet global des propriétés de mouillage du substrat sur le temps de vie d'une goutte sessile

Les propriétés de mouillage du substrat, en contraignant la géométrie du liquide et son évolution temporelle, ont un effet non négligeable sur le temps de vie d'une goutte sessile. Sobac et Brutin [197] ont étudié en détail l'effet de ces propriétés sur la vitesse d'évaporation d'une goutte sessile. Ils mesurent le flux d'évaporation de gouttes posées sur un substrat en aluminium (conducteur) recouvert d'une fine couche d'un revêtement de composition variable afin de changer l'angle de contact en gardant les autres propriétés du système constantes. Ils obtiennent un très bon accord entre le flux d'évaporation mesuré et le flux d'évaporation isotherme purement diffusif défini dans l'équation (1.72). Leur étude permet d'étudier séparément les rôles du mouillage et de la ligne de triple. Ils montrent que la vitesse d'évaporation augmente lorsque l'angle de contact diminue et que le temps passé en régime ancré augmente, ce qui est observé sur les figures 1.9 et 1.10.

Dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement à des gouttes de liquides partiellement mouillante ayant un angle de contact faible. Dans la suite de cette partie, nous nous concentrons donc sur l'évaporation de gouttes sessiles en régime CCR. La présence du substrat et des contraintes géométriques qu'il impose n'a pas qu'un impact sur la vitesse d'évaporation des gouttes mais également sur le mouvement du liquide à l'intérieur de la goutte. Ceci est mis en évidence par l'étude de gouttes sessiles volatiles contenant des objets en suspension.

### 1.2.3 Évaporation isotherme d'une goutte sessile en régime ancré – écoulement capillaire et effet *tache de café*

Le dépôt contrôlé d'un matériau sur des surfaces est un élément clé pour une large gamme d'applications. Parmi les techniques de revêtement, celle reposant sur l'évaporation d'un fluide suspendant contenant des molécules en solution ou des particules en suspension est très utilisée. Le fluide suspendant sera appelé dans tous les cas « le solvant » par abus de langage.

#### Description du phénomène

Lorsqu'une goutte volatile est déposée sur une surface, les particules en suspension dans le liquide sont entraînées vers la ligne de contact et un dépôt en forme d'anneau, dont un exemple est représenté sur la figure 1.11a est observé à la fin du séchage. Ce phénomène appelé effet *tache de café*, introduit par Deegan en 1997 [61], est la conséquence d'un flux radial induit par l'évaporation d'une goutte dont la ligne de contact est ancrée sur le substrat.

Cet écoulement est un écoulement capillaire qui est créé lorsque la goutte s'évapore à rayon de contact constant [61, 62, 105, 123, 131, 159]. En effet, la ligne de contact est ancrée sur le substrat et la hauteur de la goutte diminue ce qui génère l'écoulement du liquide en direction des bords de la goutte pour maintenir la forme de la goutte. La vitesse typique de l'écoulement est de l'ordre de  $R_c/\tau_{ev} \sim 10 \mu\text{m/s}$  pour une goutte d'eau de rayon  $R_c = 1 \text{ mm}$  et d'angle de contact initial  $\theta_i = 40^\circ$  s'évaporant à  $T_\infty = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\mathcal{R}_H = 0$ . Le temps  $\tau_{ev}$  est le temps de vie d'une goutte s'évaporant en régime CCR défini dans l'équation (1.79).

Cet écoulement radial n'est pas dû à la divergence du flux local d'évaporation et le dépôt caractéristique en anneau est observé expérimentalement [28] et prédit théoriquement [28, 123, 154] pour un flux homogène le long de l'interface. Pour observer le dépôt en forme de tache de café, il faut donc que la ligne triple soit ancrée sur le substrat pendant l'évaporation et que l'écoulement capillaire résultant ne soit pas perturbé [123, 131]. Mais cela ne suffit pas, il faut également que les particules soient transportées par cet écoulement, ce qui signifie qu'elles sont en suspension dans le liquide et que l'advection par l'écoulement domine sur l'agitation thermique [131].

Le mécanisme d'ancrage de la ligne triple est décrit comme un mécanisme d'auto-ancrage [62, 159]. L'ancrage se produit en raison de l'hystérèse de l'angle de contact et de la force de piégeage supplémentaire apportée par la création de défauts dus à la présence des particules accumulées à la ligne de contact [27, 67, 109]. De ce fait, dans la majorité des cas et si la concentration en particules est suffisante, la goutte sèche entièrement en régime ancré [61, 62].

En pratique, ce qui est observé expérimentalement est que la majorité des particules contenues dans la goutte sont transportées au niveau des bords de la goutte et que la vitesse à laquelle ces particules sont transportées augmente fortement à la fin de l'évaporation du liquide quand la hauteur de la goutte tend vers 0. C'est le *rush-hour effect* décrit par Hamamoto *et al.* [100] et Marin *et al.* [134, 135]. Cette augmentation de la vitesse des particules a un impact sur l'organisation des particules dans le dépôt final [134, 135]. Au début du séchage, comme observé par de nombreux auteurs [17, 134, 144] et sur la figure 1.11a, le dépôt adopte une structure cristalline qui devient désordonnée à la fin du séchage en raison de l'accélération du mouvement des particules vers la ligne de contact.

### Description théorique de l'effet *tache de café*

Pour rationaliser ce phénomène, l'écoulement du fluide induit par l'évaporation d'une goutte sessile a été dérivé théoriquement par de nombreux auteurs [28, 62, 105, 123, 159, 230]. Ces calculs ont été menés pour le régime d'évaporation où la ligne triple est ancrée (CCR) *i.e.*  $R_c = \text{cste}$ .

Nous décrivons ici la méthode et les grandes étapes pour calculer le champ de vitesse dans une goutte sessile mouillante ( $\theta \ll 1$ ) en utilisant les travaux de Popov [159] et Boulogne *et al.* [28].

La détermination de l'écoulement dans le liquide nécessite de connaître la forme de la goutte et son flux d'évaporation. Ces deux sujets ont été traités respectivement dans les parties 1.2.1 et 1.2.2.

### Évolution temporelle de la forme de la goutte

Les gouttes étudiées ont un rayon de contact petit devant la longueur capillaire ( $\text{Bo} \ll 1$ ), la gravité est donc négligeable. Pour effectuer le calcul complet du champ de vitesse dans la goutte, on se place dans l'approximation de lubrification qui est valable pour  $h_0 \ll R_c$  ce qui correspond à des petits angles de contact. Dans ce cas, la description du profil de calotte sphérique est simplifiée et son évolution est donnée par :

$$h(r, t) = h_0(t) \left( 1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right), \quad (1.80)$$

avec  $h_0(t) \approx R_c \theta(t)/2$  (Eq. (1.63)).

La vitesse d'évaporation locale au niveau de l'interface liquide/air est définie par  $v_{\text{ev}}(r) = j(r)/\rho$ , qui s'écrit, pour  $\theta \ll 1$  (Eqs. (1.68a) et (1.68b)) :

$$v_{\text{ev}}(r) = v_{\text{ev}}^0 \left( 1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right)^{-1/2}, \quad (1.81)$$

et

$$v_{\text{ev}}^0 = \frac{2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})}{\pi \rho R_c}, \quad (1.82)$$

la vitesse d'évaporation au centre de la goutte.

Le flux d'évaporation total de la goutte, homogène à un volume par unité de temps, est obtenu en intégrant  $v_{\text{ev}}(r)$  sur toute la surface de l'interface liquide/air,  $Q_{\text{ev}} = 2\pi R_c^2 v_{\text{ev}}^0$ . Dans cette description, le flux total d'évaporation est indépendant de l'angle de contact et donc du temps, ce qui signifie que la hauteur de la goutte à l'apex  $h_0$  varie linéairement avec le temps.

En raison de la présence de particules au niveau de la ligne de contact, l'angle de contact de reculée tend vers zéro [27, 67, 109]. Ceci signifie que le volume de liquide tend vers 0 au moment du désancrage. Par conséquent, nous pouvons estimer avec une bonne approximation que le moment où la ligne triple se décroche, défini par un temps  $\tau_{\text{dep}}$  correspond au moment où tout le liquide s'est évaporé :  $\tau_{\text{dep}} = \tau_{\text{ev}}$  où  $\tau_{\text{ev}}$  est le temps de vie d'une goutte s'évaporant à rayon de contact constant donné par l'équation (1.79)

La variation temporelle de la hauteur à l'apex est obtenue à partir de la conservation de la masse  $-2\pi R_c^2 v_{\text{ev}}^0 = d\Omega/dt$  en combinant les équations (1.78), (1.79) et (1.82) :

$$h_0(t) = h_i \left( 1 - \frac{t}{\tau_{\text{ev}}} \right). \quad (1.83)$$

### Champ de vitesse dans la goutte

Le problème est invariant par rotation autour de l'axe  $z$ , le champ de vitesse peut donc être écrit, en coordonnées cylindriques,  $(v_r(r, z), v_z(r, z))$ . Les équations de Navier-Stokes s'écrivent en coordonnées cylindriques pour un fluide newtonien incompressible :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rv_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad (1.84a)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial r} + \eta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} - \frac{v_r}{r^2} \right] = 0, \quad (1.84b)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] = 0, \quad (1.84c)$$

avec  $p(r, z)$  la pression dans le liquide.

En se plaçant dans l'approximation de lubrification ( $\theta \ll 1$ ) assortie des deux conditions aux limites, une condition de non glissement au niveau de la surface du solide et une condition de contrainte nulle à l'interface, et en écrivant la conservation de la masse sur une tranche de liquide comprise entre  $r$  et  $r + dr$ , la vitesse moyenne de l'écoulement en direction de la ligne de contact  $\bar{v}_r(r, t) = \frac{1}{h(r, t)} \int_0^{h(r, t)} v_r(r, z, t) dz$  est obtenue [28, 159] :

$$\bar{v}_r(r, t) = v_{\text{ev}}^0 \frac{R_c^2}{rh(r, t)} \left( \left( 1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right)^{1/2} - \left( 1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right)^2 \right). \quad (1.85)$$

Les vitesses caractéristiques des particules en direction de la ligne de contact mesurées expérimentalement notamment par Marin *et al.* [134], Monteux *et al.* [144] et Boulogne *et al.* [28] sont en bon accord avec l'équation (1.85) comme le montre la figure 1.11b adaptée de [134] qui représente la vitesse des particules mesurée au cours du temps et sa comparaison avec la vitesse moyenne de l'écoulement prédite par le modèle.

Le champ de vitesse radial est ensuite calculé à partir de la vitesse moyenne de l'écoulement. Il correspond à un demi écoulement de Poiseuille :

$$v_r(r, z, t) = \frac{3}{2} \frac{R_c^2 v_{\text{ev}}^0}{rh(r, t)^3} \left( \left( 1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right)^{1/2} - \left( 1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right)^2 \right) (z^2 - 2h(r, t)z). \quad (1.86)$$

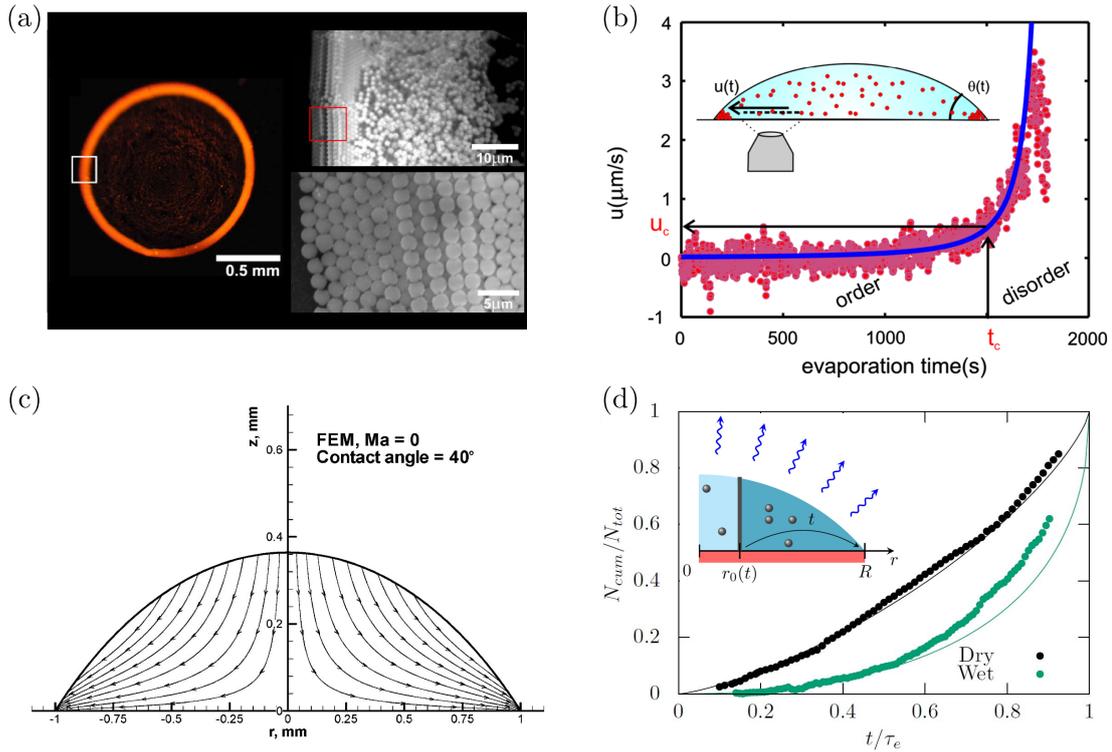
Nous reviendrons en détail sur la méthode de calcul de l'écoulement induit par l'évaporation dans la goutte dans la chapitre 5.

À partir des équations de conservation de la quantité de mouvement (Eqs. (1.84b) et (1.84c)), l'expression de  $v_z(r, z, t)$  peut être obtenue et est disponible par exemple dans l'article de Boulogne *et al.* [28].

Hu et Larson [105] ont résolu les équations complètes de Navier-Stokes avec une méthode d'éléments finis et ont montré que l'approximation de lubrification donne une très bonne approximation du champ de vitesse dans la goutte, et ce, même pour des angles de contact relativement élevés  $\theta \leq 40^\circ$ . Leurs résultats sont représentés sur la figure 1.11c.

### Nombre de particules accumulées au niveau de la ligne de contact

L'évolution temporelle de l'accumulation de particules à la ligne de contact a été prédite par de nombreux auteurs [17, 28, 62, 144, 159]. Nous résumons rapidement ici la méthode utilisée par Boulogne *et al.* [28]. Le nombre de particules  $N_{\text{CL}}(t)$  qui s'accumulent au niveau de la ligne de contact au cours d'un temps  $t$  est égal à la somme des particules contenues dans le volume



**Figure 1.11** Écoulement capillaire induit par l'évaporation dans une goutte sessile et dépôt en anneau associé. **a** Photographie du dépôt et agrandissement sur l'organisation des particules dans le dépôt, adaptée de [134]. **b** Évolution de la vitesse des particules en direction de la ligne triple au cours du temps. Les points représentent les résultats des mesures effectuées par Marin *et al.* [134] et la courbe bleue représente la vitesse moyenne  $\bar{v}_z$  prédite par le modèle. La figure est adaptée de [134]. **c** Champ de vitesse dans la goutte, obtenu par Hu et Larson [105] en résolvant les équations de Navier-Stokes par une méthode d'éléments finis. La figure est adaptée de [105]. **d** Évolution temporelle du nombre de particules accumulées à la ligne triple pendant le régime ancré. Les points sont le résultat des mesures effectuées par Boulogne *et al.* [28] dans le cas d'un flux local d'évaporation uniforme (vert) ou divergent (noir) le long de l'interface liquide/air. Les lignes continues représentent les prédictions du modèle dans les deux cas. L'encart illustre le principe du calcul du nombre de particules accumulées à la ligne de contact. Les particules contenues dans la zone bleu foncé à l'instant initial sont transportées vers la ligne de contact pendant le temps  $t$ . La figure est adaptée de [28].

de fluide qui est transporté vers le bord de la goutte au cours de ce même temps. Autrement dit, on définit  $r_0$  la position d'une tranche de fluide d'épaisseur infinitésimale qui est advectée par l'écoulement jusqu'à la ligne triple pendant le temps considéré. La situation est représentée schématiquement dans l'encart de la figure 1.11d.

La position  $r_0$  est solution de l'équation différentielle [28, 159]

$$\frac{dr_0}{dt} = \bar{v}_r(r_0(t), t) \quad (1.87)$$

dont l'intégration donne :

$$\frac{r_0(t)}{R_c} = \sqrt{1 - \left(1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_{ev}}\right)^{3/4}\right)^{2/3}}. \quad (1.88)$$

où  $\tau_{ev}$  est défini dans l'équation (1.79). Le nombre  $N_{CL}(t)$  est égal à la somme des particules contenues entre  $r_0$  et  $R_c$  à l'instant initial (zone bleu foncé de l'encart de la figure 1.11d) :

$$N_{CL}(t) = 2\pi c_i \int_{r_0(t)}^{R_c} h(r', t=0) r' dr', \quad (1.89)$$

où  $c_i$  est la concentration initiale en particules.

L'intégration de l'équation (1.89) donne

$$N_{CL}(t) = 2\pi c_i h_i R_c^2 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \frac{r_0(t)^2}{R_c^2} + \frac{1}{4} \frac{r_0(t)^4}{R_c^4} \right). \quad (1.90)$$

L'évolution temporelle de l'accumulation de particules à la ligne de contact a été mesurée de manière satisfaisante par différents auteurs [17, 28, 62, 144] et est en accord avec les résultats de l'équation (1.90). Les résultats expérimentaux obtenus par Boulogne *et al.* [28] et leur comparaison à l'équation (1.90) dans le cas d'un flux d'évaporation divergent ou uniforme le long de l'interface liquide/air sont représentés sur la figure 1.11d.

### Stratégies pour limiter l'effet *tache de café*

Pour beaucoup d'applications industrielles, un dépôt uniforme de particules est souhaité. C'est pourquoi de nombreuses recherches visant à trouver des stratégies pour contrôler, limiter ou supprimer l'effet *tache de café* ont été menées. Mampallil et Eral [131] proposent une revue résumant les principaux résultats obtenus.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le dépôt en forme d'anneau est observé sous trois conditions : premièrement, l'évaporation se fait à ligne de contact ancrée, deuxièmement, l'écoulement capillaire radial qui résulte de l'évaporation de la goutte en régime ancré n'est pas perturbé et troisièmement, les particules sont effectivement transportées par le fluide. Il y a donc trois moyens d'action pour limiter ou supprimer l'effet *tache de café*. De nombreuses études se sont focalisées, par exemple, sur l'hydrophobie du substrat [38, 50, 57, 68, 90, 131, 136, 209, 211] pour faire en sorte que la ligne triple soit libre pendant l'évaporation. Plusieurs auteurs se sont concentrés sur les propriétés du liquide, en particulier sur les écoulements de Marangoni solutaux [111, 114, 152, 190] qui contrecarrent l'écoulement capillaire en direction des lignes triples (cf. 1.2.5). Enfin, l'ajustement des interactions entre particules ou entre les particules et les interfaces a été analysé. Par exemple, l'utilisation de particules qui s'adsorbent, soit à l'interface liquide/air soit à l'interface liquide/solide permet de supprimer l'effet *tache de café* [6, 18, 55, 102, 222, 229].

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1, le refroidissement du liquide peut avoir un impact non négligeable sur l'évaporation et le temps de vie d'une goutte sphérique notamment pour une goutte d'eau.

Dans le cas d'une goutte posée sur un substrat, le refroidissement du liquide a bien sûr un effet sur le flux total d'évaporation. Cependant, l'amplitude du refroidissement dépend du flux de chaleur échangé entre la goutte et le solide et donc des propriétés thermiques du substrat et de la géométrie du système. De plus, en raison de la présence du substrat, le flux d'évaporation local et la hauteur de liquide varient radialement ce qui crée des longueurs de chemin non

uniformes pour la conduction de chaleur. De ce fait, la température n'est plus uniforme le long de l'interface et *a fortiori* dans le liquide ce qui peut conduire au développement de cellules de convection thermo-capillaires (Marangoni) et/ou thermo-gravitaires (convection naturelle). Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à ces effets dans le cas où l'évaporation est « spontanée » *i.e.* la température du substrat n'est pas contrôlée et est initialement à la température de l'ambiante. Une revue complète de l'effet du substrat, chauffé ou non, sur le refroidissement du liquide est disponible dans le livre de Brutin *et al.* [39]. Nous commençons par nous intéresser à l'effet des propriétés thermiques du substrat.

## 1.2.4 Refroidissement du liquide induit par l'évaporation – impact des propriétés thermiques du substrat sur le flux total d'évaporation et la température du liquide

### Impact du refroidissement sur le flux total d'évaporation

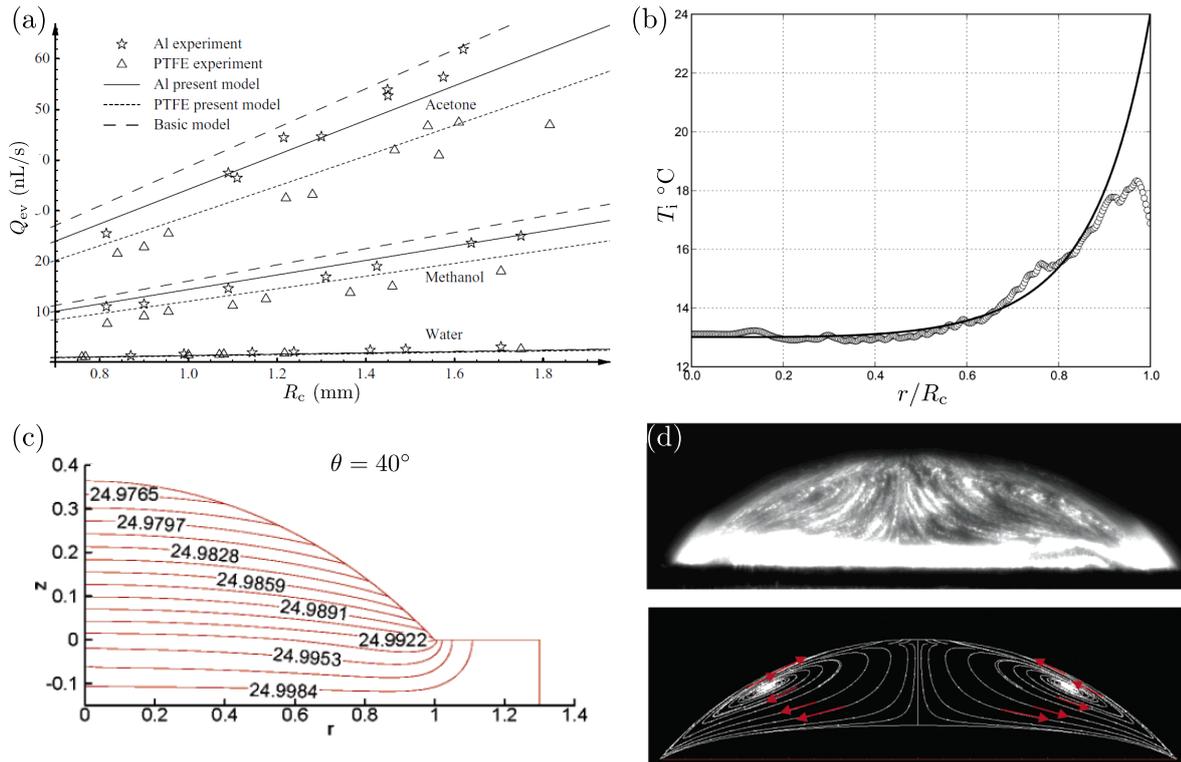
#### Études expérimentales

L'effet des propriétés thermiques du substrat sur le flux d'évaporation a été mis en évidence expérimentalement dans de nombreuses études [58,72,129,208]. Dans ces travaux, des dispositions ont été prises pour maintenir constants les paramètres d'influence, à l'exception des propriétés thermiques du substrat. En particulier, les propriétés de mouillage de la surface ont été fixées grâce à un traitement de surface.

David *et al.* [58] et Dunn *et al.* [72] ont recouvert des substrats en aluminium, titane, Macor et PTFE par une couche d'aluminium de quelques centaines de nanomètres pour assurer que l'angle de contact initial de la goutte soit constant,  $\theta_i = 60^\circ$  pour une goutte d'eau. Still *et al.* [39,208] ont déposé des couches de chrome de quelques microns sur des substrats en saphir et en  $\text{SrF}_2$  et obtiennent  $\theta_i \approx 75^\circ$  pour l'eau. Dans les cas cités, les surfaces sont relativement bien mouillées et l'étude est donc effectuée pendant l'évaporation à ligne de contact ancrée (CCR). Lopes *et al.* [129] ont, quant à eux, greffé une fine couche de polystyrène sur des substrats en verre et sur des pastilles de silicium ce qui leur permet d'obtenir un angle de contact initial d'environ  $\theta_i = 80^\circ$  pour une goutte d'eau et ainsi d'étudier le régime d'évaporation à angle de contact constant (CCA).

Sefiane *et al.* [187] ont également étudié l'effet du refroidissement du liquide sur la vitesse d'évaporation en fonction des propriétés thermiques du solide et de la vitesse d'évaporation du liquide, en faisant varier à la fois la conductivité thermique du substrat et la composition et la pression de l'atmosphère dans laquelle s'évapore la goutte. L'angle de contact initial n'est donc pas fixé mais les gouttes d'eau déposées sont relativement mouillantes sur les substrats choisis, ce qui explique qu'ils limitent leur étude au mode d'évaporation CCR.

Toutes les études ont été effectuées pour des substrats ayant des dimensions finies. En particulier, les substrats utilisés sont épais d'environ 1 mm ce qui est de l'ordre du rayon de contact. Les résultats expérimentaux mènent tous à la même conclusion. Pour des substrats peu conducteurs et/ou des liquides qui s'évaporent très vite, le refroidissement du liquide ralentit significativement l'évaporation du liquide. Pour des substrats conducteurs et des liquides moyennement à faiblement volatils, l'évaporation de la goutte peut, en général, être considérée comme quasi-isotherme. Par exemple, la figure 1.12a représente les résultats obtenus par Dunn *et al.* [72] pour des gouttes d'eau, de méthanol et d'acétone qui ont toutes un flux d'évaporation plus élevé sur un substrat conducteur en aluminium (étoiles) par rapport à un substrat isolant en PTFE (triangles). De plus le modèle isotherme (lignes en tirets) décrit relativement bien les résultats obtenus pour une goutte placée sur un substrat en aluminium.



**Figure 1.12 Refroidissement d'une goutte sessile induit par l'évaporation – temps de vie, distribution de température et écoulements dans le liquide** **a** Flux total d'évaporation mesurés par Dunn *et al.* [72] pour des gouttes d'eau, de méthanol et d'acétone placées sur des substrats en aluminium (étoiles) ou en PTFE (triangles) et ayant toutes un angle de contact initial  $\theta_i = 60^\circ$ . La figure est adaptée de [72]. **b** Température de l'interface  $T_i$  en fonction de la coordonnée radiale adimensionnée, mesurée par interférométrie par Dehaeck *et al.* [63] pour une goutte de rayon  $R_c = 1,8$  mm et  $h_0 \approx 0,7$  mm composée d'un fluide thermique (3M Novec HFE-7000). Ce liquide est environ 30 fois plus volatil que l'eau et est placé sur un substrat conducteur (5 cm de large 0,5 mm d'épaisseur) et la température ambiante est  $T_\infty = 24$  °C. **c** Profil de température dans une goutte d'eau posée sur une lame de verre, obtenu par Hu et Larson [104] en résolvant le couplage entre l'évaporation et le refroidissement avec une méthode d'éléments finis dans le cas de transports quasi-stationnaires et purement diffusifs. Les longueurs sur la figure sont en mm et les températures en degrés Celsius. La figure est extraite de [104] **d** Visualisation de l'écoulement de Marangoni généré par la différence de température entre l'apex et la ligne de contact plus chaude dans une goutte d'octane. Le champ de vitesse dans la goutte est imagé expérimentalement pour une goutte contenant des particules micrométriques fluorescentes (haut) et prédit analytiquement dans l'approximation de lubrification par Hu et Larson (bas) [106]. La figure est extraite de [106].

## Modèles

Pour décrire le système, la plupart des modèles sont développés en considérant que l'évaporation est limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air, que les transports de masse et de chaleur sont purement diffusifs et que la goutte est une calotte sphérique parfaitement axisymétrique  $R_c \ll \ell_c$ .

Dans le cas d'un substrat d'épaisseur infinie, Larson [123] propose d'évaluer la différence de

température  $\Delta T = T_0 - T_{\text{apex}}$  entre l'apex et le liquide en contact avec le substrat au centre de la goutte en ( $r = 0, z = 0$ ) en écrivant le bilan d'énergie local :  $h_{\text{ev}} Q_{\text{ev}} / (\pi R_c^2) = \lambda_L \Delta T / h_0$ , où  $\lambda_L$  est la conductivité thermique du liquide,  $\lambda_L \approx 0,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour l'eau [167]. Larson propose également de considérer que la différence de température est assez faible pour que  $c_{\text{sat}}(T_{\text{apex}}) \approx c_{\text{sat}}(T_\infty)$  ce qui permet d'écrire  $\Delta T$  :

$$\Delta T \approx \frac{h_{\text{ev}} \mathcal{D} c_{\text{sat}}(T_\infty) (1 - \mathcal{R}_H) f(\theta) h_0}{\lambda_L R_c}. \quad (1.91)$$

qui est quasiment indépendant de l'angle de contact pour  $\theta \leq 40^\circ$ ,  $f(\theta) \approx 1,4$ . Dans le cas d'une goutte d'eau de rayon  $R_c = 1 \text{ mm}$  et d'angle de contact  $\theta = 40^\circ$  s'évaporant dans l'air à  $T_\infty = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\mathcal{R}_H = 0$ , on a  $\Delta T \approx 0,7 \text{ }^\circ\text{C}$  (cf. Table 1.1). Larson souligne que pour les liquides les plus volatils, cette différence de température est de l'ordre de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui est en accord qualitatif avec ce qui a été mesuré par interférométrie par Dehaeck *et al.* [63], dont les résultats sont représentés sur la figure 1.12b, pour un liquide environ 30 fois plus volatil que l'eau (fluide thermique, 3M Novec HFE-7000) placé sous un substrat plan conducteur et ayant environ le même rapport d'aspect  $h_0/R_c$  que celui de notre exemple.

Dans le cas idéal d'un substrat isotherme, dont la température est uniforme, Petsi et Burganos [155] obtiennent une solution analytique pour la distribution de température à l'intérieur d'une goutte, posée sur un substrat plan ou courbés, s'évaporant lentement.

Dans les expériences d'évaporation spontanée, les dimensions du substrat sont comparables à celles de la goutte et la température du substrat n'est pas imposée, ce qui signifie que la distribution de température dans le substrat et dans le liquide dépend non seulement des propriétés thermiques du système mais également de ses dimensions. Déterminer analytiquement la température de l'interface ainsi que sa variation le long de l'interface est donc beaucoup plus compliqué que dans le cas d'une goutte sphérique.

Ceci explique que la résolution de ce problème ait été effectuée numériquement dans la plupart des études [71, 72, 129, 187–189]. La plupart des modèles reposent sur l'hypothèse de transports quasi-stationnaires excepté celui de Lopes *et al.* [129] qui s'intéresse au régime transitoire. L'hypothèse de transport de chaleur quasi-stationnaire est vérifiée si le substrat est assez fin pour que la diffusion de la chaleur sur son épaisseur soit rapide par rapport au temps de vie, mais assez épais pour que la température à l'arrière du substrat reste constante. Les résultats numériques ont montré une réduction significative du flux total d'évaporation pour les gouttes placées sur des substrats à faible conductivité thermique, ce qui est en accord avec ce qui a été observé expérimentalement [71, 72, 187–189]. Semenov *et al.* [188, 189] ont également montré, en utilisant une méthode d'éléments finis, que le flux total d'évaporation est correctement approximé par l'équation (1.72), donnant le flux d'évaporation isotherme, dans laquelle la concentration de vapeur saturante est évaluée à la température moyenne de l'interface  $\bar{T}_i$ .

Pour finir, Sefiane et Bennacer [186] proposent un modèle analytique qui repose sur l'analogie entre le flux de chaleur et le courant électrique et qui décrit le système comme un circuit équivalent de deux résistances thermiques en série (solide + liquide), placées en parallèle d'une troisième résistance correspondant à l'air entourant le système. En conservant un paramètre d'ajustement qui dépend de la géométrie de la goutte, ils obtiennent une expression pour le ratio  $Q_{\text{ev}}/Q_{\text{ev}}^{\text{iso}}$  comparant le flux total d'évaporation d'une goutte sessile qui refroidit  $Q_{\text{ev}}$  à celui obtenu pour une évaporation isotherme  $Q_{\text{ev}}^{\text{iso}}$  défini dans l'équation (1.72). Ils obtiennent ainsi un nombre sans dimensions qui prend en compte la géométrie de la goutte, *via* un paramètre qui repose en partie sur une variable d'ajustement, les propriétés physico-chimiques du liquide et le rapport entre les résistances thermiques du substrat et du liquide. Ces dernières dépendent des conductivités thermiques du liquide et du solide ainsi que de leurs épaisseurs respectives. Le modèle permet

d'expliquer les résultats expérimentaux de [72, 187] après ajustement du paramètre géométrique laissé libre. Cette étude ne permet cependant pas de découpler l'effet des géométries relatives du substrat et du liquide de celui lié à leurs conductivités thermiques.

### Température de l'interface

La température de l'interface varie selon  $r$  et le signe du gradient de température dépend de la géométrie du système et notamment de l'angle de contact. La plupart des travaux expérimentaux [40, 63, 79, 213] et numériques [58, 72, 104, 129, 188, 189, 208] indiquent que, pour des gouttes à  $\theta \leq 90^\circ$ , l'apex est le point le plus froid de l'interface liquide/air, alors que la ligne de contact est l'endroit le plus chaud, et ce, même si le flux d'évaporation local est plus élevé au voisinage de la ligne de contact qu'à l'apex de la goutte. Par exemple, la figure 1.12c représente les lignes d'iso-températures, dans une goutte d'eau placée sur une lame de verre ( $\theta = 40^\circ$ ) s'évaporant à température ambiante et  $\mathcal{R}_H = 0$ . Le profil de température a été obtenu par Hu et Larson [104] qui ont résolu le couplage entre évaporation et refroidissement en utilisant une méthode d'éléments finis pour des transports de masse et de chaleur purement diffusifs et quasi-stationnaires.

En réalité, le sens du gradient de température dépend de l'angle de contact et des propriétés thermiques du système. Sous certaines conditions, le gradient de température est inversé [104]. Ristenpart *et al.* [174] et Xu *et al.* [221] ont cherché à déterminer un critère sur l'angle de contact, la conductivité thermique du liquide et du solide et les épaisseurs relatives du substrat et de la goutte en calculant asymptotiquement la variation de température au pied de la goutte [174] ou au niveau de l'apex [221]. Ils obtiennent ainsi un critère pour l'inversion du gradient mais celui de Xu *et al.* [221] est plus général car il prend en compte les épaisseurs des deux phases. Xu *et al.* montrent que le gradient de température s'inverse pour

$$\frac{\sin 2\theta - 4\alpha_{\text{sess}} \tan \frac{\theta}{2}}{4\alpha_{\text{sess}} + 2\sin^2 \theta} = \frac{h_S \lambda_L}{R_c \lambda_S},$$

où  $h_S$  et  $\lambda_S$  sont respectivement l'épaisseur et la conductivité thermique du substrat et  $\alpha_{\text{sess}} = (\pi - 2\theta)/(2\pi - 2\theta)$  est l'exposant de la fonction donnant la variation du flux local d'évaporation le long de l'interface liquide/air. Dans les conditions expérimentales classiques, le gradient de température s'inverse pour des angles de contact inférieurs à environ  $10^\circ$ . Le cas d'angles de contact  $\theta > 90^\circ$  est notamment traité par Nguyen *et al.* [149] et conduit à des variations complexes de températures non étudiées ici.

### 1.2.5 Refroidissement du liquide induit par l'évaporation – écoulements thermo-capillaires et thermo-gravitaires dans le liquide

Comme nous venons de le voir, en raison de la présence du substrat, la température n'est pas uniforme le long de l'interface, ce qui est à l'origine de gradients de tension de surface et de densité responsables de l'apparition de contraintes tangentielles au niveau de l'interface qui peuvent mettre en mouvement le fluide à la surface de la goutte. Dans ce cas, afin de conserver la masse dans un plan vertical allant de l'interface au substrat, les couches inférieures de fluides sont également mises en mouvement dans le sens opposé du mouvement de la surface, on observe alors des recirculations dans le liquide.

La densité du fluide et, pour la plupart des liquides purs, la tension de surface, diminuent avec l'augmentation de température [39, 104, 221]. L'écoulement thermo-capillaire ou de Marangoni, généré par le gradient de tension de surface se fait donc des zones chaudes ayant une tension

de surface plus faible vers les zones froides ayant une tension de surface plus élevée alors que l'écoulement thermo-gravitaire, dû à la différence de densité du fluide se fait dans le sens opposé, le fluide remonte vers les zones de faibles densité donc vers les zones chaudes. L'écoulement final observé dans la goutte résulte de la compétition entre ces deux phénomènes.

Larson [123] propose de calculer les vitesses typiques de ces deux écoulements. Prenons l'exemple d'une goutte d'eau de rayon de contact  $R_c = 1$  mm et  $h_0 = 0,4$  mm, *i.e.*  $\theta = 40^\circ$ , s'évaporant à  $T_\infty = 20$  °C et  $\mathcal{R}_H = 0$ . Dans ce cas la différence de température entre l'apex et le liquide en contact avec le substrat est  $\Delta T \approx 0,1$  °C [104, 123].

### Écoulements thermo-gravitaires

La contrainte créée par la différence de densité à la surface est de l'ordre de  $g\beta_T\rho h_0\Delta T$  ce qui produit une vitesse de l'ordre de  $U_{CN} \sim g\beta_T\rho h_0^2\Delta T/\eta$ , avec  $\beta_T$  le coefficient de dilatation thermique du liquide,  $\beta_T \approx 2 \times 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup> et  $\eta$  la viscosité de l'eau,  $\eta = 1 \times 10^{-3}$  Pa.s. Dans l'exemple considéré ici, la vitesse typique de l'écoulement généré par la différence de densité est donc  $U_{CN} \sim 40$  µm/s. La vitesse typique de l'écoulement thermo-gravitaire est donc de l'ordre de celle de l'écoulement capillaire induit par l'évaporation d'une goutte à ligne de contact ancrée, et ce, d'autant plus que Larson [123] souligne que cette estimation surestime la vitesse d'un facteur dix.

Le calcul du nombre de Grashof dans le liquide  $Gr_L = \beta_T\Delta T g R_c^3 \rho^2 / \eta^2 \approx 2 \times 10^{-1} \ll 1$ , correspondant à un nombre de Rayleigh de l'ordre de l'unité,  $Ra_L = Gr_L Pr_L \approx 2$  où  $Pr_L = \nu_L / \alpha_L$  est le nombre de Prandtl du liquide, montre que la convection thermo-gravitaire est négligeable dans l'exemple étudié ici.

### Écoulements thermo-capillaires

En ce qui concerne l'écoulement de Marangoni, la contrainte à l'interface s'écrit  $\beta_\gamma\Delta T/R_c$  avec  $\beta_\gamma = -d\gamma/dT \approx 2 \times 10^{-4}$  N/m pour l'eau. La vitesse de l'écoulement de Marangoni est donc de l'ordre de  $U_{Mar} \sim \beta_\gamma\Delta T h_0 / (\eta R_c) \sim 8$  mm/s [123]. L'effet de Marangoni génère donc un écoulement beaucoup plus important que l'écoulement capillaire induit par l'évaporation. Lorsque la convection thermo-capillaire est développée, peu importe sa direction, l'effet *tache de café* est fortement limité voire supprimé [104, 106].

Selon le sens du gradient de température le long de l'interface, les recirculations de Marangoni dans le liquide ont des sens opposés. Le cas le plus courant, où l'apex est le point le plus froid de l'interface, crée un mouvement vers l'intérieur de la goutte au niveau de l'interface liquide/air et vers l'extérieur de la goutte au niveau de la surface du solide. Ces écoulements et différences de températures ont été observés expérimentalement par de nombreux auteurs [40, 79, 106]. Un exemple est représenté sur la figure 1.12d extrait de l'article de Hu et Larson [106], qui met en évidence le champ de vitesse obtenu analytiquement dans l'approximation de lubrification et les recirculations observées expérimentalement à l'aide de traceurs fluorescents dans une goutte d'octane.

L'importance des effets de Marangoni est quantifiée par un nombre de Marangoni, l'équivalent d'un nombre de Rayleigh, dont la définition varie selon les auteurs. Dans la plupart des cas,  $Ma = \frac{\beta_\gamma\Delta T h_0}{\eta\alpha_L}$ . Ici, nous optons pour une définition légèrement différente :

$$Ma^* = \frac{\beta_\gamma\Delta T h_0^2}{\eta\alpha_L R_c} \quad (1.92)$$

où  $\alpha_L$  est la diffusivité thermique du liquide,  $\alpha_L = 1 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s pour l'eau. Le nombre de Péclet,  $Pe = UL/\nu$ , défini à partir de  $L$  et  $U$  les longueur et vitesse caractéristiques de l'écoulement,

compare les transferts convectifs aux transferts diffusifs [98]. Pour  $Pe \ll 1$ , les transferts convectifs peuvent être négligée par rapport aux transferts diffusifs. Dans le cas de la convection thermo-capillaire,  $U = U_{\text{Mar}}$  et  $L = h_0$  ce qui signifie que  $Ma^* = PePr_L$ . La convection thermo-capillaire est donc négligeable pour  $Ma^* \ll Pr$  et  $Pr \approx 10$  dans les liquides peu conducteurs comme l'eau.

Une question qu'on peut se poser est celle de l'impact de la convection thermo-capillaire dans la goutte sur le flux total d'évaporation. Girard *et al.* [94] étudient l'évaporation de gouttes sessiles s'évaporant en régime CCR sur des substrats chauffés dans lesquels la convection de Marangoni n'est pas négligeable. Ils mesurent les temps de vie des gouttes et montrent qu'ils arrivent à les prédire avec un modèle où le transport de chaleur est purement diffusif *i.e.* en négligeant les effets Marangoni. Ils en concluent que la convection thermo-capillaire n'a pas d'effet sur le flux total d'évaporation dans le cas de gouttes posées sur un substrat chauffé.

Cependant, pour une goutte sessile s'évaporant sur un substrat non chauffé, Semanov *et al.* [189] obtiennent, au contraire, en utilisant une méthode d'éléments finis, que l'écoulement de Marangoni augmente le flux total d'évaporation. Yang *et al.* [225] effectuent un calcul, basé sur le principe variationnel d'Onsager, pour décrire analytiquement la variation temporelle des dimensions d'une goutte sessile totalement mouillante. Leurs résultats montrent que l'écoulement de Marangoni a un effet sur le temps de vie d'une goutte totalement mouillante, qui dépend du sens de l'écoulement. Selon eux, dans le cas où l'apex est la zone la plus froide de l'interface, l'écoulement de Marangoni produit une contraction de la goutte qui s'évapore quasiment intégralement en mode CCA avec un angle de contact apparent plus élevé que dans le cas où les effets de Marangoni sont négligeables ce qui est responsable d'un temps de vie plus élevé. Si l'écoulement de Marangoni est dirigé dans l'autre sens ce qui correspond à un écoulement, au niveau de l'interface, de l'apex vers la ligne de contact, alors la goutte s'étale et le temps de vie est plus court que dans le cas où les effets Marangoni sont absents. De plus dans le cas de gouttes placées sur un objet cylindrique (fibre ou aiguille) une étude expérimentale [132] et une étude numérique [92] montrent que l'écoulement de Marangoni augmente le flux d'évaporation des gouttes (cf. 1.3.2).

Pour finir, les recirculations générées par la convection thermo-capillaire transportent la chaleur de manière convective et ont donc tendance à « tuer » les effets Marangoni et thermo-gravitaires. Pour cette raison, les vitesses estimées précédemment sont en général au moins dix fois supérieures à ce qui est observé expérimentalement ou numériquement [123].

## Cas d'une goutte d'eau

Enfin, dans le cas de l'eau, on s'attend à observer des recirculations thermo-convectives vu la valeur relativement élevée du nombre de Marangoni,  $Ma^* \sim 30$  pour l'exemple étudié dans cette partie. Pourtant, de manière surprenante, l'écoulement de Marangoni est souvent très faible, beaucoup plus faible que prévu. Pour preuve, on observe l'effet *tache de café* dans des gouttes d'eau. Ce phénomène n'a pas été entièrement expliqué, mais, d'après Hu et Larson [106, 123], il est dû à la facilité avec laquelle la surface de gouttes d'eau est contaminée par des agents tensioactifs, venant de l'air ou de la surface, qui suppriment l'effet Marangoni.

Tous les effets présentés dans les parties 1.1.3, 1.1.4 et 1.1.5 existent également dans le cas d'une goutte sessile et sont potentiellement à prendre en compte selon la géométrie considérée, notamment la convection naturelle dans l'air.

## Conclusion partielle

Dans cette partie, nous avons montré que la présence du substrat introduit des contraintes sur la géométrie de la goutte, qui est définie par deux paramètres, l'angle de contact  $\theta$  et le rayon de contact  $R_c$ . Le flux total d'évaporation dépend de ces deux paramètres et l'évolution temporelle du système est contrainte par l'hystérèse de l'angle de contact. Lorsque le liquide s'évapore à rayon de contact constant, un écoulement capillaire radial est généré dans la goutte pour maintenir la morphologie d'équilibre minimisant l'énergie du système. De plus, les propriétés thermiques du substrat et sa géométrie ont un effet non négligeable sur les flux de chaleurs échangés entre la goutte et son environnement et donc sur la température de l'interface. Tous ces effets ont un impact direct sur le temps de vie d'une goutte sessile.

La présence du substrat plan introduit également une singularité au niveau de la ligne de contact. De ce fait, ni le flux local d'évaporation, ni la température ne sont constants le long de l'interface liquide/air. Ceci peut conduire à des effets convectifs complexes comme, par exemple, des écoulements de Marangoni thermiques observés pour certains liquides. Pour finir l'état de l'art nous nous intéressons à l'évaporation de gouttes placées sur des substrats courbés dans le but de mieux comprendre l'effet de la courbure d'un substrat sur l'évaporation d'une goutte posée.

## 1.3 Évaporation de gouttes placées sur un substrat courbé

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous proposons un tour rapide de la littérature concernant l'évaporation de gouttes placées sur un substrat courbé.

### 1.3.1 Gouttes sessiles posées sur un substrat courbé

L'évaporation d'une goutte sessile sur une surface courbe, convexe ou concave, a été décrite dans un nombre limité d'études [97, 153, 155, 193] et est un sujet assez récent. Dans ce premier paragraphe, nous nous intéressons à des surfaces peu courbées, de rayon de courbure supérieur ou comparable aux dimensions de la goutte.

Petsi et Burganos [155], déjà mentionnés dans la partie précédente, obtiennent une solution analytique pour la distribution de température à l'intérieur d'une goutte, posée sur un substrat, plan ou courbé, dont la température est uniforme et constante. Ils définissent  $\theta_{\text{sub}}$  comme étant l'angle formé entre la surface du solide et l'horizontale qui définit la courbure du substrat. Pour une courbure donnée, correspondant à  $\theta_{\text{sub}} = 45^\circ$ , ils montrent qu'il n'y pas de différence en termes de distribution de température entre un substrat plan et un substrat courbé pour  $\theta \ll 1$ . Dans le cas d'un substrat convexe, lorsque l'angle de contact augmente, la différence de température entre l'apex (plus froid) et la ligne de contact augmente et elle est plus importante que dans le cas d'un substrat plan. En revanche, pour un substrat concave et des angles de contact relativement importants, ( $\theta \geq 40^\circ$ ), la différence de température entre l'apex et la ligne de contact est légèrement plus faible que dans le cas d'un substrat plan.

### Substrats concaves

Paul *et al.* [153] étudient expérimentalement l'évaporation de gouttes d'eau d'une dizaine de microlitres placées sur des substrats concaves, en aluminium ( $\theta_i \approx 40^\circ$ ) de courbure variable. Les substrats ont une forme hémicylindrique, ils sont courbés dans une dimension et ont une cour-

bure nulle dans la direction perpendiculaire. Les auteurs modifient le mouillage de la surface en recouvrant le substrat d'une fine couche de solution commerciale (Rust Oleum Industrial Brands, USA) permettant d'atteindre un angle de contact initial de  $140^\circ$  pour une goutte d'eau. Le but de l'étude est de comprendre le rôle de la courbure du substrat et du mouillage sur l'évaporation d'une goutte sessile. Paul *et al.* [153] montrent que la courbure du substrat modifie l'angle de contact apparent, qui augmente avec la courbure, ainsi que les surfaces des interfaces liquide/air et solide/liquide. Cette modification de la géométrie du liquide affecte significativement la dynamique d'évaporation de la goutte. Pour les substrats hydrophiles, le temps de vie des gouttes augmente sur un substrat concave par rapport à un substrat plan. Cependant, Paul *et al.* [153] montrent que cette observation ne peut pas être directement liée à la courbure du solide mais dépend du confinement de la goutte dans le creux du substrat. Ils observent que la vitesse d'évaporation du liquide diminue lorsque le confinement augmente en raison de l'augmentation de la pression de vapeur autour des gouttes qui sont enfermées ou confinées dans la partie concave du substrat. Ils montrent également que les gouttes s'évaporent plus rapidement sur un substrat hydrophobe concave que sur un substrat plan, toutes choses égales par ailleurs.

### Substrats convexes

En ce qui concerne les substrats convexes, Shen *et al.* [193] ont développé un modèle analytique pour décrire l'évaporation de gouttes sessiles placées sur un substrat convexe, en forme de calotte sphérique *i.e.* courbés dans les deux dimensions. Ils ont montré que le temps de vie des gouttes augmente nettement lorsque la courbure du substrat augmente dans le cas de substrats isolants et/ou de liquides qui refroidissent de manière significative. Cet effet est d'autant plus marqué que l'angle de contact initial est élevé.

En revanche, ils notent peu d'effet de l'augmentation de la courbure sur le temps de vie de gouttes placées sur des substrats conducteurs. Ils en concluent que l'effet de la courbure sur le temps de vie est principalement dû à l'allongement de la distance sur laquelle s'établit le gradient de température et donc à la diminution du flux de chaleur.

Gurralla *et al.* [97] ont examiné expérimentalement l'évaporation de gouttes d'eau, d'éthanol et de mélange eau/éthanol, de volume initial  $\Omega(t = 0) = 3,5 \mu\text{L}$ , déposées sur le dessus d'un substrat métallique convexe, placé à température ambiante et maintenu à  $50^\circ\text{C}$  pendant l'évaporation de la goutte. Le substrat a une forme hémicylindrique et l'angle définissant la courbure est  $\theta_{\text{sub}} \approx 40^\circ$ . Nous nous intéressons ici aux résultats obtenus pour les liquides purs. L'angle de contact initial est autour de  $30^\circ$  pour l'éthanol et de  $80^\circ$  pour l'eau. Gurralla *et al.* [97] montrent que, bien que la dynamique de mouillage change pour un substrat incurvé par rapport à un substrat plan, la courbure du substrat a un effet négligeable sur le temps de vie des gouttes. Ceci est en bon accord avec ce qui a été obtenu théoriquement par Shen *et al.* [193] pour les substrats conducteurs convexes.

Si la concavité du substrat semble impacter significativement le temps de vie des gouttes, une goutte mouillante placée sur un substrat convexe semble s'évaporer de manière similaire à ce qui est observé sur un substrat plan.

Pour finir, Pham *et al.* [156] ont étudié le dépôt de particules contenues dans une goutte « sessile », de volume initial inférieur à  $0,5 \mu\text{L}$ , placée sur le dessus d'une fibre en polyester de rayon  $a \sim \Omega^{1/3}$  (morphologie coquille cf. 3.1) et observent que l'évaporation du liquide produit un dépôt en anneau sur la fibre, similaire à ce qui est observé sur une surface plane.

Jusqu'ici nous nous sommes concentrés sur des substrats de courbure relativement faible, de rayons de courbure comparables à la taille caractéristique de la goutte, qui ont un faible effet sur la géométrie de la goutte et sur son évaporation. Nous allons à présent nous intéresser au cas de

substrats cylindriques de rayon  $a \ll \Omega^{1/3}$ .

#### 1.3.2 Gouttes placées sur un substrat cylindrique

L'effet du substrat cylindrique et notamment du mouillage sur la géométrie des gouttes et leur évolution temporelle n'est, à ma connaissance, que très peu traitées dans la littérature. Nous pouvons citer l'article de Funk *et al.* [89] qui étudient expérimentalement l'évaporation de gouttes d'eau de volume initial variant entre 80 nL et 0,4  $\mu$ L, déposées sur une fibre unique en PET de diamètre 100  $\mu$ m. Ils modifient les propriétés de surface et donc le mouillage en enduisant la fibre d'un revêtement de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Ils observent que les gouttes peu mouillantes, rassemblées d'un côté de la fibre en morphologie *coquille* (cf. Chap. 3, paragraphe 3.1), sèchent majoritairement à rayon de contact constant alors qu'une goutte mouillante axisymétrique déposée sur une fibre sèche majoritairement à angle de contact constant.

#### Effets du substrat cylindrique dans les échanges de chaleur – Tour d'horizon de la littérature

Si de nombreuses études sur l'évaporation de gouttes pendantes effectuées à température ambiante et pression atmosphérique négligent l'effet du substrat cylindrique dans les échanges thermiques et considèrent la goutte comme une goutte sphérique isolée dans l'air [75, 86], la communauté étudiant l'évaporation de gouttes dans des conditions de haute température et haute pression, pour des applications dans le domaine de la combustion, a étudié l'effet du substrat sur le temps de vie des gouttes. En effet, la goutte pendante au bout d'une fibre/d'un capillaire/d'une aiguille représente le système modèle pour étudier l'évaporation d'une goutte quasi-sphérique isolée.

Deux types de systèmes sont majoritairement considérés dans la littérature, une goutte placée sur une fibre unique ou une goutte déposée à la jonction de deux fibres perpendiculaires en contact. Nous nous intéressons ici exclusivement au premier cas de figure et nous reviendrons sur l'évaporation de gouttes placées à la jonction de deux fibres croisées dans le chapitre 6.

Il y a deux configurations possibles pour une goutte sur une fibre, soit la goutte est placée à l'extrémité de la fibre, horizontale ou verticale [49, 91, 166, 194, 223, 224], soit elle est placée au centre. Dans ce cas, dans la totalité des articles consultés, l'étude est réalisée numériquement et la goutte est une sphère percée par la fibre [92, 195]. Les systèmes étudiés sont principalement des gouttes d'alcane millimétriques placées sur une fibre de verre d'une centaine de micromètres de rayon dans un écoulement d'air contrôlé à haute température et souvent à haute pression [49, 91, 92, 194, 195, 223, 224]. Dans ces articles, la modélisation du système repose sur la résolution numérique des équations couplées, complètes de transports de masse, de chaleur et de quantité de mouvement. Il y a une exception cependant, Radhakrishnan *et al.* [166] ont étudié expérimentalement l'évaporation de gouttes d'éthanol et d'eau pendantes au bout d'une fibre de verre ou d'acier à température et pression ambiantes. Les résultats des articles que nous venons de citer nous permettent de tirer plusieurs conclusions.

Premièrement, pour un rayon de fibre suffisamment élevé, la présence de la fibre augmente le flux d'évaporation de la goutte ce qui est la conséquence du flux de chaleur conductif apporté par la fibre à la goutte, et ce, même pour des fibres isolantes [49, 91, 92, 195, 223, 224]. Cet effet décroît avec l'augmentation de la température et du nombre de Reynolds [194, 195, 223].

Deuxièmement, la réduction du diamètre du cylindre, à rayon de goutte constant, limite voire supprime cette augmentation du flux d'évaporation et le flux d'évaporation est alors correctement

estimé par celui d'une goutte sphérique [49, 91, 223].

Troisièmement, Radhakrishnan *et al.* [166] ont montré qu'à température et pression ambiantes, en régime purement diffusif, les gouttes s'évaporent plus rapidement sur un substrat conducteur que sur un substrat isolant et la réduction du diamètre du cylindre à rayon de goutte constant limite voire supprime les différences en terme de vitesse d'évaporation entre les substrats isolants et conducteurs [166].

Enfin, Shringi *et al.* [195], modélisent numériquement le cas d'une goutte sphérique ( $R \sim 1$  mm) placée au centre d'une fibre (diamètre  $\sim 100$   $\mu\text{m}$ ) soumise à un écoulement d'air à haute pression et haute température. Ils montrent que le profil de température dans la fibre est quasiment unidirectionnel, dirigé le long de l'axe de la fibre. Ils expliquent également que dans le cas de gouttes placées dans un écoulement d'air chaud, le flux de chaleur transféré à la goutte via la fibre peut générer des gradients de température importants au niveau de la ligne de contact, qui peuvent induire un écoulement thermo-capillaire au niveau de la surface de la goutte [194, 195]. Ces écoulements de Marangoni sont observés expérimentalement à température et pression ambiantes dans des gouttes millimétriques d'alcool [132, 166] et d'hydrocarbure [185] suspendues au bout d'une aiguille métallique d'environ 3 mm de diamètre mais sont absents dans des gouttes d'eau [132, 166].

Ghata *et al.* [92] réalisent également une description numérique d'un système similaire à celui de Shringi *et al.* [195] et montrent que l'écoulement de Marangoni augmente la vitesse d'évaporation de la goutte en raison de l'amélioration du transfert de chaleur par la convection dans le liquide. Ce résultat est confirmé par Mandal *et al.* [132] qui observent expérimentalement, à température et pression ambiantes, une augmentation du flux d'évaporation, par rapport à ce qui est attendu dans le cas purement diffusif, pour des gouttes d'alcools volatils suspendues au bout d'une aiguille dans lesquelles sont observés des écoulements de Marangoni.

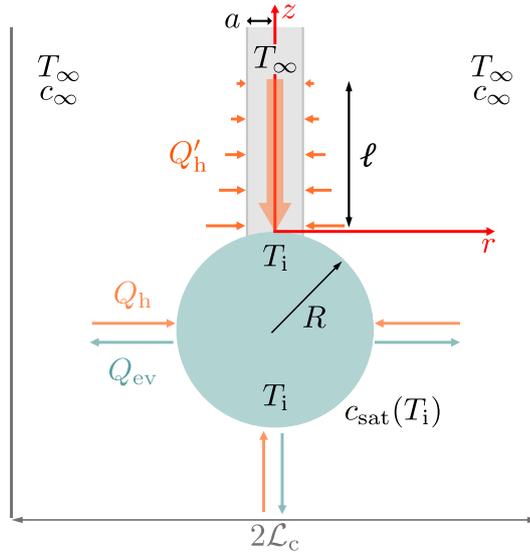
## Modèle analytique – Évaporation et refroidissement d'une goutte pendante au bout d'une fibre verticale

La description analytique de l'évaporation d'une goutte sphérique suspendue au bout d'un substrat cylindrique est proposée par Fuchs [86]. Il considère une goutte sphérique de rayon  $R$  suspendue à une fibre de rayon  $a \ll R$  placée dans un récipient de rayon  $\mathcal{L}_c \gg R$ . Il adopte un système de coordonnées cylindriques dont l'origine se trouve au centre de la fibre au niveau de l'interface liquide/solide. La situation est représentée schématiquement sur la figure 1.13.

Le flux d'évaporation de la goutte est considéré égal à celui d'une goutte sphérique, défini dans l'équation (1.12). La goutte refroidit en s'évaporant et l'interface liquide/air est à la température  $T_i$ , supposée uniforme. Les transports de masse et de chaleur sont purement diffusifs et quasi-stationnaires. La température dans le solide, de conductivité thermique  $\lambda_s$ , est supposée uniforme dans la section de la fibre, égale à  $T(z)$ . Cette hypothèse est valide si la distance  $\ell$  sur laquelle s'établit le gradient de température le long de la fibre est grande devant le rayon de la fibre,  $\ell \gg a$ . Le flux de chaleur échangé entre la goutte et l'atmosphère  $Q_h$  est supposé être celui d'une goutte sphérique isolée dans l'air, défini dans l'équation (1.14). La goutte reçoit également un flux de chaleur additionnel via la fibre. Ce flux est noté  $Q'_h$ . Il prend en compte le flux de chaleur conductif à travers la fibre et le flux de chaleur diffusif reçu par la fibre via l'atmosphère. Dans son calcul, Fuchs [86] néglige les transferts de chaleur radiatifs.

Le bilan d'énergie du système s'écrit donc (Eq. (1.26)) :

$$h_{\text{ev}}Q_{\text{ev}} = -Q_h \left( 1 + \frac{Q'_h}{Q_h} \right) \quad (1.93)$$



**Figure 1.13** Représentation schématique des flux de chaleur et de matière échangés entre une goutte suspendue au bout d'un capillaire et son environnement.

où le flux de chaleur  $Q'_h$  est défini par :

$$Q'_h = -\pi a^2 \lambda_s \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} \quad (1.94)$$

Pour obtenir le flux de chaleur échangé entre la fibre et la goutte, il faut donc déterminer le gradient de température dans la fibre.

Fuchs propose alors d'écrire le bilan d'énergie local sur une couronne de largeur  $dz$  située entre  $z$  et  $z + dz$  ce qui conduit à l'équation différentielle suivante :

$$-2\pi a \lambda_{\text{air}} \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=a} = \pi a^2 \lambda_s \frac{d^2 T}{dz^2}, \quad (1.95)$$

dont l'intégration nécessite de connaître le gradient de température dans l'air. Pour calculer le gradient de température dans l'atmosphère  $\frac{dT}{dr}$ , Fuchs fait l'hypothèse d'un cylindre infiniment long. Le champ de température dans l'air est solution de l'équation de Laplace  $\Delta T = 0$  associée aux deux conditions aux limites suivantes : (a) la température à la surface du cylindre  $T(r = a)$  est égale à  $T(z)$  pour  $z > 0$  et (b) la température au niveau des parois du récipient est égale à la température de l'ambiance  $T(r = \mathcal{L}_c) = T_\infty$ . Pour assurer la condition aux limites à l'infini, il faut que la longueur de coupure  $\mathcal{L}_c$  soit grande devant toutes les autres longueurs du problème *i.e.*  $\mathcal{L}_c \gg \ell \gg a$ .

La résolution de l'équation de Laplace permet d'obtenir le gradient de température dans l'air,  $\frac{dT}{dr} = \frac{T_\infty - T(z)}{r \ln(\mathcal{L}_c/a)}$ , et d'obtenir l'équation différentielle donnant  $\Theta = T_\infty - T(z)$  :

$$\frac{d^2 \Theta}{dz^2} = \frac{\Theta}{\ell^2} \quad (1.96)$$

dont la solution s'écrit :

$$T_\infty - T(z) = (T_\infty - T_i) \exp\left(-\frac{z}{\ell}\right). \quad (1.97)$$

avec

$$\ell = a \sqrt{\frac{\lambda_s \ln(\mathcal{L}_c/a)}{2\lambda_{\text{air}}}}. \quad (1.98)$$

La longueur  $\ell$  représente la longueur caractéristique d'établissement du gradient de température dans la fibre. Pour une fibre d'une centaine de micromètres de rayon et en choisissant  $\mathcal{L}_c = 1000a \approx 10$  cm, on a  $\ell \approx 10a$  pour un matériau isolant comme le verre ( $\lambda_s \approx 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $\ell \approx 100a$  pour une fibre métallique ( $\lambda_s \approx 10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Ceci confirme l'hypothèse de température constante dans chaque section de la fibre ainsi que la validité de l'équation (1.95).

En insérant l'équation précédente dans l'équation (1.94), Fuchs [86] obtient le flux de chaleur échangé entre la goutte et la fibre :

$$Q'_h = -\pi a (T_\infty - T_i) \sqrt{\frac{2\lambda_s \lambda_{\text{air}}}{\ln(\mathcal{L}_c/a)}} \quad (1.99)$$

Le rapport entre  $Q'_h$  et  $Q_h$  dans le bilan d'énergie (Eq. (1.93)) renseigne sur l'importance de la présence de la fibre dans les échanges de chaleurs. Le nombre sans dimension ainsi obtenu s'écrit :

$$\mathcal{Q}_{\text{fibre}} = \frac{a}{R} \sqrt{\frac{\lambda_s}{8\lambda_{\text{air}} \ln(\mathcal{L}_c/a)}}. \quad (1.100)$$

Dans le cas d'une goutte de rayon  $R \approx 0,5$  mm placée sur une fibre micrométrique,  $a \approx 100$   $\mu\text{m}$  et  $\mathcal{L}_c \approx 1000a$ ,  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \approx 0,15$  pour un matériau isolant ( $\lambda_s \approx 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \approx 1,5$  pour une fibre métallique ( $\lambda_s \approx 10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). D'après l'analyse de Fuchs [86], dans le cas d'une goutte pendante au bout d'une fibre constituée d'un matériau isolant comme du verre avec  $R/a \approx 0,2$ , le flux de chaleur apporté à la goutte par la fibre ne représente que 15% de celui qui est reçu par la goutte via l'air et la présence de la fibre peut donc être négligée pour calculer la température du liquide. Ce n'est en revanche pas possible dans le cas d'un fil métallique pour lequel le flux de chaleur échangé entre la goutte et la fibre est comparable à celui échangé entre l'air et la goutte. L'équation (1.100) est en accord avec ce qui a été observé dans la littérature. La présence de la fibre devient négligeable pour  $a \ll R$ . Dans le cas contraire, la fibre apporte un flux de chaleur supplémentaire à la goutte qui s'évapore donc plus rapidement. Enfin, comme observé expérimentalement par Radhakrishnan [166] *et al.*, plus le substrat est conducteur, plus le flux de chaleur apporté par la fibre est important et donc plus l'évaporation de la goutte est rapide. Cependant, à notre connaissance, le modèle proposé par Fuchs [86] n'a pas été validé expérimentalement.

La température de l'interface  $T_i$  est obtenue de manière implicite à partir de l'équation (1.93) :

$$(T_\infty - T_i)(1 + \mathcal{Q}_{\text{fibre}}) = \kappa \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right) \quad (1.101)$$

où  $\kappa = h_{\text{ev}} \mathcal{D} c_{\text{sat}}(T_\infty) / \lambda_{\text{air}}$  (Eq. (1.16)).

Dans le cas d'une goutte sphérique isolée, le flux de chaleur reçu par la goutte et le flux d'évaporation sont tous les deux proportionnels au rayon de la goutte ce qui explique que la chute de température dans le liquide ne dépend pas de la taille de la goutte. Pour une goutte pendante en revanche, le flux de chaleur transmis à la goutte par la fibre ne dépend pas de  $R$  mais du rayon de la fibre. La température de la goutte dépend donc de son rayon.

De plus, dans ce cas, l'évaporation en régime stationnaire ne signifie plus que la température est uniforme dans le liquide, égale à la température de l'interface  $T_i$  [86]. Cette non-uniformité de température peut avoir un effet non négligeable sur le flux de chaleur dans la fibre et peut entraîner des recirculations dans la goutte comme mentionné précédemment. Ces deux effets peuvent introduire des erreurs importantes dans l'estimation de la température du liquide.

## 1.4 Conclusion et problématique

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'évaporation est un phénomène hors équilibre complexe couplant le transport de matière et de chaleur. Dans le cas d'une goutte posée sur un substrat, la géométrie du liquide et son évolution temporelle sont contraintes par les propriétés de mouillage du couple liquide/solide considéré. Comme le liquide refroidit en s'évaporant, les propriétés thermiques du substrat ont également un effet significatif sur la vitesse d'évaporation de la goutte. Si le cas d'un substrat plan a été largement analysé dans la littérature, peu d'articles sont consacrés à la description de l'évaporation de gouttes placées sur un substrat courbé et notamment sur un substrat cylindrique.

À notre connaissance il n'y a pas encore d'études proposant de modéliser l'évaporation de gouttes placées sur une fibre. Dans cette thèse, nous nous intéressons donc à ce système. Nous nous focalisons sur des gouttes axisymétriques placées sur des fibres et nous essayons de répondre aux questions suivantes :

- Comment peut-on modéliser le flux d'évaporation et quel est l'impact du mouillage sur le séchage d'une goutte sur une fibre? (cf. Chap. 3)
- Comment peut-on décrire théoriquement les échanges de chaleur entre le liquide et son environnement et notamment entre le liquide et le solide? (cf. Chap. 4)
- Que se passe-t-il lorsqu'on place une goutte axisymétrique, contenant des particules, sur une fibre? Observe-t-on l'effet *tache de café* comme dans une goutte sessile ou bien y a-t-il des différences entre les deux systèmes? (cf. Chap. 5)
- Comment sèche une goutte sur une fibre en convection forcée et quel est l'effet de la courbure du substrat sur les écoulements générés dans une goutte par un flux d'air externe? (cf. Chap. 6)

Chaque sous question citée ci-dessus fait l'objet d'un chapitre. Cependant, nous allons commencer par un chapitre à visée pédagogique, montrant comment utiliser l'état de l'art que nous venons de développer pour construire un sujet de travaux pratiques permettant d'introduire des concepts fondamentaux de thermodynamique et de mécanique des fluides à des étudiants en physique.



# Chapitre 2

## Application pédagogique de l'état de l'art – Mesure d'humidité par psychrométrie

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Mesure d'humidité par psychrométrie . . . . .</b>	<b>50</b>
<b>2.2</b>	<b>Construction d'un psychromètre et résultats expérimentaux</b>	<b>52</b>
2.2.1	Montage expérimental . . . . .	52
2.2.2	Effet de la vitesse de l'air sur le refroidissement du liquide . .	53
2.2.3	Effet de l'humidité relative sur le refroidissement . . . . .	53
<b>2.3</b>	<b>Mesures d'humidité par psychrométrie . . . . .</b>	<b>55</b>
2.3.1	Relation entre humidité et chute de température : équation et coefficient psychrométriques . . . . .	55
2.3.2	Détermination du coefficient psychrométrique dans un modèle de goutte sphérique . . . . .	56
2.3.3	Effet de la vitesse de l'air sur le coefficient psychrométrique .	57
2.3.4	Mesure expérimentale de l'humidité et construction d'un diagramme de Carrier . . . . .	59
<b>2.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>61</b>

---

Dans ce chapitre, nous proposons d'appliquer l'état de l'art développé au chapitre 1 pour expliquer le principe de fonctionnement d'un appareil de mesure de l'humidité de l'air : le psychromètre.

Le but de cette partie est de proposer un montage expérimental associé à un modèle simple pour expliquer la mesure de l'humidité relative par psychrométrie.

Ce chapitre a une visée éducative et pédagogique et pourrait servir d'exemple expérimental pour introduire certains grands concepts de la thermodynamique et de la mécanique des fluides à des étudiants en physique.

Dans un premier temps, nous faisons un tour d'horizon des méthodes utilisées pour mesurer l'humidité de l'air. Nous nous concentrons ensuite sur la psychrométrie, une méthode qui consiste à mesurer la chute de température d'un liquide qui s'évapore et à la relier à l'humidité relative, et nous décrivons rapidement l'histoire du développement de cette technique de mesure.

Dans un second temps, nous proposons une réalisation expérimentale abordable d'un psychromètre. Les résultats obtenus sont rationalisés dans le cadre d'un modèle en géométrie sphérique nous permettant de relier quantitativement le refroidissement d'un liquide qui s'évapore et l'humidité relative.

Nous montrons finalement que le psychromètre ventilé, à une vitesse supérieure à quelques mètres par seconde, permet de réaliser des mesures d'humidité fiables, quasiment indépendantes du montage expérimental, notamment de la taille de l'objet qui s'évapore, et ne nécessitant pas de calibration préalable.

## 2.1 Mesure d'humidité par psychrométrie

### Comment mesurer l'humidité ?

La mesure et le contrôle de l'humidité de l'air présentent un intérêt crucial pour différentes applications comme la météorologie, la santé, la préservation d'aliments, la conservation d'œuvres d'art ou de monuments historiques et le séchage sans défauts de revêtements comme la peinture [41, 150, 216]. Tout au long de l'histoire, la mesure de l'humidité de l'air a représenté un défi et un large éventail de techniques a été inventé [119]. On peut classer ces techniques à partir des concepts physiques qu'elles utilisent.

La première approche consiste à employer des matériaux hygroscopiques, c'est-à-dire des matériaux absorbant ou libérant de l'eau jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique qui dépend de la teneur en eau de l'atmosphère. La pesée du matériau renseigne donc sur l'humidité. Ce concept est utilisé depuis le 15<sup>ème</sup> siècle, on trouve plusieurs références utilisant divers matériaux tels que la laine, le coton, les sels hygroscopiques ou les éponges [176].

Une approche alternative, développée à la fin du 17<sup>ème</sup> siècle, repose sur l'étude de la condensation de l'eau, un phénomène de thermodynamique hors équilibre. Le principe est de refroidir une surface en contact avec l'air et de mesurer la température lorsqu'on observe la condensation de la première goutte d'eau sur la surface. Le 19<sup>ème</sup> siècle est marqué par l'étude d'un autre phénomène de thermodynamique hors équilibre, l'évaporation des liquides associée à un refroidissement dû à la chaleur latente de vaporisation. La mesure de cette chute de température pour déterminer l'humidité de l'air est appelée psychrométrie. Cette technique de mesure est l'objet de ce chapitre et sera présentée plus en détails dans la suite.

La psychrométrie a été développée et modélisée jusqu'au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle qui a vu l'avènement des hygromètres électroniques. Ceux-ci utilisent la variation des propriétés du matériau du capteur, comme sa conductivité électrique ou son indice de réfraction, avec la teneur en eau de l'atmosphère [125].

Les psychromètres ont encore leur place dans cette ère de l'électronique car ils permettent une mesure fiable de l'humidité relative de l'air et peuvent être utilisés pour calibrer les hygromètres électroniques utilisés aujourd'hui [175].

### Brève histoire et principe de fonctionnement du psychromètre

La psychrométrie repose sur la mesure du refroidissement de l'eau lors de son évaporation. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'importance de ce refroidissement dépend de l'humidité relative. Si on arrive à mesurer expérimentalement la température de la goutte alors on peut en déduire l'humidité relative. C'est le principe du psychromètre. Deux thermomètres sont placés côte à côte et soumis à une ventilation active. L'un des deux thermomètres, le thermomètre à bulbe humide (*wet bulb*) a son capteur recouvert d'une mousseline humide et mesure donc la

température de l'eau qui s'évapore  $T_{\text{wet}}$ . L'autre thermomètre est un thermomètre classique ou thermomètre à bulbe sec (*dry bulb*) qui sert à mesurer la température ambiante  $T_{\text{dry}}$ . La différence de température entre les deux thermomètres  $\Delta T^* = T_{\text{dry}} - T_{\text{wet}}$  permet de déterminer l'humidité relative de l'air. C'est le physicien August [10] qui nomme, en 1825 cet appareil de mesure « psychromètre », *psuchron* signifiant froid et *metron* signifiant moyen de mesure.

Cette méthode de mesure est développée depuis la fin du 18ème siècle et les études expérimentales du milieu du 19ème siècle de précurseurs dans le domaine comme Espy [77], Belli [15] ou Assman [7–9] ont montré que la différence de température mesurée dépend non seulement de l'humidité relative mais également de la taille du « bulbe humide », de la vitesse de ventilation des thermomètres et des radiations environnementales. Ces paramètres représentent effectivement tous les paramètres clés.

À la fin du 19ème siècle, Ferrel [82] obtient une équation psychrométrique empirique, reliant la différence de température et l'humidité relative et permettant d'obtenir des mesures fiables. Cette équation empirique est ensuite généralisée par Carrier [44] en 1911, sous la forme d'un diagramme psychrométrique dont une reproduction, extraite de l'article de Carrier [44], est représentée sur la figure 2.1.

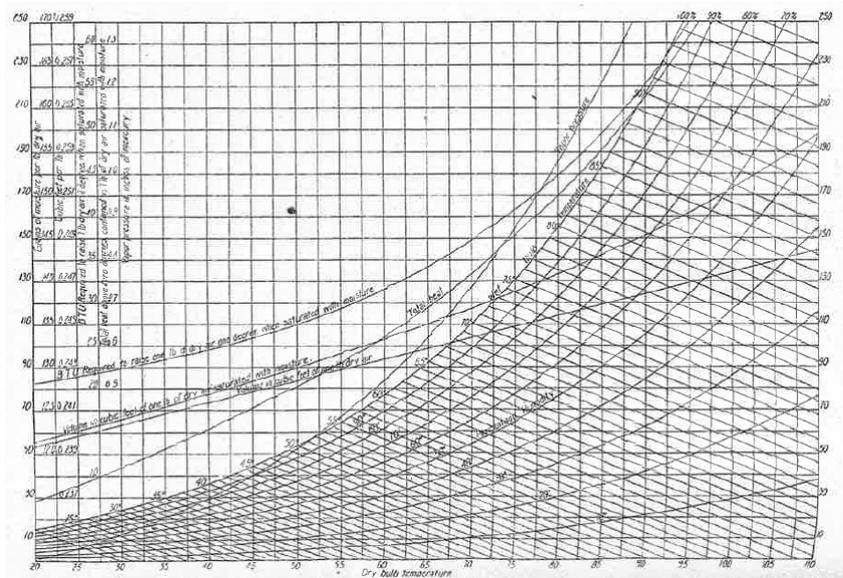


Figure 2.1 Diagramme psychrométrique original, développé par Carrier en 1911, adapté de [44].

Même si de nombreux physiciens du début du 19ème siècle tentent de rationaliser le fonctionnement du psychromètre, il faut attendre la théorie de la diffusion de Maxwell publiée en 1877 [138] pour décrire l'évaporation comme un processus de diffusion de la vapeur dans l'air. Conscient des effets du rayonnement, Maxwell rédige également un modèle ajoutant un flux radiatif à sa théorie sur la diffusion de la chaleur et de la masse. Il estime que le flux radiatif est proportionnel à la surface d'échange et à la différence de température ce qui sera confirmé par Stefan et Boltzmann [24, 206]. Enfin, il faudra encore attendre 30 ans, pour voir émerger la description moderne du transfert convectif de chaleur et de masse basée sur la théorie des couches limites [59] notamment grâce aux travaux pionniers de Prandtl [160], Blasius [23] et Falkner et Skan [80].

Tous les ingrédients théoriques sont donc à disposition à partir des années 1930 pour déve-

lopper la théorie moderne du psychromètre. Cependant, à partir du milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, les hygromètres électroniques commencent à apparaître et l'intérêt pour la psychrométrie diminue peu à peu. Cela n'empêche pas la recherche sur l'évaporation de continuer et de permettre le développement de la description théorique de l'évaporation de gouttes sphériques en convection forcée grâce notamment aux travaux pionniers de Frössling [85]. Ces résultats sont par la suite utilisés par de nombreux auteurs [13, 70, 86, 168, 169] qui ne font pas de lien direct avec le psychromètre, mis à part Fuchs [86], même s'ils font référence à la température de *wet bulb* pour parler de la chute de température dans une goutte sphérique qui s'évapore.

À travers cette brève histoire du psychromètre, nous avons pu montrer que, bien que les paramètres pertinents (humidité, taille du capteur, radiations et ventilation) aient été identifiés très tôt à partir de recherches expérimentales, la rationalisation du fonctionnement du psychromètre a été limitée pendant plus d'un siècle en raison de l'absence de deux concepts majeurs : la théorie des couches limites et l'équation de Stefan-Boltzmann.

## 2.2 Construction d'un psychromètre et résultats expérimentaux

### 2.2.1 Montage expérimental



**Figure 2.2 Psychromètre expérimental.** Montage expérimental réalisé pour mesurer l'humidité relative par psychrométrie.

Nous proposons de fabriquer un psychromètre avec un débit d'air réglable qui pourrait être utilisé pour l'enseignement de la pratique de la physique.

Nous avons choisi d'utiliser des composants abordables afin que le dispositif puisse être facilement reproduit à des fins éducatives. Le psychromètre artisanal est composé de deux sondes de température (type T, Testo), toutes deux connectées à un boîtier numérique (RS PRO 1314). Le capteur d'un des deux thermomètres est entouré par une compresse de gaze imbibée d'eau.

Le ventilateur a un diamètre de 12 cm et est conçu par le fabricant pour atteindre un débit de  $234 \text{ m}^3/\text{s}$  (Sunon, EEC0381B1-A99). Un tube en PVC (Leroy Merlin) de 10 cm de diamètre est connecté au ventilateur via un adaptateur imprimé en 3D. Les deux thermomètres sont insérés dans le tube. Une photographie du montage expérimental est fournie sur la figure 2.2.

On commence toujours par calibrer le système en mesurant la vitesse de l'air dans le tube avec un anémomètre à fil chaud (AM-4204 RS PRO), le débit d'air étant modifié en ajustant le courant fourni au ventilateur. Ensuite, nous enveloppons l'une des sondes de température dans une compresse sèche et l'insérons dans le tube. Nous vérifions que les deux thermomètres indiquent bien la même température, puis nous imbibons la compresse et nous attendons que la température du thermomètre à bulbe humide se stabilise avant d'effectuer les mesures. La température mesurée par le thermomètre à bulbe humide est notée  $T_{\text{wet}}$  et celle du thermomètre classique  $T_{\text{dry}}$ .

Nous effectuons deux types de mesures. Premièrement, nous nous plaçons à vitesse d'air variable et humidité relative constante et, deuxièmement, nous réalisons des expériences à humidité relative variable et à vitesse d'air constante.

### 2.2.2 Effet de la vitesse de l'air sur le refroidissement du liquide

Dans le premier cas, les expériences sont réalisées à humidité constante et ont été faites à l'air libre dans une salle régulée en température. Tous les points ont été obtenus pendant la même demie journée et j'ai vérifié que l'humidité ne variait pas en la mesurant avec un hygromètre numérique à capteur capacitif (Velleman, DEM501). L'humidité est mesurée à chaque relevé de température et vaut en moyenne  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}} = 27,8 \pm 5 \%$ . La température de l'air est constante et vaut  $T_{\text{dry}} = 20,3 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . J'ai fait varier la vitesse de l'air en ajustant le courant fourni au ventilateur. On commence la série de mesures par la vitesse la plus élevée pour obtenir le refroidissement le plus efficace et donc atteindre l'équilibre le plus rapidement possible. Les températures sont enregistrées lorsque l'équilibre est atteint. Ensuite, on diminue petit à petit la vitesse et la température du thermomètre à bulbe humide remonte. Le nouvel état d'équilibre est donc atteint plus rapidement que si on travaillait en augmentant la vitesse.

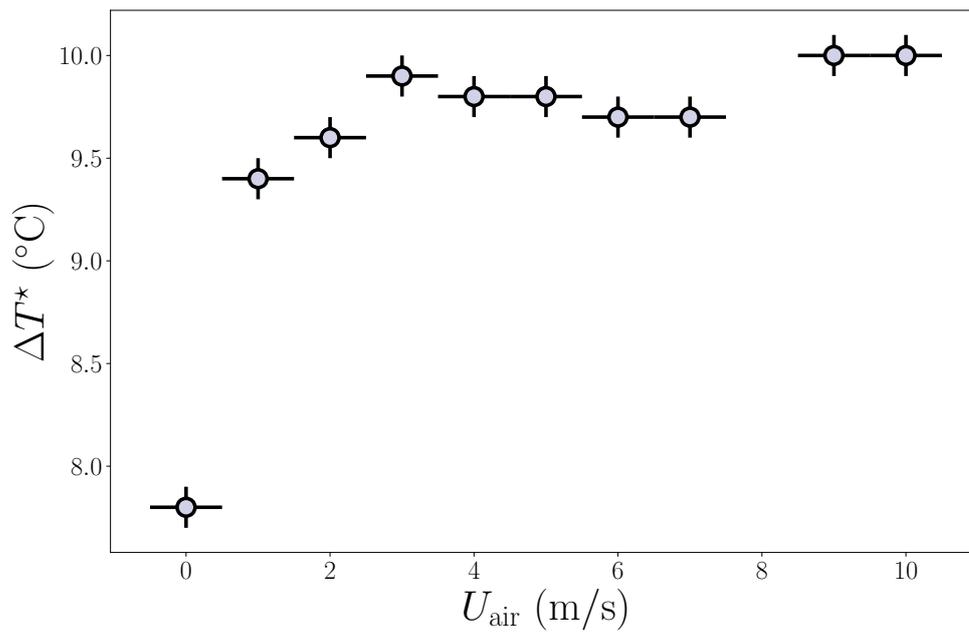
Sur la figure 2.3, nous traçons la différence de température mesurée  $\Delta T^* = T_{\text{dry}} - T_{\text{wet}}$  en fonction de la vitesse d'air imposée  $U_{\text{air}}$ .

Nous observons que la chute de température au niveau du thermomètre à bulbe humide augmente lorsque la vitesse de l'air augmente avant d'atteindre un plateau lorsque la vitesse de l'air est supérieure à 2 m/s.

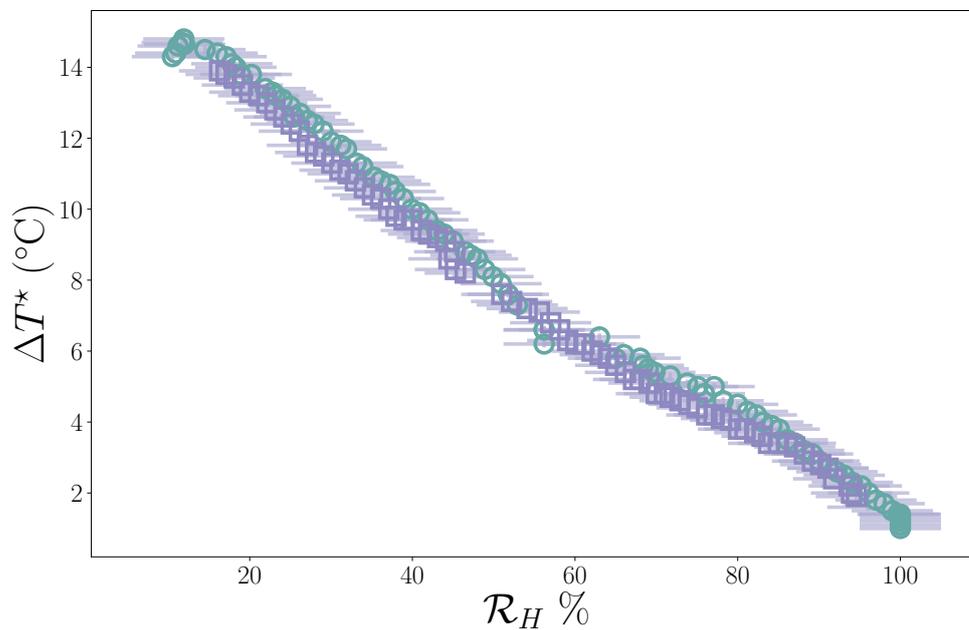
### 2.2.3 Effet de l'humidité relative sur le refroidissement

On s'intéresse ensuite à l'effet de l'humidité relative sur le refroidissement du liquide. Pour éviter d'être sensible aux mouvements d'air dans la pièce et atteindre l'équilibre assez rapidement, on choisit de travailler à  $U_{\text{air}} \approx 3 \text{ m/s}$ .

Pour faire varier l'humidité, on place l'intégralité du montage dans une boîte à gants qui permet de diminuer l'humidité par simple injection de diazote. Le montage est ensuite calibré en vitesse.



**Figure 2.3** Effet de la vitesse de l'air sur le refroidissement du liquide. Différence de température mesurée  $\Delta T^*$  en fonction de la vitesse de l'air  $U_{\text{air}}$  à  $T_{\text{dry}} = 20,3 \pm 0,1$  °C et  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}} = 27,8 \pm 5$  %.



**Figure 2.4** Effet de l'humidité relative sur le refroidissement du liquide. Différence de température mesurée  $\Delta T^*$  en fonction de l'humidité relative mesurée  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}}$ . Les cercles bleus (resp. les carrés violets) correspondent aux mesures effectuées lorsque l'humidité augmente (resp. diminue).

Pour pouvoir atteindre des humidités de quelques pourcents, on commence l'expérience avec une compresse sèche et on injecte du diazote pour descendre le plus bas possible en humidité. Lorsque ce minimum est atteint on mouille la compresse et on mesure les températures « à la volée » pendant que l'humidité remonte. Pour atteindre des humidités élevées on arrête l'injection de diazote et on place des béciers contenant de l'eau dans la boîte à gant. L'humidité dans la boîte à gants est mesurée à l'aide d'un hygromètre numérique avec un capteur capacitif (Velleman, DEM501). Dans cette configuration, on mesure les températures données par les deux thermomètres pour une humidité relative, mesurée par l'hygromètre commercial, variant de  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}} = 3\%$  à  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}} = 100\%$ . Les résultats sont représentés sur la figure 2.4.

Les mesures sont effectuées en montant en humidité (cercles bleus) et en descendant en humidité (carrés violets). On observe une petite hystérèse de l'ordre de  $\Delta T = 0,5\text{ °C}$ . La différence de température entre le thermomètre humide et le thermomètre sec diminue en fonction de l'humidité, ce qui est dû à la réduction de l'évaporation de l'eau. On peut clairement voir l'effet de l'ouverture de la boîte à gants à  $\mathcal{R}_H = 60\%$  qui était l'humidité ambiante le jour des expériences.

En utilisant le chapitre 1 nous allons maintenant établir une équation psychrométrique qui permet de relier quantitativement ce changement de température à l'humidité relative sans aucun paramètre ajustable.

## 2.3 Mesures d'humidité par psychrométrie

### 2.3.1 Relation entre humidité et chute de température : équation et coefficient psychrométriques

Pour déterminer la relation entre l'humidité relative et la différence de température mesurée par le psychromètre il faut écrire le couplage entre l'évaporation du liquide et le transport de chaleur (Eq. (1.49)). Pour pouvoir comparer à la littérature, on veut écrire cette équation sous la forme d'une équation psychrométrique.

On considère un liquide qui s'évapore et on note  $T_i$  sa température et  $T_\infty$  la température de l'air loin du liquide. Les conditions aux limites associées à l'évaporation sont (a) l'air au niveau de l'interface liquide/vapeur est à la température  $T_i$  et est saturé en vapeur. La pression partielle en vapeur est donc égale à la pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}(T_i)$ . (b) L'air loin du liquide est à la température  $T_\infty$  et la pression partielle en vapeur est constante, égale à la valeur de l'ambiante, notée  $p_\infty$ . La variation de la pression de vapeur saturante avec la température est décrite par l'équation empirique d'Antoine [217] :

$$p_{\text{sat}}(T) = P^\circ 10^{A - \frac{B}{C+T}}, \quad (2.1)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes définies pour un intervalle de températures donné et  $P^\circ = 10^3$  Pa. La température est en Kelvin et  $p_{\text{sat}}(T)$  en Pa. Pour de l'eau entre 0 et 30 °C, l'ajustement des données de la littérature [167] par l'équation d'Antoine donne  $A = 7,3411$ ,  $B = 1807,52$  K, et  $C = -33,9011$  K.

L'équation psychrométrique relie la différence des pressions de vapeur  $\Delta p^* = p_\infty - p_{\text{sat}}(T_i)$  et la différence des températures  $\Delta T^* = T_\infty - T_i$  de la façon suivante

$$\Delta p^* = -\mathcal{A} P_{\text{atm}} \Delta T^*, \quad (2.2)$$

où  $\mathcal{A}$  est le coefficient psychrométrique et  $P_{\text{atm}}$  la pression atmosphérique. Dans l'équation (2.2), l'évaporation impose  $\Delta p^* < 0$  et le refroidissement conduit à  $\Delta T^* > 0$ , de sorte que le coefficient

psychrométrique  $\mathcal{A}$  est positif.

De plus  $\Delta p^*$  s'écrit en fonction de l'humidité relative  $\mathcal{R}_H = p_\infty/p_{\text{sat}}(T_\infty)$  :

$$\Delta p^* = p_{\text{sat}}(T_\infty) \left( \mathcal{R}_H - \frac{p_{\text{sat}}(T_i)}{p_{\text{sat}}(T_\infty)} \right). \quad (2.3)$$

La combinaison des équations (2.2) et (2.3) nous permet d'obtenir la relation entre l'humidité relative et la chute de température due à l'évaporation

$$\mathcal{R}_H = \frac{p_{\text{sat}}(T_i) - \mathcal{A}P_{\text{atm}}\Delta T^*}{p_{\text{sat}}(T_\infty)} \quad (2.4)$$

Cette équation psychrométrique permet de déterminer l'humidité relative à partir de la mesure de la température des deux thermomètres à condition de connaître le coefficient psychrométrique  $\mathcal{A}$ . Tout le but de la suite est donc de déterminer ce coefficient.

### 2.3.2 Détermination du coefficient psychrométrique dans un modèle de goutte sphérique

Pour déterminer le coefficient psychrométrique, on utilise le modèle de l'évaporation convective d'une goutte sphérique de rayon  $R$  développé dans le chapitre 1 (cf. 1.1.6). Les capteurs des thermomètres faisant en général quelques centimètres il faut prendre en compte les effets radiatifs pour décrire la chute de température mesurée par le psychromètre. Ceci est confirmé par les observations expérimentales décrites dans la littérature [7–9, 15, 44, 77, 82] qui montrent que le coefficient psychrométrique dépend de la vitesse de ventilation et de la taille du capteur.

On veut donc réécrire, sous la forme d'une équation psychrométrique (Eq. (2.2)), l'équation (1.51) :

$$T_\infty - T_i = \frac{h_{\text{ev}}\mathcal{D}}{\lambda_{\text{air}}} \frac{f_{\text{ev}}}{f_h} \left( 1 + 4R \frac{\epsilon\sigma}{\lambda_{\text{air}} f_h} T_\infty^3 \right)^{-1} (c_{\text{sat}}(T_i) - c_\infty), \quad (2.5)$$

donnant la chute de température dans une goutte sphérique, en prenant en compte l'effet de la ventilation et des radiations. Les facteurs de ventilation  $f_h$  et  $f_{\text{ev}}$  sont définis dans les équations (1.47) et (1.45) et  $\sigma \approx 5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$  est la constante de Stefan-Boltzmann. Les définitions des nombres sans dimensions nécessaire au calcul des facteurs de ventilations sont rappelées dans la table 2.1 et les constantes physiques de l'air et de l'eau sont rassemblées dans les tables 2.2 et 2.3.

Re	Pr	Sc
$2RU_{\text{air}}/\nu_{\text{air}}$	$\nu_{\text{air}}/\alpha_{\text{air}}$	$\nu_{\text{air}}/\mathcal{D}$

**Table 2.1** Définition des nombres de Reynolds, de Prandtl et de Schmidt.

Pour écrire la chute de température sous la forme d'une équation psychrométrique, il faut dans un premier temps exprimer  $\Delta c^* = c_\infty - c_{\text{sat}}(T_i)$  en fonction de  $\Delta p^*$ . À partir de la méthode proposée par Fuchs [86] et résumée dans le paragraphe 1.1.2 (cf. Eq. (1.17)) et en faisant l'hypothèse que la vapeur est un gaz parfait on obtient le lien entre la différence de concentration et la pression partielle en vapeur :

$$\Delta c^* \simeq \Delta p^* \frac{M}{\mathcal{R}\bar{T}}, \quad (2.6)$$

où  $\bar{T}$  est la température moyenne de l'air.

En considérant que l'air est un gaz parfait à la température  $\bar{T}$ , l'équation précédente se réécrit :

$$\Delta c^* \simeq \frac{\rho_{\text{air}} M}{M_{\text{air}}} \frac{\Delta p^*}{P_{\text{atm}}}. \quad (2.7)$$

En insérant l'équation (2.7) dans l'équation (2.5), puis en identifiant  $\mathcal{A}$  dans l'équation (2.2) on obtient la définition du coefficient psychrométrique :

$$\mathcal{A} = \frac{\lambda_{\text{air}} M_{\text{air}}}{h_{\text{ev}} \mathcal{D} \rho_{\text{air}} M} \frac{f_{\text{h}}}{f_{\text{ev}}} \left( 1 + 4R \frac{\epsilon \sigma}{\lambda_{\text{air}} f_{\text{h}}} T_{\infty}^3 \right). \quad (2.8)$$

Ce coefficient dépend bien, *via* le deuxième terme de la parenthèse, du rayon  $R$  de la goutte et de la vitesse de l'air, *via* le facteur de ventilation  $f_{\text{h}} = 1 + \beta_{\text{h}} \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3}$  (Eq. (1.47)).

Masse molaire	Coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air	Enthalpie de vaporisation	Emissivité
$M$ (kg/mol)	$\mathcal{D}$ (m <sup>2</sup> /s)	$h_{\text{ev}}$ (J/kg)	$\epsilon$
18	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^6$	0,96

**Table 2.2** Constantes physiques de l'eau à 20 °C extraites de [167].

Masse molaire	Masse volumique	Viscosité cinématique	Conductivité thermique	Diffusivité thermique
$M_{\text{air}}$ (g/mol)	$\rho_{\text{air}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\nu_{\text{air}}$ (m <sup>2</sup> /s)	$\lambda_{\text{air}}$ (W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	$\alpha_{\text{air}}$ (m <sup>2</sup> /s)
29	1,2	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-5}$

**Table 2.3** Constantes physiques de l'air à 20 °C extraites de [167].

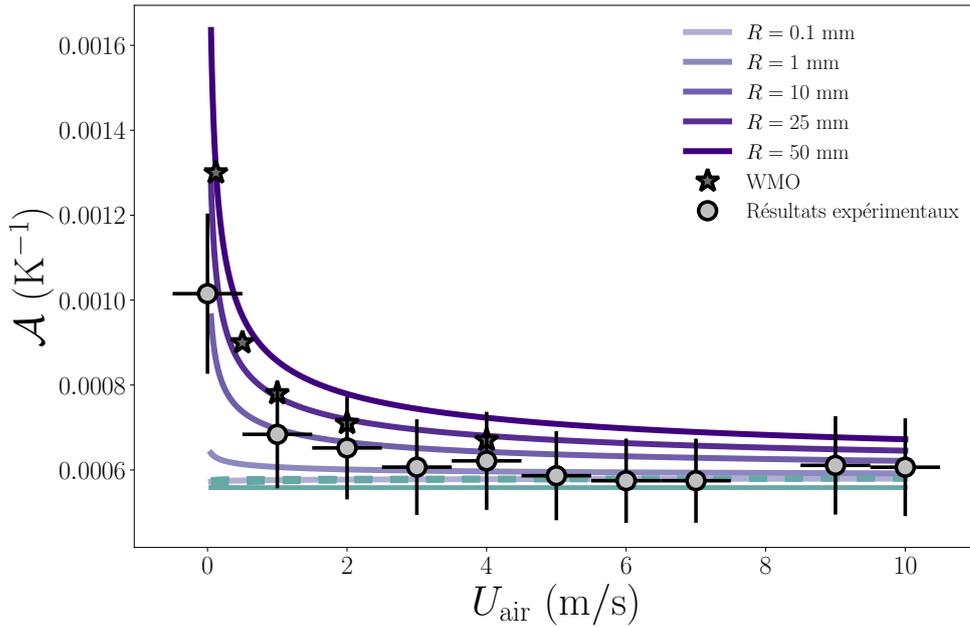
On s'intéresse dans un premier temps à l'effet de la ventilation sur le coefficient psychrométrique.

### 2.3.3 Effet de la vitesse de l'air sur le coefficient psychrométrique

Sur la figure 2.5, on représente par des étoiles les valeurs des coefficients psychrométriques recommandées dans la littérature en fonction de la vitesse de l'air [41, 218]. On trace également les résultats des expériences (cercles) réalisées à vitesse d'air variable et à humidité constante représentés sur la figure 2.3. Le coefficient psychrométrique  $\mathcal{A}_{\text{exp}}$  correspondant est déterminé à partir de l'équation (2.4) pour chaque vitesse d'air imposée :

$$\mathcal{A}_{\text{exp}} = \frac{p_{\text{sat}}(T_{\text{dry}}) - p_{\text{sat}}(T_{\text{wet}}) \mathcal{R}_{\text{H}}^{\text{hygro}}}{P_{\text{atm}} (T_{\text{wet}} - T_{\text{dry}})}. \quad (2.9)$$

Les valeurs de  $p_{\text{sat}}(T_{\text{wet}})$  et  $p_{\text{sat}}(T_{\text{dry}})$  sont évaluées à partir de l'équation d'Antoine (Eq. (2.1)). Les incertitudes verticales sont principalement dues aux erreurs de mesure importantes commises par les hygromètres commerciaux. Celui que nous avons utilisé pour cette expérience n'avait pas été calibré préalablement. On s'attend donc à des erreurs de mesure de l'ordre de 5 % et il est possible qu'une erreur systématique soit commise, due au vieillissement du capteur, ce qui décalerait les points verticalement. En revanche on peut comparer les mesures entre elles car elles ont été effectuées avec le même hygromètre. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs de la littérature ce qui valide notre montage expérimental.



**Figure 2.5 Coefficients psychrométriques théoriques et expérimentaux.** Évolution du coefficient psychrométrique avec la vitesse de l'air imposée par la ventilation du psychromètre. Les résultats expérimentaux obtenus pour les mesures effectuées à humidité constante sont représentés par les cercles. Les conditions expérimentales sont celles de la figure 2.3,  $\mathcal{R}_{\text{H}}^{\text{hygro}} = 27,8 \pm 5 \%$ ,  $T_{\infty} = 20,3 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les valeurs de coefficients psychrométriques recommandées par l'organisation météorologique mondiale (WMO) [218] sont symbolisées par les étoiles. L'équation (2.8) est représentée en nuances de violet pour les différents rayons de gouttes indiqués dans la légende. Le calcul est effectué en géométrie sphérique et prend en compte la contribution des radiations et de la convection forcée sur le transport. La courbe bleu clair pointillée représente le coefficient psychrométrique  $\mathcal{A}_{\text{conv}} = \frac{\lambda_{\text{air}} M_{\text{air}}}{h_{\text{ev}} \mathcal{D} \rho_{\text{air}} M} \frac{f_{\text{h}}}{f_{\text{ev}}}$  obtenu, pour tous les rayons de gouttes testés, en prenant en compte la convection forcée mais en négligeant les radiations. La courbe bleu clair en trait plein est  $\mathcal{A}_{\text{diff}} = \frac{\lambda_{\text{air}} M_{\text{air}}}{h_{\text{ev}} \mathcal{D} \rho_{\text{air}} M}$  le coefficient psychrométrique obtenu en négligeant les radiations et pour un transport purement diffusif. La température de l'air est fixée à  $T_{\infty} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Pour discuter de la validité du modèle développé en géométrie sphérique, on trace en nuances de violet sur la figure 2.5, l'évolution du coefficient psychrométrique donné par l'équation (2.8) en fonction de la vitesse de l'air pour différents rayons de gouttes. On constate que le modèle développé ici, bien que pour une géométrie plus simple, décrit bien les valeurs recommandées par la littérature et les résultats expérimentaux pour un rayon de goutte de quelques centimètres ce qui correspond à la taille caractéristique d'un capteur de thermomètre classique recouvert d'une compresse humidifiée.

On ajoute également sur cette figure en ligne bleu clair le coefficient psychrométrique obtenu en négligeant les radiations, pour le régime de convection forcée  $\mathcal{A}_{\text{conv}} = \frac{\lambda_{\text{air}} M_{\text{air}}}{h_{\text{ev}} \mathcal{D} \rho_{\text{air}} M} \frac{f_{\text{h}}}{f_{\text{ev}}}$  (pointillés) et pour un régime purement diffusif  $\mathcal{A}_{\text{diff}} = \frac{\lambda_{\text{air}} M_{\text{air}}}{h_{\text{ev}} \mathcal{D} \rho_{\text{air}} M}$  (ligne continue). Comme expliqué dans le chapitre 1 et observé sur la figure 2.5, dans les gaz,  $\text{Sc} \approx \text{Pr}$  donc  $f_{\text{ev}} \approx f_{\text{h}}$  et donc, si les radiations sont négligeables, la chute de température due à l'évaporation du liquide ne dépend ni du rayon de la goutte ni de la vitesse de l'air et  $\mathcal{A}_{\text{conv}} \approx \mathcal{A}_{\text{diff}} \approx 5,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Comme mentionné précédemment les radiations deviennent négligeables pour des gouttes de rayon inférieur à un rayon critique  $R_{\text{crit}}$  dont la valeur augmente avec la vitesse de l'air. Pour  $R \leq R_{\text{crit}}$  ( $U_{\text{air}} = 0$ )  $\approx 0,5$  mm (cf. 1.1.2), le coefficient psychrométrique est donc indépendant de la vitesse de l'air et de la taille de la goutte et tend vers la valeur obtenue en régime purement diffusif  $\mathcal{A}_{\text{diff}}$ .

Pour des rayons de gouttes centimétriques, le coefficient psychrométrique décroît quand la vitesse de l'air augmente et tend vers une valeur constante pour  $U_{\text{air}} \geq 2 - 3$  m/s. Cette limite dépend faiblement du rayon de la sphère et vaut  $\mathcal{A} \approx 6,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Cette analyse nous permet de conclure que les mesures psychrométriques effectuées sans contrôle du flux d'air sont potentiellement sujettes à des variations importantes à cause des mouvements de l'air non contrôlés, qui existent, autant à l'extérieur (vent) qu'à l'intérieur (climatisation, cellules de convection dues à la présence de fenêtre de radiateurs, etc.). De plus, dans de telles conditions, le coefficient psychrométrique dépend de la taille de l'ensemble capteur + mousseline humide ce qui nécessite un étalonnage minutieux pour chaque appareil afin d'obtenir des mesures fiables. En revanche, pour des psychromètres ventilés au-delà de quelques mètres par seconde, l'instrument devient moins sensible à la taille du capteur du thermomètre à bulbe humide et à la vitesse de l'air. C'est donc dans ces conditions qu'on se place pour mesurer l'humidité.

### 2.3.4 Mesure expérimentale de l'humidité et construction d'un diagramme de Carrier

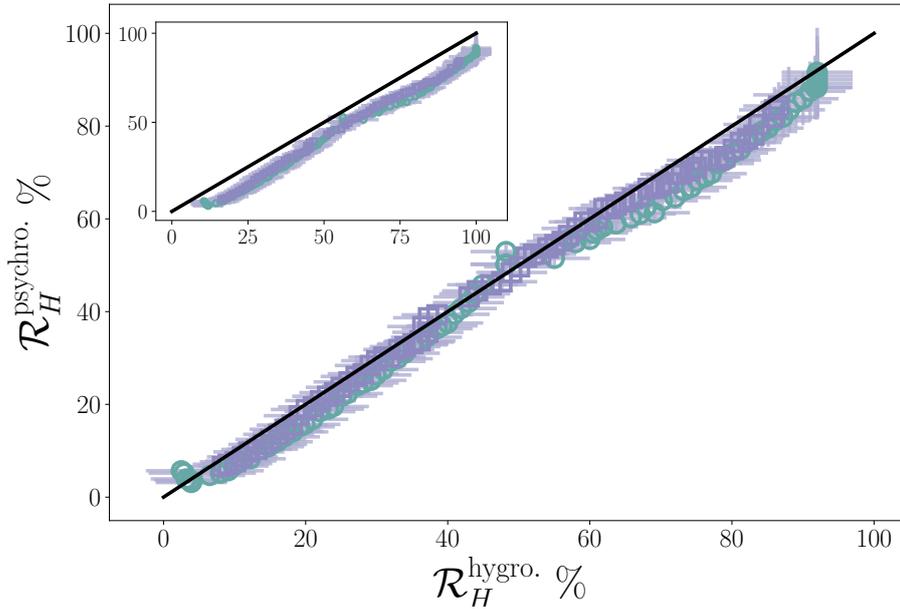
#### Détermination de $\mathcal{R}_H^{\text{psychro}}$

On peut réécrire l'équation (2.4) pour obtenir l'humidité relative à partir de la différence de température mesurée par le psychromètre :

$$\mathcal{R}_H^{\text{psychro}} = \frac{p_{\text{sat}}(T_{\text{wet}}) - \mathcal{A} P_{\text{atm}} (T_{\text{dry}} - T_{\text{wet}})}{p_{\text{sat}}(T_{\text{dry}})} \quad (2.10)$$

avec  $\mathcal{A} \approx 6,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  obtenu à partir de l'équation (2.8) pour  $R \approx 10$  mm et  $U_{\text{air}} \approx 3$  m/s. Pour  $U_{\text{air}} > 2$  m/s,  $\mathcal{A} \approx \text{cste}(U, R)$  donc les erreurs de mesure sur la vitesse de l'air ou sur l'estimation de la taille du bulbe humide ont un impact négligeable sur la valeur de  $\mathcal{A}$ .

Dans l'insert de la figure 2.6, nous représentons l'humidité relative expérimentale  $\mathcal{R}_H^{\text{psychro}}$  obtenue à partir de l'équation (2.10) en fonction de l'humidité mesurée par l'hygromètre numérique  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}}$ . La ligne noire continue représente  $\mathcal{R}_H^{\text{psychro}} = \mathcal{R}_H^{\text{hygro}}$ . On constate qu'il y a une différence systématique entre les résultats expérimentaux et l'humidité relative mesurée par l'hygromètre. Nous avons donc recalibré notre hygromètre commercial en mesurant l'humidité relative au-dessus de solutions saturées en sels. Parmi les nombreux sels pour lesquelles l'humidité relative attendue est tabulée [95], nous avons choisi d'effectuer des mesures pour des solutions de KOH, au-dessus desquelles nous nous attendons à ce que  $\mathcal{R}_H^{\text{theo}} = 9$  %, de  $\text{MgCl}_2$  ( $\mathcal{R}_H^{\text{theo}} = 33$  %) et de NaCl ( $\mathcal{R}_H^{\text{theo}} = 75$  %). L'humidité relative mesurée avec l'hygromètre commercial est systématiquement supérieure à l'humidité relative attendue et la différence est de l'ordre de 8 %. Dans la figure 2.6, nous recalibrons l'hygromètre numérique en décalant de 8 % vers le bas les mesures de l'hygromètre  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}}$ . Nous obtenons alors un très bon accord entre la mesure d'humidité relative par psychrométrie et par hygrométrie électronique. L'avantage des psychromètres est que, s'ils sont ventilés à une vitesse supérieure à quelques mètres par seconde, la chute de température ne dépend que peu de la taille du capteur et une mesure de l'humidité précise est obtenue en utilisant les coefficients psychrométriques recommandés par l'organisation mondiale de la mé-



**Figure 2.6 Comparaison entre la mesure d'humidité par psychrométrie et celle réalisée avec un hygromètre commercial.** Les résultats expérimentaux représentés correspondent aux expériences à humidité variable et  $U_{\text{air}} \approx 3$  m/s représentées sur la figure 2.4. En insert, on trace les résultats bruts obtenus avant étalonnage de l'hygromètre numérique. La figure principale montre les résultats après calibration de l'hygromètre. L'hygromètre commercial a été calibré en mesurant l'humidité relative au-dessus de solutions saturées en sel, pour une solution de KOH,  $\mathcal{R}_H^{\text{theo}} \approx 9$  % [95],  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}} \approx 15$  %, pour une solution de  $\text{MgCl}_2$   $\mathcal{R}_H^{\text{theo}} = 33$  % [95],  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}} \approx 44$  % et enfin pour une solution de NaCl,  $\mathcal{R}_H^{\text{theo}} = 75$  % [95],  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}} \approx 83$  %. L'erreur systématique entre la mesure et l'humidité théorique est d'environ 8 %. La figure principale est donc obtenue en diminuant les mesures expérimentales de  $\mathcal{R}_H^{\text{hygro}}$  de 8 %.

téorologie (WMO) [218]. En ce sens, les psychromètres ventilés n'ont pas besoin de calibration préalable pour mesurer l'humidité avec fiabilité et représentent une méthode de mesure robuste qui peut être utilisée pour calibrer les hygromètres numériques.

## Diagramme de Carrier

Enfin, nous pouvons étendre cette étude à une large gamme de températures ambiantes en construisant un diagramme de Carrier à partir du modèle développé ici. En effet, au lieu d'utiliser les équations développées dans la section précédente, une méthode basée sur la table de Carrier permet de déterminer graphiquement la teneur en eau de l'air  $w$ , définie comme le rapport entre la masse de vapeur et la masse d'air sec.

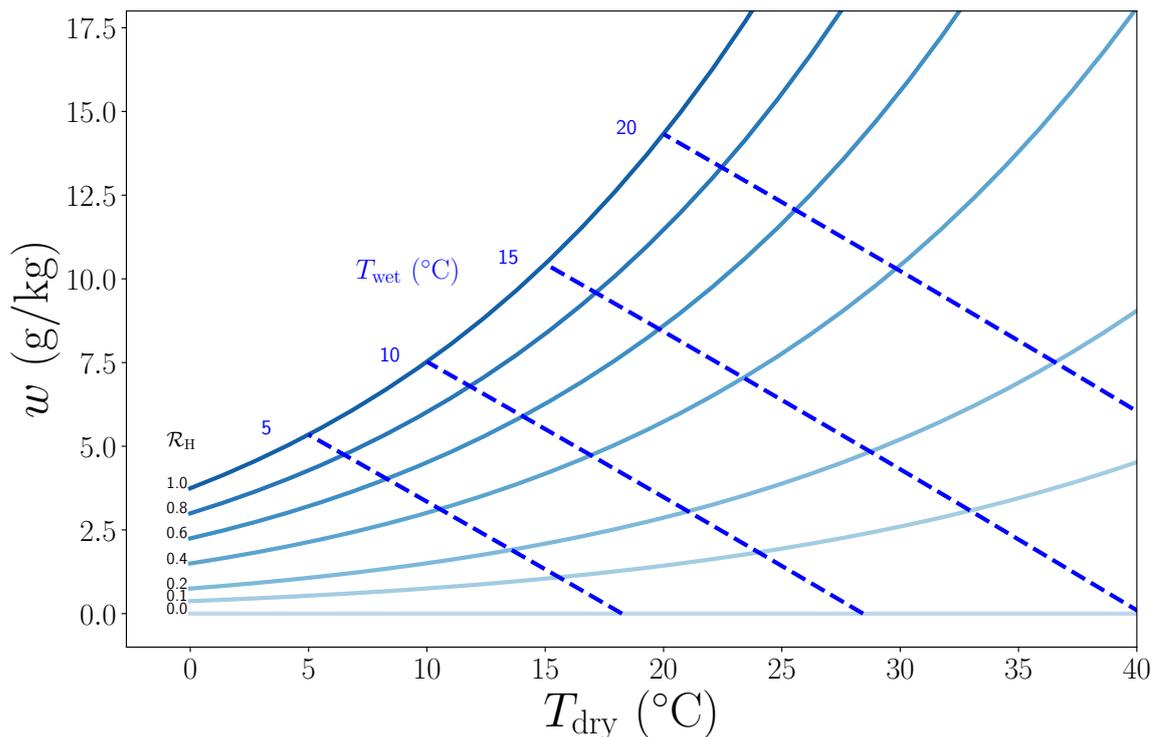
La première étape consiste à tracer la teneur en eau de l'air en fonction de sa température. En bonne approximation,  $w$  est égal à l'humidité spécifique qui est définie comme le ratio de la masse de vapeur sur la masse totale d'air humide. Cette approximation est valable car la pression de la vapeur saturante de l'eau est très petite devant la pression atmosphérique,  $p_{\text{sat}}/P_{\text{atm}} \ll 1$  [107].

La loi des gaz parfaits nous permet d'écrire  $w = p_{\infty}M/(P_{\text{atm}}M_{\text{air}})$ . De plus, à partir de la

définition de l'humidité relative et de l'équation d'Antoine (Eq. (2.1)), on obtient :

$$w(T) = \frac{P^\circ 10^{A - \frac{B}{C+T}} \mathcal{R}_H M}{P_{\text{atm}} M_{\text{air}}}, \quad (2.11)$$

qui peut être facilement tracée en fonction de la température du thermomètre à bulbe sec pour différentes valeurs d'humidité relative  $\mathcal{R}_H$  comme illustré par les lignes pleines sur la figure 2.7. À l'aide d'un code Python on trouve ensuite la température  $T_{\text{wet}}$  correspondant à chaque couple  $(\mathcal{R}_H, T_{\text{dry}})$ . Le diagramme ainsi obtenu est représenté sur la figure 2.7.



**Figure 2.7 Diagramme de Carrier.** Diagramme représentant la teneur en eau de l'air  $w$  en fonction de la température ambiante  $T_{\text{dry}}$  en lignes pleines. Les lignes en pointillés correspondent à la température de bulbe humide spécifiée en fonction de l'humidité relative et de la température ambiante. Le graphique est produit en utilisant le coefficient psychrométrique défini dans l'équation (2.8) pour  $R = 10$  mm et  $U = 3$  m/s.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthode abordable pour mesurer de manière fiable et sans calibration l'humidité relative de l'air. Nous proposons ici une application pédagogique de l'état de l'art pour mesurer l'humidité relative via le lien qui existe entre vitesse d'évaporation et importance du refroidissement d'un liquide. Ce dernier est quantifié par la différence de température mesurée entre un thermomètre à bulbe humide et un thermomètre classique. Cette différence de température dépend de la vitesse d'évaporation du liquide et donc de l'humidité relative via un coefficient psychrométrique. Cette méthode de mesure de l'humidité est appelée psychrométrie. Sa compréhension et son utilisation peuvent représenter une application pratique

intéressante pour introduire de nombreux concepts de thermodynamique et de mécanique des fluides à des étudiants en physique.

Nous avons construit un modèle simple, en géométrie sphérique, pour évaluer le coefficient psychrométrique et sa dépendance aux conditions expérimentales. Nous avons montré qu'il faut prendre en compte les transferts de chaleur radiatifs en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann qui décrit la puissance rayonnée par un corps noir ainsi que la théorie des couches limites modélisant les transferts convectifs afin d'obtenir une compréhension correcte du refroidissement induit par l'évaporation. Bien qu'il ait été clairement établi, l'effet des radiations sur le transfert total de chaleur est souvent oublié dans les manuels scolaires et dans les articles scientifiques traitant d'évaporation. En plus de l'humidité relative, nous avons constaté que la taille de l'élément qui s'évapore ainsi que la vitesse de ventilation du psychromètre influencent la température d'équilibre du liquide.

À l'aide de notre modèle sphérique, nous avons quantifié l'importance du rayonnement et du flux d'air sur le coefficient psychrométrique ce qui nous a permis de comparer la mesure d'humidité du psychromètre artisanal à celle d'un hygromètre numérique. Nous avons montré que contrairement aux hygromètres commerciaux, les psychromètres ne nécessitent aucun étalonnage pour obtenir une mesure fiable.

Enfin, nous avons construit un diagramme psychrométrique, aussi appelé diagramme de Carrier, qui permet une lecture directe de l'humidité relative à partir de la mesure des températures d'un psychromètre ventilé.

Dans les salles de classe, la science sous-jacente est une bonne occasion d'enseigner l'histoire des sciences, la métrologie, la thermodynamique hors équilibre et la mécanique des fluides. Cette étude permet également d'aborder un problème que va poser le réchauffement climatique très peu traité dans les médias : l'augmentation globale de l'humidité relative sur Terre. En effet, la température moyenne augmentant, les océans s'évaporent plus ce qui conduit à une augmentation de la quantité d'eau dans l'atmosphère. Or la plupart des mammifères se refroidissent via des mécanismes comme la transpiration ou la polypnée qui reposent sur le refroidissement induit par l'évaporation de l'eau. Une augmentation de l'humidité relative signifie donc un refroidissement moins efficace et ce, alors que la température globale augmente ce qui va rendre les vagues de chaleurs plus difficiles à supporter.

# Chapitre 3

## Évaporation en diffusion simple d'un liquide déposé sur une fibre – Effets liés à la géométrie du système

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>État de l'art – Morphologie d'un liquide déposé sur une fibre</b>	<b>64</b>
3.1.1	Film de liquide enduisant une fibre : existence et stabilité . . .	64
3.1.2	Morphologies d'une goutte sur une fibre . . . . .	66
3.1.3	Résumé de l'état de l'art . . . . .	72
<b>3.2</b>	<b>Évaporation d'une gaine de liquide enrobant une fibre</b> . . . . .	<b>73</b>
3.2.1	Calculs numériques et analytiques du flux d'évaporation . . .	73
3.2.2	Discussion des résultats . . . . .	75
<b>3.3</b>	<b>Évaporation d'une goutte axisymétrique sur une fibre</b> . . . . .	<b>78</b>
3.3.1	Calculs numériques du flux d'évaporation . . . . .	79
3.3.2	Résultats – Effet de l'angle de contact et des dimensions de la goutte sur le flux local d'évaporation . . . . .	81
3.3.3	Résultats – Effet global de la fibre sur la vitesse d'évaporation du liquide . . . . .	86
<b>3.4</b>	<b>Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>91</b>

---

Dans ce chapitre nous souhaitons comprendre l'impact de la géométrie du substrat sur l'évaporation de gouttes posées. Plus précisément, nous étudions l'évaporation limitée par la diffusion d'un liquide mouillant déposé sur une fibre. Nous négligeons pour l'instant l'impact du refroidissement du liquide sur la vitesse d'évaporation. Cet effet sera discuté en détails dans le chapitre 4. Ce chapitre est organisé en trois parties. Dans la première partie, nous commençons par rappeler les résultats de la littérature concernant la morphologie d'un liquide placé sur une fibre.

Dans un deuxième temps, nous proposons un modèle analytique permettant de calculer le flux d'évaporation d'un cylindre de liquide. Ces prédictions sont complétées par une simulation numérique du système, basée sur une méthode d'éléments finis.

Dans la troisième partie, nous nous intéressons à l'évaporation d'une goutte axisymétrique déposée sur une fibre. Du fait de la complexité de la forme du liquide l'étude est dans ce cas

purement numérique. Les résultats des simulations numériques sont comparés à ceux des autres géométries de gouttes présentées dans le chapitre 1 pour clarifier l'effet de la courbure du substrat sur l'évaporation de gouttes posées.

Les résultats décrits dans les sections 3.2 et 3.3 sont le fruit d'une collaboration avec Julien Dervaux et Christophe Poulard et ont été publiés dans *EPL* en 2022 [54]. Julien Dervaux a effectué les calculs analytiques pour décrire l'évaporation d'un cylindre de liquide (cf. 3.2). Christophe Poulard a réalisé les études numériques sur COMSOL présentées dans les sections 3.2 et 3.3.

## 3.1 État de l'art – Morphologie d'un liquide déposé sur une fibre

### 3.1.1 Film de liquide enduisant une fibre : existence et stabilité

#### Instabilité de Rayleigh-Plateau

Le dépôt d'un liquide sur un solide est une opération courante dans la vie quotidienne ainsi que dans les procédés industriels comme l'ensimage ou la peinture. Une façon d'obtenir un dépôt d'épaisseur contrôlée est d'extraire le solide d'intérêt d'un bain de liquide à vitesse contrôlée. Ce processus est connu sous le nom de *dip-coating* ou *enduction par trempage*. La première description théorique de l'enduction d'un solide a été faite presque simultanément par Landau et Levich [120] et Derjaguin [65] dans le cas d'un solide plan. L'épaisseur du film  $e$  résultant du tirage d'une fibre de rayon très inférieur à la longueur capillaire est proportionnelle à son rayon  $a$  et dépend en particulier de la vitesse d'entraînement  $V$ , de la tension superficielle du liquide  $\gamma$  et de la viscosité du fluide  $\eta$  par le biais du nombre capillaire  $Ca = \eta V / \gamma$ , qui compare la vitesse à une vitesse intrinsèque du fluide  $\gamma / \eta$ . Ainsi, l'épaisseur  $e$  peut s'écrire comme  $e = a f(Ca)$ , où  $f$  est une fonction qui peut être simplifiée sous certaines conditions sur la gamme de nombre capillaire. Le revêtement de solide avec des fluides complexes a également fait l'objet d'une certaine attention, comme les fluides non newtoniens ou les solutions d'eau et de tensioactifs [165, 173].

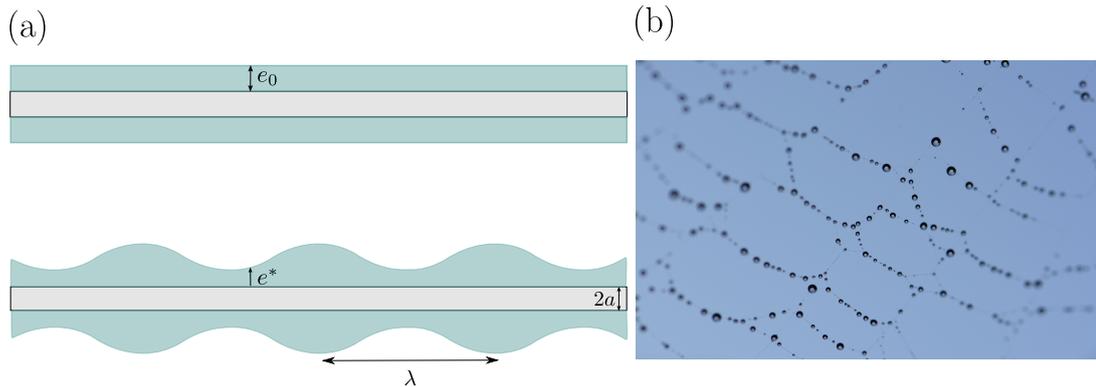
En raison de la courbure des fibres, le film liquide est instable, un mécanisme qui a été caractérisé pour la première fois par Plateau [158] et rationalisé par Lord Rayleigh au 19ème siècle [171]. Pour des films minces  $e \ll a$ , la tension superficielle du liquide conduit à la minimisation de la surface air/liquide en décomposant le film en un chapelet de gouttelettes régulièrement espacées. La situation est représentée schématiquement sur la figure 3.1a et la figure 3.1b montre une photographie d'une toile d'araignée couverte de rosée du matin.

Une analyse de stabilité linéaire permet d'exprimer le taux de croissance de l'instabilité  $\sigma(k)$ , correspondant à l'inverse du temps de croissance caractéristique du mode de vecteur d'onde  $k$  :

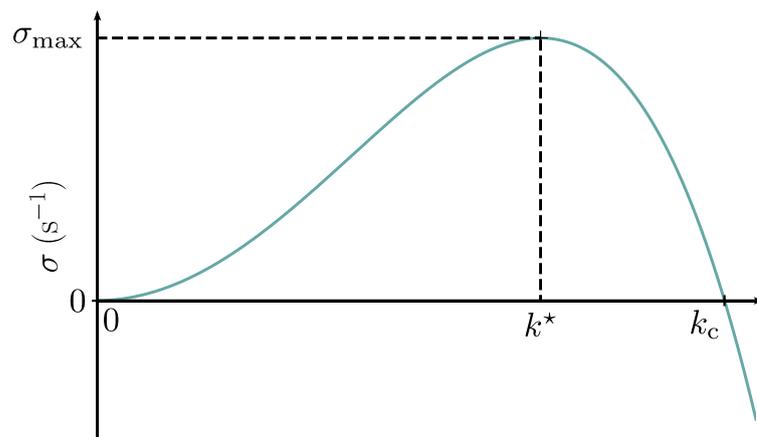
$$\sigma(k) = \frac{\gamma e^{*3}}{3\eta a^2} k^2 (1 - k^2 a^2), \quad (3.1)$$

où  $e^*$  est l'épaisseur moyenne du manchon ondulé. Le calcul complet peut être trouvé, par exemple, dans la thèse de C. Duprat [73].

L'évolution de  $\sigma$  en fonction du nombre d'onde  $k$  est représentée sur la figure 3.2. Le manchon de liquide est stable pour  $\sigma < 0$ . Dans ce cas la fibre est enduite de manière uniforme par le liquide. À l'inverse, le manchon est instable pour  $\sigma > 0$  et se déstabilise en un chapelet de gouttes (Fig. 3.1b). La figure 3.2 montre que ce dernier cas est observé pour  $k < k_c$  avec  $k_c = \frac{1}{(a+e_0)}$  [60, 73]. Il existe donc une infinité de modes instables.



**Figure 3.1** Instabilité de Rayleigh-Plateau. **a** Représentation schématique de l'ondulation d'un manchon de liquide, d'épaisseur initiale  $e_0$  sur une fibre de rayon  $a$  avec  $e_0 \ll a$ .  $\lambda$  est la longueur d'onde de la perturbation et  $e^*$  l'épaisseur moyenne du manchon ondulé. La figure est adaptée de [60]. **b** Photographie d'un chapelet de gouttes observé sur une toile d'araignée après déstabilisation du manchon de liquide. La distance entre deux gouttes adjacentes vaut  $\lambda^*$  (Eq. (3.2)). Crédits photographiques : François Boulogne.



**Figure 3.2** Taux de croissance de l'instabilité de Rayleigh-Plateau  $\sigma$  en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Le manchon de liquide est stable pour  $\sigma < 0$ . Pour  $\sigma > 0$  l'instabilité se développe et le manchon se déstabilise en un chapelet de gouttes. Le taux de croissance est maximal pour  $k = k^*$  et il change de signe pour  $k = k_c$ .

Cependant, comme le montre la régularité du chapelet de gouttes observé sur la figure 3.1b, un seul de ces modes est sélectionné par la dynamique. Ce mode est celui qui a le taux de croissance maximal *i.e.* le plus petit temps de croissance. Il est noté  $k^*$  sur la figure 3.2 et on obtient en dérivant l'équation (3.1),  $k^* = \frac{2\pi}{\lambda^*}$  avec :

$$\lambda^* = 2\pi\sqrt{2}a. \quad (3.2)$$

Le temps de croissance de l'instabilité est calculé en inversant le taux de croissance maximal

et vaut :

$$\tau_{\text{RP}} = \frac{12\eta a^4}{\gamma e^{*3}}. \quad (3.3)$$

Pour les fluides non newtoniens ou pour les suspensions colloïdales, l'instabilité de Rayleigh-Plateau peut être retardée voire même supprimée [12, 26, 29].

### Critère d'étalement d'une goutte de liquide sur une fibre

Changeons de mode de dépôt et imaginons maintenant que nous plaçons une goutte de rayon  $R$  sur une fibre. Sous quelles conditions le liquide s'étale-t-il pour former un film enrobant le solide ?

Dans le cas d'un substrat plan et d'un liquide non volatil, il faut un paramètre d'étalement (Eq. (1.57))  $S \geq 0$  pour observer le liquide s'étaler et former un film pour lequel  $\Delta P_{\text{cap}} = 0$ . Le paramètre d'étalement critique est donc  $S_c = 0$ . L'augmentation de l'énergie de surface au niveau de la surface libre  $\gamma$  est compensée exactement par un gain d'énergie interfaciale au niveau de la surface solide ( $\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}$ ). En revanche un film d'épaisseur  $e$  enrobant une fibre a une surface libre (par unité de longueur)  $2\pi(e + a)$  plus grande que celle du solide mouillée  $2\pi a$ . La condition d'étalement a été étudiée en détail par Brochard [35], dans le cas d'un liquide non volatil et en présence de force d'interactions de type van der Waals non retardées pour des films minces. Elle devient  $S \geq S_c$  où  $S_c = 3/2\gamma(r_m/a)^{2/3}(1 - 2a/R) > 0$  est la valeur critique du paramètre d'étalement sur une fibre avec  $r_m$  une longueur microscopique comparable à la taille d'une molécule [35].

Pour  $S > S_c$  Brochard [35] calcule l'épaisseur d'équilibre du film obtenu :  $e = r_m \sqrt{3\gamma/(2S)} \approx 10 - 100 \text{ \AA}$ . Ces films ont été observés expérimentalement par di Meglio [66]. Bien que ce film soit soumis lui aussi à l'instabilité de Rayleigh-Plateau, sa très faible épaisseur retarde sa déstabilisation. On peut calculer le temps de développement de l'instabilité à partir de l'équation (3.3). Par exemple, pour une fibre de  $100 \text{ \mu m}$  de rayon entourée d'un film d'eau de  $10 \text{ nm}$  d'épaisseur on obtient  $\tau_{\text{RP}} \sim 10^7 \text{ s}$ . Le film peut donc être considéré comme stable.

Pour  $S < S_c$  on observe une goutte macroscopique. Ceci signifie que, même pour un angle de contact nul, on peut observer une goutte macroscopique sur une fibre [45, 46, 51, 139–142].

Enfin, Brochard [35] fait remarquer que si la goutte déposée est « trop grosse », même si  $S > S_c$ , on observe une goutte résiduelle et un manchon très fin. Ce cas est difficile à distinguer de ce qui se passe quand  $S < S_c$  pour lequel on observe une goutte macroscopique et une fibre sèche, ce qui explique pourquoi il est communément supposé que les liquides ne peuvent pas mouiller des substrats cylindriques.

Il est donc possible expérimentalement d'obtenir un manchon de liquide ou une goutte de liquide ou la coexistence des deux.

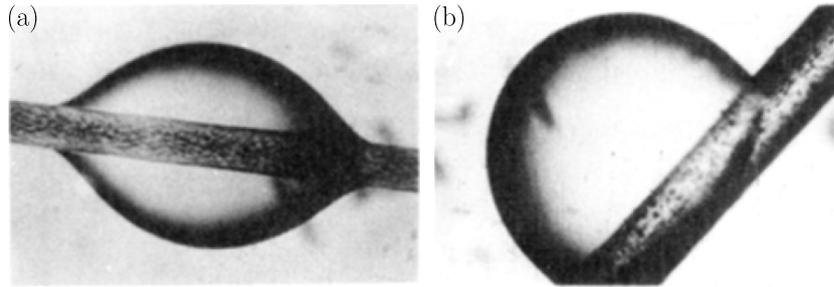
### 3.1.2 Morphologies d'une goutte sur une fibre

Dans cette partie nous nous intéressons à la forme adoptée par une goutte déposée sur une fibre, en l'absence de gravité. Nous négligeons la présence d'un potentiel film de mouillage de part et d'autre de la goutte.

#### Description des morphologies d'équilibre

Une goutte déposée sur une fibre peut adopter une conformation axisymétrique connue sous le nom de *perle* (*barrel* dans la littérature en anglais) ou une conformation asymétrique en cloche

appelée *coquille* (*clamshell*) [45, 46, 51, 139–142]. Ces deux morphologies sont représentées sur la figure 3.3.



**Figure 3.3 Morphologie d'une goutte sur une fibre.** Une goutte déposée sur une fibre peut adopter une morphologie **a** de *perle* axisymétrique ou **b** hémisphérique de *coquille*. Les photos sont issues de l'article de Carroll [46] publié en 1986, dans lequel il étudie la transition entre ces deux morphologies pour une fibre supportant une goutte d'huile immergée dans une solution aqueuse de tensio-actifs. Cette dernière a la même densité que l'huile ce qui permet de s'affranchir de la gravité. La taille caractéristique des fibres n'est pas précisée, mais parmi les fibres étudiées on trouve un poil de crinière de cheval soit une fibre de quelques centaines de micromètres de rayon.

La conformation adoptée par le liquide dépend de son volume  $\Omega$  et de son angle de contact  $\theta$  ainsi que du rayon de la fibre  $a$  (Fig. 3.3).

Pour des faibles volumes ou des angles de contact importants, on observe la morphologie *coquille*. En effet, une goutte de volume très faible « voit » une surface très peu courbée et on retrouve le cas d'une géométrie plane sur laquelle la goutte adopte une forme hémisphérique. À l'inverse, pour des gouttes mouillantes et/ou des volumes grands, la goutte adopte une forme axisymétrique de *perle*.

Des observations expérimentales ont mis en évidence que les conformations de *perle* et de *coquille* peuvent coexister [51].

### Morphologie de *perle* axisymétrique

#### Description analytique de la morphologie *perle*

La morphologie de *perle* axisymétrique a été décrite analytiquement par Carroll en 1976 [45]. Nous rappelons ici les grandes étapes et les principaux résultats de son analyse.

Une représentation schématique du système et des notations utilisées est représentée sur la figure 3.4a.

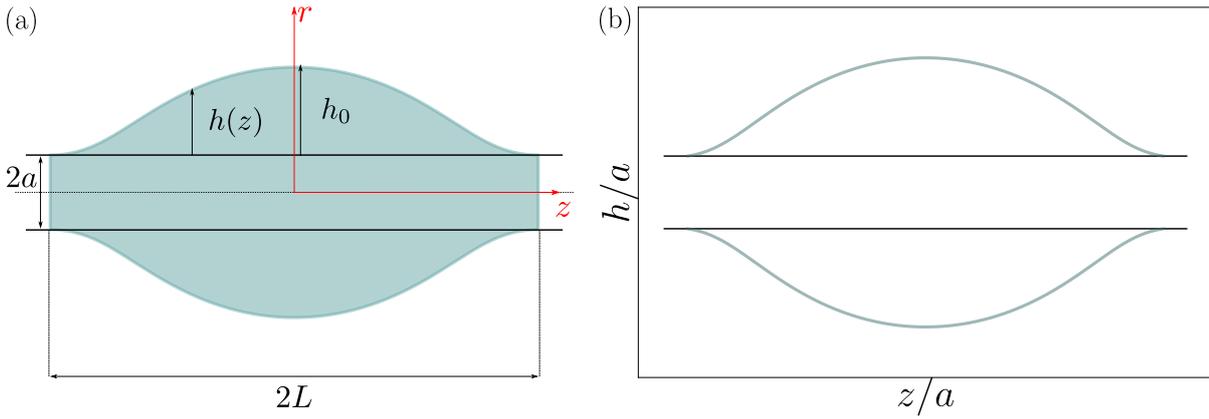
En l'absence de gravité la surface a une courbure constante (cf. 1.2.1, Eq.(1.61)) :

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\Delta P_{\text{cap}}}{\gamma} = \text{cste}, \quad (3.4)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux de la surface.

Le fait d'avoir un objet axisymétrique rend possible le calcul analytique de son profil à partir de l'équation (3.4). La résolution détaillée de l'équation (3.4) adaptée de [45] est disponible dans l'annexe A. Nous rappelons ici les principaux résultats dans les notations de la figure 3.4a.

Les équations s'expriment naturellement en fonction de  $X = h + a$  la hauteur du liquide prise à partir du centre de la fibre ( $r = 0$ ). On note  $X_0 = h_0 + a$  la hauteur de l'apex. Les « tildes »



**Figure 3.4** Goutte axisymétrique sur une fibre. **a** Représentation schématique et notation d'une goutte axisymétrique déposée sur une fibre. **b** Profil d'une goutte en forme de *perle* sur une fibre, obtenu analytiquement par Carroll [45] (rapport d'aspect 1 : 1). Les courbes décrivant le profil de l'interface liquide/air sont obtenues à partir des équations (3.6a) et (3.6b) pour  $\tilde{L} = 6,5$  et  $\theta = 10^\circ$ .

représentent les grandeurs adimensionnées par le rayon de la fibre  $a$ . En définissant :

$$\zeta = \frac{\tilde{X}_0 \cos \theta - 1}{\tilde{X}_0 - \cos \theta}, \quad (3.5a)$$

$$k^2 = 1 - \frac{\zeta^2}{\tilde{X}_0^2}, \quad (3.5b)$$

$$\sin^2 \phi_0 = \frac{1}{k^2} \left( 1 - \frac{1}{\tilde{X}_0^2} \right), \quad (3.5c)$$

le profil de la goutte est donné par [45] :

$$X^2 = X_0^2 (1 - k^2 \sin^2 \varphi) \quad (3.6a)$$

$$z = \pm \zeta a F(\varphi, k) + X_0 E(\varphi, k) \quad (3.6b)$$

où  $\varphi$  varie entre  $-\pi/2$  et  $\pi/2$  et où  $F(\varphi, k)$  et  $E(\varphi, k)$  sont des intégrales elliptiques respectivement de première et de seconde espèce.

Un résultat typique d'un profil de goutte obtenu à partir des équations (3.6a) et (3.6b) est représenté sur la figure 3.4b pour  $\tilde{L} = 6,5$  et  $\theta = 10^\circ$ .

À partir des équations (3.6a) et (3.6b), on peut notamment écrire la longueur mouillée  $L$ ,

$$\tilde{L} = \frac{L}{a} = 2 \left[ \zeta F(\phi_0, k) + \tilde{X}_0 E(\phi_0, k) \right], \quad (3.7)$$

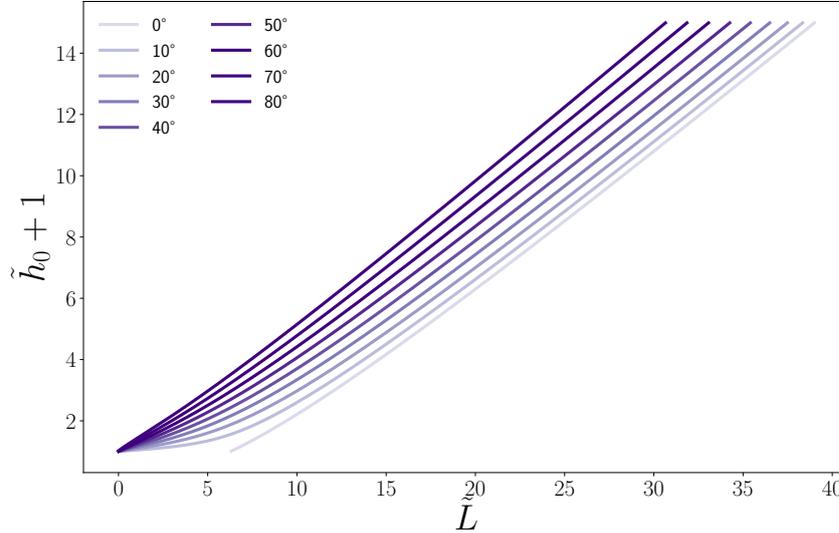
l'aire de contact liquide/air  $A_{LV}$

$$\tilde{A}_{LV} = \frac{A_{LV}}{a^2} = 4\pi \tilde{X}_0 (\zeta + \tilde{X}_0) E(\phi_0, k), \quad (3.8)$$

et le volume de la goutte  $\Omega$  :

$$\tilde{\Omega} = \frac{\Omega}{a^3} = \frac{2\pi \tilde{X}_0}{3} \left[ \left( 2\zeta^2 + 3\zeta \tilde{X}_0 + 2\tilde{X}_0^2 \right) E(\phi_0, k) - \zeta^2 F(\phi_0, k) + \sqrt{(\tilde{X}_0^2 - 1)(1 - \zeta^2)} \right] - \pi \tilde{L}. \quad (3.9)$$

Sur la base des résultats de Carroll, la hauteur de la goutte et la longueur mouillée sur la fibre peuvent être utilisées pour déterminer l'angle de contact du système [45]. Un exemple est donné sur la figure 3.5.



**Figure 3.5 Goutte axisymétrique sur une fibre.** Évolution de  $\tilde{h}_0 + 1$  en fonction de  $\tilde{L}$ , obtenus à partir de l'équation (3.7) pour différents  $\theta$ .

#### Existence d'un point d'inflexion dans le profil d'une goutte axisymétrique

Au niveau de l'apex, les deux rayons de courbure,  $R_1$  et  $R_2$ , sont positifs ce qui correspond à  $\Delta P_{\text{cap}} = K$  avec  $K$  une constante strictement positive. Pour une goutte axisymétrique, un des rayons de courbure est égal au rayon de la fibre  $a$  au niveau de la ligne triple. Lorsque l'angle de contact diminue à volume donné,  $K$  diminue. Un moyen de minimiser la surpression dans la goutte est d'avoir, en deçà d'un angle de contact critique  $\theta_c$ , un des deux rayons de courbure qui devient négatif ce qui signifie qu'il existe un point d'inflexion dans le profil de la goutte.

L'existence du point d'inflexion dans le profil de la goutte a été étudiée analytiquement par McHale *et al.* [139] à partir des équations obtenues par Carroll [45]. En écrivant que le point d'inflexion se trouve en  $X_i$  tel que  $d\tilde{z}/d\tilde{X}$  est maximal et que le point d'inflexion doit nécessairement se trouver entre  $\tilde{X} = 1$  et  $\tilde{X} = \tilde{X}_0$  ils obtiennent un critère sur la hauteur minimum de liquide à l'apex  $h_0^{\text{min}}$  pour laquelle le point d'inflexion est situé au niveau de la ligne de contact,

$$\tilde{h}_0^{\text{min}} + 1 = \frac{1 + \sin(\theta)}{\cos(\theta)}. \quad (3.10)$$

Pour  $h_0 < h_0^{\text{min}}$  la morphologie de *perle* axisymétrique n'a pas de point d'inflexion dans son profil.

Du fait de l'inflexion dans le profil du liquide, la mesure directe de l'angle de contact est difficile pour les liquides mouillants placés sur des fibres. Nous avons déjà vu que la mesure des dimensions de la goutte et sa comparaison aux équations données par Carroll [45] permet d'estimer précisément l'angle de contact. McHale *et al.* proposent de mesurer l'angle entre la surface du liquide et l'horizontale au niveau du point d'inflexion pour déterminer l'angle de contact [142].

### Transition entre les deux morphologies et diagramme de phases

La transition entre la morphologie axisymétrique de *perle* et la morphologie de *coquille* est connue dans la littérature sous le nom de *roll-up transition*. Elle a été décrite pour la première fois par Adam en 1937 [3]. En 1986 Carroll [46] étudie expérimentalement cette transition et analytiquement l'effet d'une petite perturbation sur une goutte en forme de *perle*. Cette perturbation est responsable d'un mouvement des lignes de contact et donc d'un changement de pression de Laplace  $\delta(\Delta P)$ . Selon Carroll, le changement de signe de  $\delta(\Delta P)$  contrôle la réponse du système à la perturbation. Il obtient donc un critère connu sous le nom de critère de métastabilité correspondant à  $\delta(\Delta P) = 0$

$$2(\tilde{h}_0 + 1)^3 \cos \theta - 3(\tilde{h}_0 + 1)^2 + 1 = 0. \quad (3.11)$$

Pour un angle de contact  $\theta$  donné, l'équation (3.11) donne la valeur de  $\tilde{h}_0$  en deçà de laquelle Carroll prévoit la transition de la *perle* à la *coquille*. La stabilité des deux morphologies de gouttes sur une fibre a aussi été discutée par McHale *et al.* [140, 141] qui se basent sur des simulations numériques et les équations de Carroll [45] pour comparer l'énergie de surface des deux morphologies et ainsi comprendre leur stabilité et la transition entre les deux morphologies.

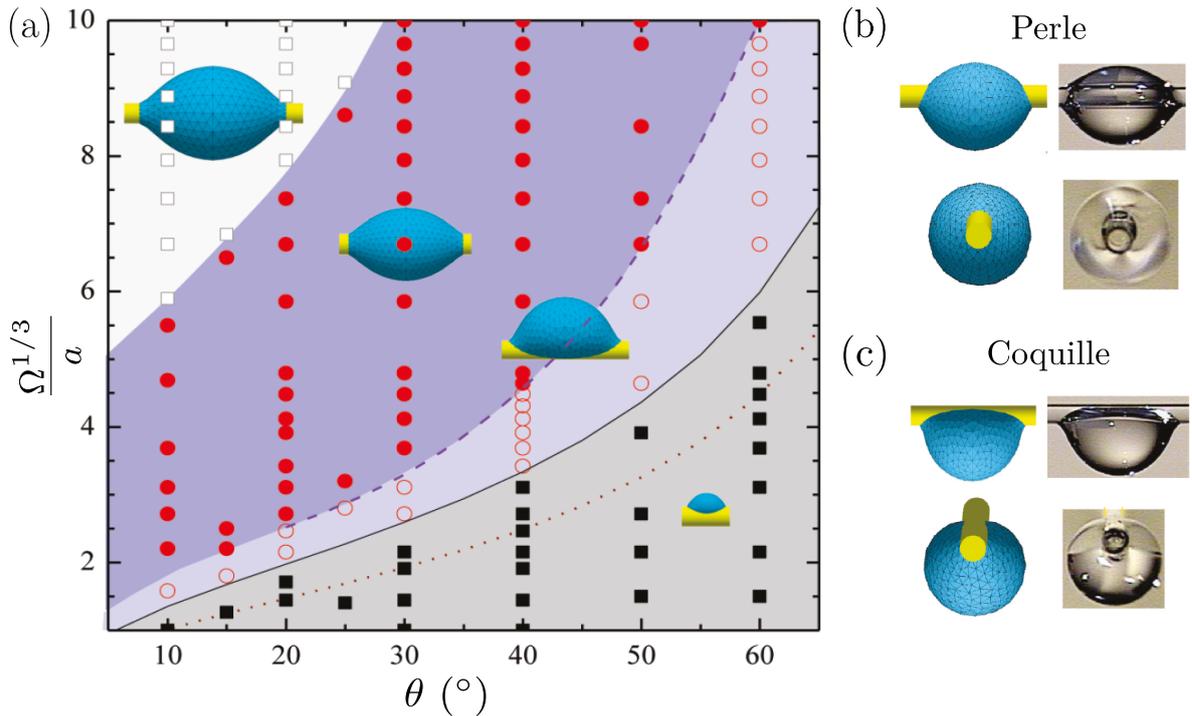
La question a finalement été tranchée par Chou *et al.* en 2011 [51]. La conformation adoptée par le liquide dépend de son volume  $\Omega$  et de son angle de contact  $\theta$  ainsi que du rayon de la fibre  $a$  (Fig. 3.3). On peut donc obtenir le diagramme de phases de ces deux morphologies dans l'espace des paramètres sans dimensions  $(\theta, \tilde{\Omega})$  où  $\tilde{\Omega} = \Omega/a^3$ . C'est ce qu'ont fait Chou *et al.* [51] qui ont obtenu le diagramme de phases, représenté sur la figure 3.6a. Ils ont utilisé Surface Evolver, un programme informatique qui minimise l'énergie d'une surface soumise à des contraintes [33], pour déterminer la morphologie d'équilibre du système pour chaque couple  $(\theta, \tilde{\Omega})$  testé.

Les simulations numériques sont réalisées à partir de deux situations initiales distinctes, soit le liquide entoure la fibre, soit le liquide n'est déposé que d'un côté de la fibre. La première situation évolue préférentiellement vers la morphologie *perle* alors que la deuxième donne la morphologie *coquille*. Pour certaines gammes de  $(\theta, \tilde{\Omega})$ , seule une des deux situations initiales évolue vers une forme stable (*i.e.* qui supporte des perturbations) tandis que l'autre situation finit par diverger. Dans d'autres cas en revanche, les deux conformations sont obtenues de manière stable. À partir des résultats numériques, les auteurs déterminent le diagramme de phases présenté sur la figure 3.6a qui comporte trois régions, une région d'existence de la *perle* seule (blanc), une région d'existence de la *coquille* seule (gris) et une région de coexistence des deux morphologies (violet) ou zone de métastabilité. Cette dernière contient la frontière de stabilité absolue correspondant à l'égalité d'énergie de surface des deux morphologies, représentée par la ligne en pointillés violets sur la figure 3.6a. Ce diagramme est ensuite comparé à des observations expérimentales qui confirment la validité des simulations numériques. Un exemple expérimental de la coexistence des deux morphologies, ainsi que leur accord avec les formes obtenues par simulations numériques, est présenté sur la figure 3.6b. Dans la zone de métastabilité, la conformation observée numériquement ou expérimentalement dépend des conditions initiales *i.e.* de la façon de déposer la goutte. Les critères de métastabilité (Eq. (3.11)) et d'existence du point d'inflexion (Eq. (3.10)) sont représentés respectivement en pointillés rouge et en trait plein noir.

Un point important à noter est que toutes les *perles* ont un point d'inflexion dans leurs profils comme le montre la figure 3.6a. L'équation (3.10) donne donc un critère d'existence de la morphologie *perle* :  $\tilde{h}_0 \geq \tilde{h}_0^{\min}$ .

### Effet de la gravité

#### Nombre de Worthington



**Figure 3.6 Diagramme de phases et coexistence des morphologies d'une goutte sur une fibre.** **a** Diagramme d'existence des morphologies *perle* et *coquille* dans l'espace des paramètres  $(\theta, \tilde{\Omega}^{1/3})$ . Les carrés blancs (respectivement noirs) représentent le domaine où seule la morphologie *perle* (respectivement *coquille*) est observée. Les cercles rouges dénotent l'espace de coexistence des deux morphologies. Les cercles vides signifient que l'énergie de la forme *coquille* est inférieure à celle de la conformation *perle* et inversement pour les cercles pleins. Les trois lignes représentent le critère de métastabilité (Eq. (3.11), pointillés rouges), la condition d'inflexion (Eq. (3.10), trait plein noir) et l'égalité des énergies de surface des deux morphologies (tirets violets). **b – c** Coexistence de la morphologie *perle* et *coquille* pour  $\Omega = 1,3 \mu\text{L}$ ,  $\theta = 50^\circ$  et  $2a = 340 \mu\text{m}$  (fibre de verre). La figure est adaptée de [51].

Pour une goutte de rayon  $R$ , le nombre de Bond  $\text{Bo} = R^2/\ell_c$  défini dans l'équation (1.59) compare les forces dues à la gravité  $F_P \sim \Delta\rho g R^3$  aux forces capillaires  $F_c \sim \gamma R$  [60]. Cependant dans le cas d'une goutte de rayon  $R$  déposée sur une fibre de rayon  $a$  il faut prendre en compte la courbure du substrat. Pour  $a \ll R$  on a  $F_c \sim \gamma a$  ce qui donne un nombre de Bond modifié ou nombre de Worthington [81, 220] :

$$\text{Wo} = \frac{\Delta\rho g \Omega}{\gamma a}. \quad (3.12)$$

Ce nombre est un nombre de Bond évalué pour une taille caractéristique  $\sqrt{\Omega/a}$  qui rend compte de l'influence de la gravité pour un système avec deux rayons de courbure distincts, le rayon de la fibre  $a$  et le rayon de la goutte  $R$ . Le nombre de Worthington peut également être interprété comme le rapport entre le volume de la goutte  $\Omega$  et le volume maximal que peut supporter la fibre  $\Omega_M \sim \ell_c^2 a$  [130].

#### Diagramme de phases avec gravité

Chou *et al.* [51] ont étudié de la même façon l'impact de la gravité sur les morphologies observées et le diagramme de phases. La gravité n'est plus négligeable pour  $\text{Wo} \gg 1$ . Le système

soumis à la gravité montre trois régions : I) des *coquilles* asymétriques et déformées vers le bas, II) un domaine de coexistence entre ces *coquilles* déformées et des *perles* asymétriques et III) un régime de décrochement de la goutte sous l'effet de la gravité. Ce dernier a été étudié par Lorenceau *et al.* [130] qui ont mesuré le volume maximal  $\Omega_M$  que peut retenir une fibre horizontale et ont montré que  $R_M \approx 1,44a^{1/3}\ell_c^{2/3}$  avec  $\Omega_M = 4/3\pi R_M^3$ . La figure 3.7, adaptée de [130], montre un exemple d'une goutte ayant une morphologie de *perle* déformée par la gravité à mesure que son volume augmente.



**Figure 3.7 Effet de la gravité sur une goutte axisymétrique.** Gouttes d'huile silicone de différents volumes ( $0,01 \text{ mm}^3$  à  $0,52 \text{ mm}^3$ ). Les gouttes sont suspendues à une fibre de cuivre horizontale de rayon  $a = 12 \text{ }\mu\text{m}$ . Le mouillage est total. La figure est issue de [130].

Chou *et al.* ont également montré que le domaine où seule la *perle* peut être observée n'existe plus. Sous l'effet de la gravité, seul le domaine de métastabilité existe. Il est limité par un angle de contact critique qui dépend à la fois du volume de la goutte,  $\Omega$  et de la taille de la fibre  $a$ . En effet, en l'absence de gravité, il y a une seule longueur caractéristique, le rayon de la fibre  $a$ . Le diagramme de phases est une fonction de  $\Omega/a^3$  et de  $\theta$  uniquement. Quand la gravité n'est plus négligeable, une deuxième longueur caractéristique est à prendre en compte, la longueur capillaire  $\ell_c$ . Le diagramme de phases est alors une fonction de  $\Omega/a^3$ , de  $\theta$  et de  $\ell_c/a$ .

Enfin, Gupta *et al.* [96] ont utilisé une méthode perturbative pour formuler une solution analytique pour décrire des gouttes quasi-axisymétriques peu déformées par la gravité. Ils ont trouvé un très bon accord entre leurs prédictions et les formes des gouttes qu'ils ont observées à la fois expérimentalement et sur Surface Evolver.

### 3.1.3 Résumé de l'état de l'art

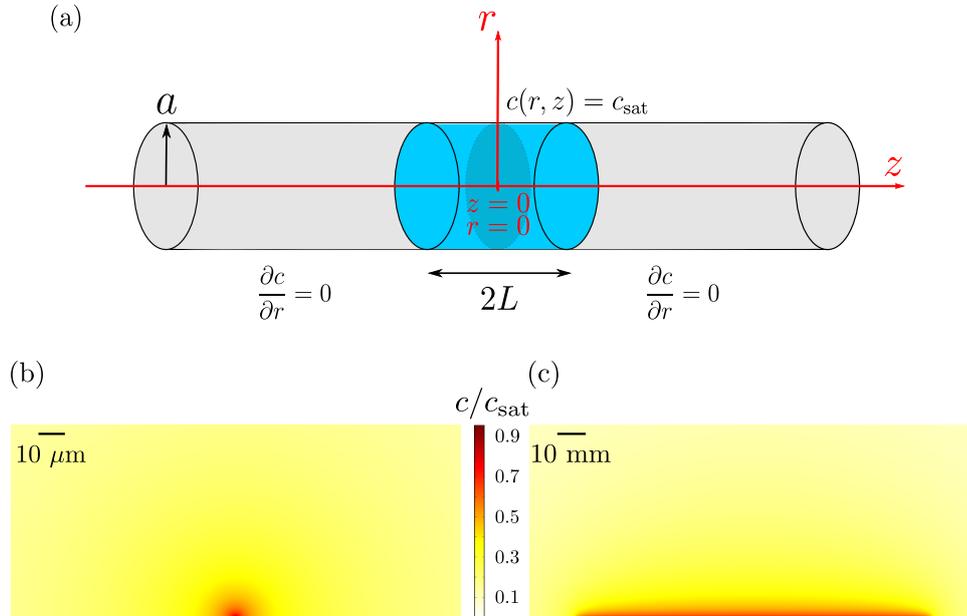
Dans cette première partie nous avons rappelé les résultats de la littérature concernant le mouillage d'une fibre. Une gaine de liquide enrobant une fibre est en principe instable et déstabilisée en un chapelet de gouttes par l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Les gouttes déposées sur une fibre peuvent adopter deux morphologies d'équilibre, une morphologie de *coquille* pour un liquide peu mouillant et une morphologie axisymétrique de *perle* dans le cas contraire. Du fait de la courbure du substrat, cette dernière peut exister même en mouillage total. La condition d'étalement n'est plus  $S \geq 0$  comme sur un substrat plan mais  $S \geq S_c > 0$ . La symétrie de la morphologie *perle* rend possible sa description analytique qui a été réalisée par Carroll [45]. La transition entre les deux morphologies d'équilibre et les domaines de stabilité de ces morphologies ont été étudiés en détails par plusieurs auteurs [51, 140, 141]. Ils ont mis en évidence que la morphologie axisymétrique n'est stable que si le profil de la goutte a un point d'inflexion et qu'il existe un large domaine de métastabilité où les deux formes peuvent être observées en fonction des conditions initiales du système. Enfin, la comparaison entre les effets gravitaires et capillaires se fait via un nombre de Bond modifié ou nombre de Worthington  $Wo$ . Pour  $Wo \gg 1$  les gouttes sont déformées vers le bas et peuvent même se décrocher de la fibre si elles sont trop grosses.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'évaporation adiabatique d'un liquide déposé sur une fibre afin de mettre en lumière l'effet de la courbure du substrat et de la géométrie du liquide sur le flux l'évaporation. Nous commençons par présenter dans la partie 3.2 les résultats numériques et analytiques obtenus au cours de cette thèse sur l'évaporation d'un manchon de liquide puis nous discuterons dans la partie 3.3 des résultats numériques obtenus pour une goutte axisymétrique sur une fibre.

## 3.2 Évaporation d'une gaine de liquide enrobant une fibre

### 3.2.1 Calculs numériques et analytiques du flux d'évaporation

Nous considérons un manchon de liquide de longueur  $2L$  et de rayon  $a$  comme représenté sur la figure 3.8(a), tel que le rayon du cylindre de liquide est le même que celui de la fibre. Un paramètre géométrique naturel est  $\lambda = L/a$ .



**Figure 3.8** Évaporation d'une gaine cylindrique de liquide. **a** Notations utilisées pour décrire un manchon de longueur  $2L$  sur une fibre de rayon  $a$ . La demie longueur mouillée sans dimension est définie par  $\lambda = L/a$ . Les conditions aux limites utilisées pour résoudre l'équation (3.13) ainsi que le système de coordonnées sont également représentés schématiquement. Champ de concentration de vapeur pour **b**  $\lambda = 5 \times 10^{-3}$  et **c**  $\lambda = 500$ , obtenu à partir de COMSOL pour des manchons de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ .

Nous supposons que l'évaporation du liquide est quasi-stationnaire et limitée par la diffusion (cf. 1.1.1). Ainsi, le champ de concentration  $c(r, z)$  dans la phase gazeuse est solution de l'équation de Laplace  $\Delta c = 0$ , qui s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0. \quad (3.13)$$

Dans cette géométrie, les conditions aux limites sont (a) l'atmosphère est saturée en vapeur au niveau de l'interface liquide/air,  $c(r = a, z) = c_{\text{sat}}$  pour  $|z| < L$ , (b) il n'y a pas de flux de matière au niveau de la surface libre de la fibre, *i.e.*  $\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=a} = 0$  pour  $|z| > L$ , et (c) la concentration en vapeur est constante loin du liquide,  $\lim_{r \rightarrow \infty} c = c_{\infty}$ .

### Résolution analytique de l'équation de Laplace

Julien Dervaux a résolu analytiquement l'équation (3.13) dans les limites des petits et grands rapports d'aspect  $\lambda$ . Nous résumons ici les grandes étapes du calcul. Le détail est fourni dans l'annexe B.

La difficulté associée à ce problème aux limites (*linear boundary-value problem (BVP)*) réside dans la discontinuité des conditions limites à la surface de la fibre ( $r = a$ ). Plus précisément, deux types différents de conditions aux limites, à savoir une condition aux limites de type Dirichlet et une condition aux limites de type Neumann sont appliqués sur des sous-domaines disjoints complémentaires de la surface cylindrique située en  $r = a$ . Cette difficulté empêche l'utilisation de l'analyse classique de Fourier-Hankel du problème et, à la place, le problème aux limites est réduit à un ensemble d'équations intégrales duales. D'après la théorie de Sneddon [196], ces équations intégrales couplées peuvent être réduites à une seule équation intégrale ayant une singularité logarithmique qui est résolue analytiquement dans les cas asymptotiques  $\lambda \ll 1$  et  $\lambda \gg 1$ . À partir du champ de concentration  $c(r, z)$  obtenu, nous pouvons calculer le flux local d'évaporation  $j(z)$  à partir de la loi de Fick,  $j(z) = -\mathcal{D} \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=a}$ , où  $\mathcal{D}$  est le coefficient de diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse.

Dans la limite  $\lambda \ll 1$ , nous obtenons analytiquement le flux local d'évaporation

$$j_{\text{small}}(z) = j_0^{\text{small}} \left( 1 - \frac{z^2}{L^2} \right)^{-1/2}, \quad (3.14)$$

où  $j_0^{\text{small}}$  est le flux local au centre du manchon *i.e.* en  $z = 0$  qui s'écrit

$$j_0^{\text{small}} = \frac{\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})}{L(1 - 2\gamma_e - \ln(\frac{\lambda}{4}))}, \quad (3.15)$$

avec  $\gamma_e \approx 0,577$ , la constante d'Euler.

Nous résolvons aussi analytiquement l'équation (3.13) pour des manchons infiniment longs,  $\lambda \rightarrow \infty$ . Dans ce cas, le système est invariant par translation le long de l'axe de la fibre de sorte que le flux local est uniforme. On peut écrire

$$j_0^{\text{large}} = \frac{\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})\pi}{2a(2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \frac{\pi}{2} \ln \lambda)}. \quad (3.16)$$

Nous généralisons ce résultat à des rapports d'aspect grands mais finis en considérant que le flux d'évaporation local reste essentiellement uniforme, sauf très proche des lignes de contact, si bien que  $j_{\text{large}}(z) \simeq j_0^{\text{large}}$ .

Le flux total d'évaporation est défini par  $Q_{\text{ev}} = \int j(z) dS$  où l'intégrale est calculée au niveau de l'interface liquide/air. Dans la limite des petits rapports d'aspect  $\lambda \ll 1$ , le flux total s'écrit

$$Q_{\text{small}} = \frac{2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})a\pi^2}{1 - 2\gamma_e - \ln(\frac{\lambda}{4})}. \quad (3.17)$$

Dans la limite des grands rapports d'aspect,  $\lambda \gg 1$ , nous négligeons la contribution de la divergence. En effet, cette divergence est localisée et contribue faiblement une fois intégrée au flux total [28]. Ainsi, le flux total d'évaporation s'écrit  $Q_{\text{large}} = j_0^{\text{large}} 4\pi aL$ , ce qui donne

$$Q_{\text{large}} = \frac{2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})\lambda a\pi^2}{2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \frac{\pi}{2} \ln \lambda}. \quad (3.18)$$

### Résolution numérique de l'équation de Laplace

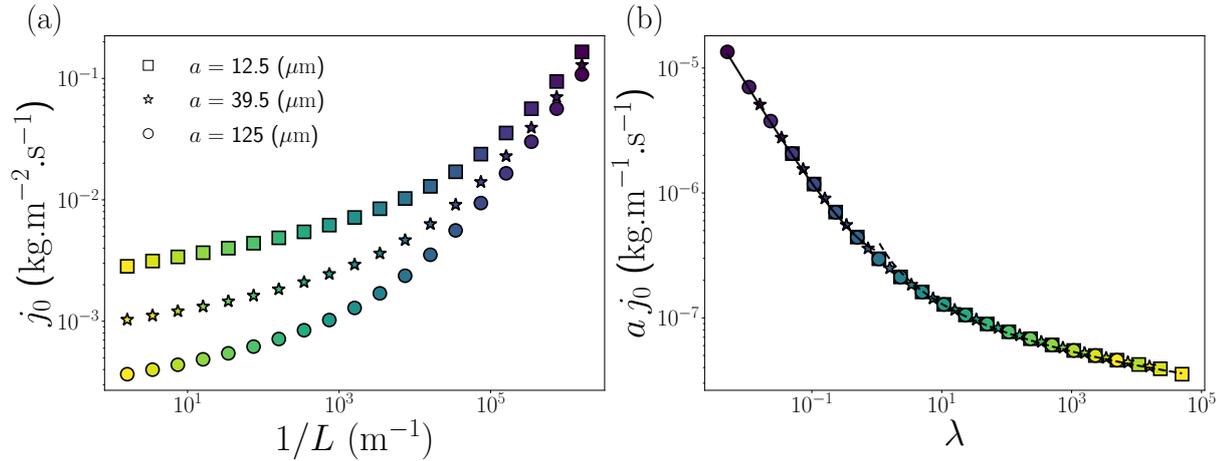
Nous proposons également de résoudre l'équation (3.13) en utilisant une méthode d'éléments finis mise en œuvre dans le logiciel COMSOL Multiphysics. Cette résolution a été faite par Christophe Poulard en utilisant le module « physique du transport d'espèces diluées » en géométrie axisymétrique 2D. Pour calculer avec précision  $j(z)$  tout en gardant un temps de calcul raisonnable, nous divisons l'atmosphère en trois domaines concentriques centrés sur le liquide (en  $z = 0$ ). La taille maximale des mailles dans ces domaines est choisie en fonction des variations de concentration : la zone proche des lignes de contact est maillée avec plus de raffinement pour capturer correctement la divergence du gradient de concentration à la ligne triple. À mesure que la distance à la fibre augmente, la taille maximale des mailles autorisée est augmentée. La taille de la boîte décrivant l'atmosphère est au moins cent fois plus grande que la plus grande des longueurs du système afin d'être considérée comme infinie par rapport au manchon et satisfaire la condition aux limites  $\lim_{r \rightarrow \infty} c = c_{\infty}$ . Avec cette approche, le temps de calcul est réduit à quelques heures pour les plus grands rapports d'aspect testés. Les calculs numériques sont effectués pour une concentration de vapeur saturante  $c_{\text{sat}} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ , une concentration de vapeur loin du liquide  $c_{\infty} = 0$  et un coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air  $\mathcal{D} = 2,36 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  [167]. Ces valeurs sont choisies pour être celles de l'eau s'évaporant dans l'air à 20 °C et à humidité relative nulle  $\mathcal{R}_H = c_{\infty}/c_{\text{sat}}$ . Le flux d'évaporation étant proportionnel à  $\mathcal{D} c_{\text{sat}} (1 - \mathcal{R}_H)$ , ces résultats peuvent être facilement généralisés pour toute valeur de  $\mathcal{R}_H$ ,  $\mathcal{D}$  et  $c_{\text{sat}}$ . Des manchons de différents rapports d'aspect sont générés en changeant indépendamment la longueur et le rayon. Nous nous intéressons essentiellement à des fibres d'une centaine de micromètres de rayon car elles correspondent aux systèmes que nous étudions expérimentalement dans toute la suite de cette thèse.

## 3.2.2 Discussion des résultats

### Flux local d'évaporation au centre du manchon $j_0$

Les résultats numériques obtenus pour le flux au centre du liquide  $j(z = 0) = j_0$  sont représentés sur la figure 3.9a en fonction de l'inverse de la longueur du manchon et pour trois rayons de fibre différents. La géométrie cylindrique ne se réduit pas à une seule échelle de longueur. Les équations (3.15) et (3.16) indiquent que le flux dépend des deux dimensions du cylindre pour tous les rapports d'aspects testés. Ce résultat est également obtenu numériquement comme le montre la Figure 3.9a. Ce comportement est très différent de ce qui est observé pour les gouttes sphériques ou sessiles pour lesquelles il n'y a qu'une seule longueur caractéristique et donc le flux s'écrit en loi d'échelle  $j_0 \sim 1/R$ .

D'après les équations (3.15) et (3.16) on peut rassembler les résultats de la figure 3.9a sur une courbe maîtresse en traçant  $a j_0$  en fonction de  $\lambda$ . C'est bien ce qui est observé sur la figure 3.9b. Nous trouvons également un excellent accord entre les résultats numériques à petit (resp. grand) rapport d'aspect et l'équation (3.15) (resp. (3.16)) représentée par la ligne en trait plein (resp. pointillée) sur la figure 3.9b. Les prédictions analytiques ne sont valables qu'asymptotiquement



**Figure 3.9 Flux local d'évaporation au centre du manchon.** **a**  $j_0$  est tracé en fonction de  $1/L$  pour les trois rayons de manchons mentionnés dans la légende. **b**  $aj_0$  en fonction de la longueur sans dimension du manchon  $\lambda = L/a$  obtenue à partir des simulations numériques pour différentes longueurs de manchons  $L$  et trois rayons différents  $a$  (voir légende). La ligne en trait plein noir correspond à l'équation (3.15) et la ligne en pointillés noirs correspond à l'équation (3.16), toutes deux multipliées par  $a$ .

pour  $\lambda \ll 1$  et  $\lambda \rightarrow \infty$  mais donnent une très bonne description de  $j_0$  même pour  $\lambda \simeq 1$ .

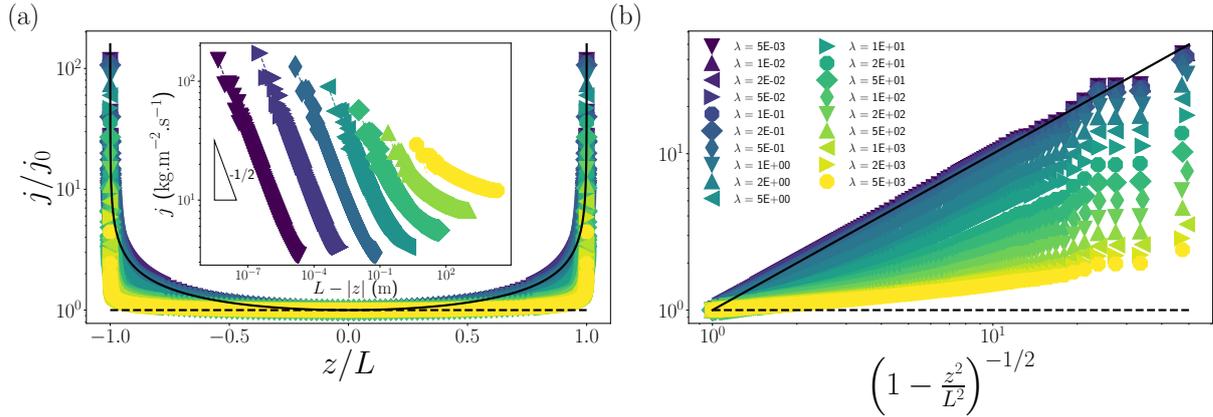
### Variation du flux local d'évaporation le long de l'interface liquide/air

Intéressons-nous à présent à la variation de  $j$  en fonction de la position le long de l'interface liquide/air.

Pour les petits rapports d'aspects, l'équation (3.14) indique que le flux local diverge au niveau des bords du manchon. Ce comportement est confirmé par les simulations numériques dont les résultats pour le flux local adimensionné  $j/j_0$  sont représentés sur la figure 3.10a en représentation linéaire et sur figure 3.10b en représentation logarithmique. Les points de la figure 3.10 ont été obtenus pour des longueurs  $L$  variables et un rayon de fibre constant  $a = 125 \mu\text{m}$ .

La prédiction analytique de l'équation (3.14) pour les petits rapports d'aspect est tracée en ligne noire continue et est en très bon accord avec les résultats obtenus numériquement dans la limite  $\lambda \ll 1$ . Cette équation décrivant la divergence de  $j/j_0$  par une loi de puissance avec un exposant  $-1/2$  est également obtenue pour les gouttes sessiles dans la limite  $\theta \rightarrow 0$  (cf. Chap. 1, Eq. (1.68b)).

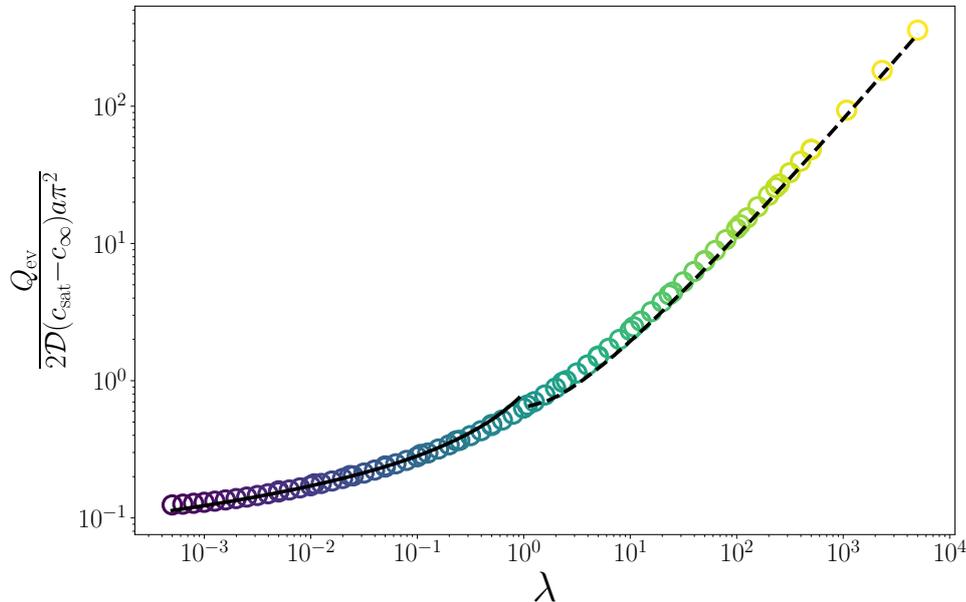
Pour  $\lambda > 1$ , la figure 3.10 montre que l'augmentation de  $\lambda$  conduit à une localisation très forte de la divergence au niveau de la ligne de contact. Pour les plus grands rapports d'aspect testés, le flux par unité de surface est presque constant le long du manchon, sauf près de la ligne de contact. Cependant, comme le montre l'encart de la figure 3.10a, nous retrouvons toujours près de la ligne de contact la divergence classique en puissance  $-1/2$ , même pour  $\lambda \gg 1$ . En effet, mathématiquement, cette loi en puissance  $-1/2$  est la seule solution de l'équation (3.13) pour décrire la divergence du flux local au niveau de la ligne de contact. Pour  $\lambda = 5 \times 10^3$ , les incertitudes numériques nous empêchent de conclure sur l'expression de la divergence, mais nous nous attendons à ce que la loi classique en racine carrée soit toujours valable.



**Figure 3.10 Flux local d'évaporation du manchon.** Flux local adimensionné par le flux au centre du manchon  $j/j_0$  en fonction de **a**  $z/L$  et **b**  $(1 - z^2/L^2)^{-1/2}$ . Les points représentent les résultats des simulations numériques pour  $a = 125 \mu\text{m}$  et différentes longueurs de manchons  $L$  dont la variation est représentée par le gradient de couleur. La ligne en trait plein noir correspond à l'équation (3.14) adimensionnée par l'équation (3.15). La ligne pointillée noire correspond à  $j = j_0$  comme prévu pour un manchon infiniment long (Eq. (3.16)). En insert de **a**, le flux local  $j$  est tracé en fonction de la distance à la ligne triple. Les courbes sont arbitrairement décalées pour plus de clarté.

### Flux total d'évaporation $Q_{ev}$

Les résultats numériques obtenus pour le flux total d'évaporation sont représentés sur la figure 3.11 en fonction du rapport d'aspect du manchon. Le flux total  $Q_{ev}$  est divisé par  $2D(c_{sat} - c_\infty)a\pi^2$



**Figure 3.11 Flux total d'évaporation du manchon.**  $Q_{ev}$  adimensionné par  $(2D(c_{sat} - c_\infty)a\pi^2)$  en fonction de la longueur sans dimension du manchon  $\lambda = L/a$ . Les points sont les résultats des simulations numériques pour  $a = 125 \mu\text{m}$ . La ligne continue noire correspond à l'équation (3.17) et la ligne pointillée noire à l'équation (3.18).

$c_\infty)a\pi^2$  (cf. Eq. (3.17)) pour pouvoir obtenir une courbe maîtresse et comparer les résultats obtenus pour les petits et les grands rapports d'aspect. Les équations (3.17) et (3.18) sont tracées respectivement en trait plein et pointillé. Nous observons un excellent accord entre les résultats numériques et le modèle analytique. Le bon accord entre les résultats numériques et la courbe théorique (Eq. (3.18)) à grand rapport d'aspect démontre le faible effet de la contribution de la singularité en bord de goutte sur le flux total. Ceci est dû à la localisation de la divergence lorsque  $\lambda$  augmente. Autrement dit, même si nous négligeons l'effet de la ligne de contact en écrivant que  $Q_{\text{large}} = 4\pi aL j_0^{\text{large}}$  nous sommes capables de prédire avec une bonne précision le flux d'évaporation total. Puisque la divergence du flux local est extrêmement localisée en bord de goutte, son effet sur le flux d'évaporation total est négligeable.

Plus généralement, cette question concerne l'effet de la divergence du flux local sur le flux total intégré. Nous voulons connaître le facteur de correction apporté par l'intégration de la partie divergente du flux local sur le flux d'évaporation global. Pour cela, nous pouvons comparer les résultats que nous obtenons pour  $Q_{\text{ev}}$  calculé (i) en tenant compte de la divergence de  $j$  ou (ii) en considérant que le flux local est homogène le long de l'interface *i.e.*  $j = j_0$ . Par exemple, pour une goutte sessile totalement mouillante on a (Eqs. (1.68a) et (1.68b))

$$j(r) = \frac{2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_\infty)}{\pi R_c} \times \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{r^2}{R_c^2}}}.$$

En intégrant  $j(r)$  sur la surface de l'interface, on obtient (Eq. (1.73)),  $Q_{\text{ev}} = 4\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_\infty)R_c$ , ce qui est deux fois plus élevé que le flux d'évaporation total « homogène », obtenu pour  $j = j_0 = 2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_\infty)/(\pi R_c)$ ,  $Q_{\text{ev}} = 2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_\infty)R_c$ .

Nous pouvons faire le même calcul pour les manchons à faible rapport d'aspect et montrer que le facteur correctif prenant en compte la divergence du flux local est de  $\pi/2 \approx 1,6$ . Pour ces systèmes, où la divergence est établie sur tout le profil de la goutte, l'intégration de la divergence sur la surface totale de l'interface conduit à un facteur correctif d'environ 2 sur le flux d'évaporation total.

Cependant, lorsque  $\lambda$  augmente, la divergence se localise de plus en plus près de la ligne de contact, de sorte que la correction est intégrée sur une surface de plus en plus petite. Ceci explique que pour un grand rapport d'aspect, il est possible de négliger la singularité à la ligne triple pour calculer le flux total d'évaporation. C'est également la raison pour laquelle les résultats numériques sont légèrement sous-estimés par la prédiction théorique de l'équation (3.18) pour  $\lambda \approx 1$  et pourquoi l'accord entre l'équation (3.18) et les résultats numériques pour les manchons à  $\lambda > 1$  s'améliore lorsque  $\lambda$  augmente (voir Fig. 3.11).

Pour finir, le modèle décrit ici est valable asymptotiquement pour  $\lambda \ll 1$  et  $\lambda \rightarrow \infty$  mais fournit néanmoins une excellente description quantitative du flux d'évaporation d'une gaine cylindrique de liquide, que ce soit pour le flux local au centre du liquide  $j_0$  (Fig. 3.10a) ou pour le flux d'évaporation total  $Q_{\text{ev}}$  (Fig. 3.11) pour  $\lambda \sim 1$ .

Pour terminer, ajoutons simplement qu'une comparaison quantitative entre le flux d'évaporation  $j_0$  ou  $Q_{\text{ev}}$  d'une goutte sessile ou sphérique et celui d'un manchon est artificielle car il faudrait choisir arbitrairement l'une des deux dimensions du manchon.

### 3.3 Évaporation d'une goutte axisymétrique sur une fibre

### 3.3.1 Calculs numériques du flux d'évaporation

Comme nous l'avons vu dans la section 3.1, en raison de la courbure du substrat, une goutte de liquide parfaitement mouillant déposée sur une fibre n'adopte pas nécessairement une morphologie de manchon. Une goutte macroscopique axisymétrique peut exister même pour un angle de contact nul [45, 46, 51, 139–142]. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évaporation de ces gouttes axisymétriques. Nous ne nous intéressons pas aux gouttes ayant une morphologie de *coquille* pour lesquels nous nous attendons à des résultats similaires à ceux obtenus pour une goutte sessile sur un substrat courbe étudiés par Shen *et al.* [193] et décrits dans le chapitre 1.

Pour étudier l'évaporation des gouttes en forme de *perle*, nous faisons varier indépendamment le volume de la goutte  $\Omega$  et l'angle de contact  $\theta$  à rayon de fibre constant  $a = 125 \mu\text{m}$ . Nous choisissons ce rayon car c'est le rayon des fibres avec lesquelles nous avons réalisé la majorité des expériences de cette thèse, présentées dans les chapitres suivants. Contrairement à la goutte sessile pour laquelle le système est complètement défini par le choix de seulement deux paramètres,  $\Omega$  et  $\theta$ , le profil d'équilibre d'une goutte sur une fibre dépend de  $\Omega$ ,  $\theta$  et  $a$ . Une fois que deux paramètres sans dimension, disons  $\theta$  et  $\tilde{\Omega} = \Omega/a^3$  sont fixés, le liquide adopte sa forme d'équilibre, comme représenté schématiquement sur la figure 3.4. Ceci signifie que, même si dans cette étude  $a$  est constant, les résultats discutés dans cette section peuvent être étendus facilement à d'autres rayons de fibres pour des gammes de  $\tilde{\Omega}$  similaires. Strictement, ceci n'est valable que si la gravité est négligeable par rapport aux forces capillaires. Cependant nous verrons dans la suite, notamment dans le chapitre 4, que ces résultats peuvent également s'appliquer à des gouttes en forme de *perle* même lorsqu'elles sont légèrement déformées par la gravité.

Nous définissons deux paramètres sans dimension, la longueur sans dimension  $\lambda = L/a$  et le rapport d'aspect de la goutte  $\mathcal{H} = h_0/L$ . Les notations utilisées sont rappelées sur la figure 3.12a. Comme souligné précédemment, la morphologie *perle* existe pour un espace des paramètres  $(\lambda, \mathcal{H})$  limité, ce qui restreint la gamme étudiée.

En raison de la complexité de la forme de la goutte, la résolution de l'équation de Laplace (3.13) est uniquement réalisée numériquement en utilisant les deux étapes décrites ci-dessous.

#### Profils d'équilibre des gouttes

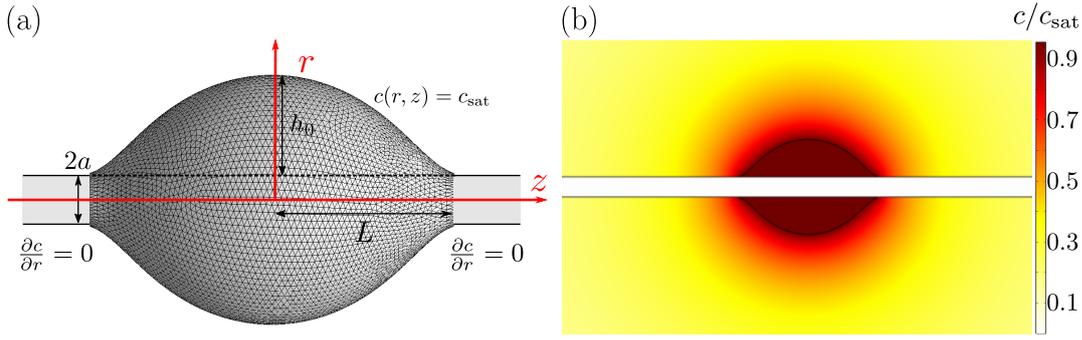
Premièrement, nous avons utilisé Surface Evolver [33] pour obtenir la surface d'équilibre maillée d'une goutte sur une fibre. Nous faisons varier le volume de la goutte  $\Omega$  et l'angle de contact du liquide  $\theta$ . Une illustration d'un profil de goutte obtenu est présentée sur la figure 3.12a.

La convergence du processus de minimisation est attestée en vérifiant que les dimensions,  $h_0$  et  $L$ , de la goutte obtenue sur Surface Evolver (Fig. 3.12a) correspondent bien à ce qui est prévu par l'équation (3.7) établie par Carroll [45].

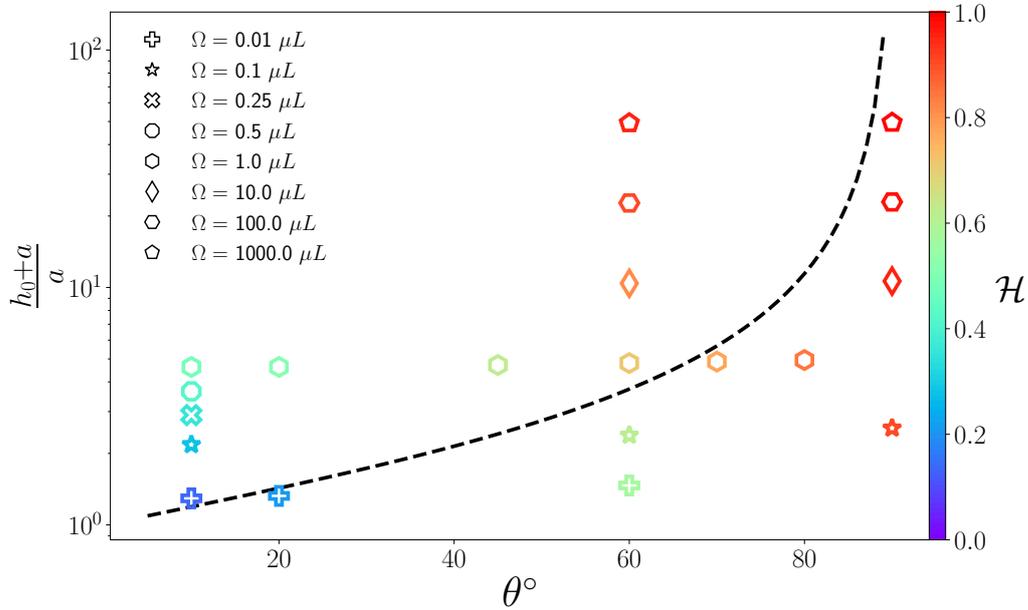
Pour automatiser le traitement des données, les dimensions des gouttes discutées dans la suite sont calculées sur Python à partir du volume et de l'angle de contact simulés et des équations de Carroll (Eqs. (3.6a), (3.6b) – (3.9)).

#### Remarque sur la stabilité des gouttes

L'existence d'un point d'inflexion dans le profil des gouttes axisymétriques étant un critère de stabilité de la morphologie *perle* nous avons représenté sur la figure 3.13 la hauteur à l'apex adimensionnée des gouttes obtenues sur Surface Evolver en fonction de l'angle de contact. La forme des marqueurs correspond au volume de la goutte qui varie de  $1 \times 10^{-2}$  à  $1 \times 10^3 \mu\text{L}$ . Nous représentons également en noir sur la figure 3.13 l'équation (3.10) donnée par McHale *et al.* [139] qui détermine la hauteur minimum à partir de laquelle le point d'inflexion existe dans le profil.



**Figure 3.12** Profil d'équilibre d'une goutte sur une fibre et champ de concentration associé. Goutte de volume  $\Omega = 1 \mu\text{L}$  déposée sur une fibre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ . L'angle de contact est  $\theta = 10^\circ$  **a** Profil obtenu sur Surface Evolver et notations utilisées pour décrire le système. **b** Champ de concentration en vapeur dans l'air obtenu sur COMSOL pour le profil de goutte donné en **a**.



**Figure 3.13** Existence du point d'inflexion dans le profil des gouttes obtenues sur Surface Evolver.  $\tilde{h}_0 + 1$  en fonction de  $\theta$  pour tous les profils de gouttes Surface Evolver étudiés dans la section 3.3. Le volume des gouttes varie entre  $1 \times 10^{-2}$  à  $1 \times 10^3 \mu\text{L}$  (cf. légende) et la couleur des points donne la valeur du rapport d'aspect  $\mathcal{H}$ . Le rayon de la fibre est constant,  $a = 125 \mu\text{m}$ . La hauteur de liquide  $\tilde{h}_0$  est obtenue à partir de l'équation (3.9) pour chaque couple  $(\theta, \tilde{\Omega})$  considéré. La courbe noire pointillée représente la hauteur minimum de liquide nécessaire à l'existence d'un point d'inflexion dans le profil de la goutte (Eq. (3.10)).

Nous constatons que pour les plus petits volumes testés et/ou les plus grands angles de contact, les profils des gouttes obtenus numériquement n'ont pas de point d'inflexion. D'après le diagramme de Chou *et al.* [51] ces gouttes ne sont pas stables en morphologie *perle* et devrait adopter la morphologie *coquille*. En revanche leurs profils sont bien décrits par les équations de Carroll [45] comme mentionné ci-dessus. Sur Surface Evolver nous avons minimisé l'énergie de surface de la goutte mais nous ne l'avons pas soumise à des perturbations ce qui peut expliquer

que nous obtenions ces morphologies même si elles sont instables. Cela étant dit, nous étudions tout de même ces profils dans la suite car nous sommes intéressés par le cas limite de l'évaporation d'une sphère percée par une fibre pour comprendre l'effet de la fibre indépendamment de la forme particulière de la morphologie *perle*.

#### Résolution numérique de l'équation de Laplace

La deuxième étape pour résoudre numériquement l'équation (3.13) consiste à calculer le champ de concentration de vapeur avec COMSOL Multiphysics. Nous nous y prenons de manière similaire à ce qui a été fait pour les manchons sauf que les simulations sont ici réalisées en 3D. Cette étape a été réalisée par Christophe Poulard. Initialement, nous pensions pouvoir utiliser directement les surfaces maillées de Surface Evolver dans COMSOL mais cela causait des problèmes de compatibilité du maillage au niveau du raccord entre le bord de la goutte et la fibre.

Nous avons donc choisi d'importer les profils obtenus sur Surface Evolver dans COMSOL puis de les convertir en 2D pour ne garder que la surface de la goutte. Une goutte 3D est ensuite reconstruite à partir de cette surface pour assurer la compatibilité avec les autres éléments de la géométrie et pour mailler correctement le contact entre la goutte et la fibre. Les valeurs des constantes ainsi que les conditions aux limites sont les mêmes que pour le manchon, la concentration en vapeur dans l'air est égale à la concentration de vapeur saturante près de l'interface et est constante loin de la goutte, *i.e.*  $c(r = h + a, |z| < L) = c_{\text{sat}}$ ,  $\lim_{r \rightarrow \infty} c = c_{\infty}$ . Les conditions initiales sont  $c = c_{\infty}$  pour la concentration dans l'atmosphère et  $c = c_{\text{sat}}$  à l'intérieur de la goutte. Il n'y a pas de flux de vapeur au niveau de la surface de la fibre en contact avec l'air :  $\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=a} = 0$  pour  $|z| > L$  (Fig. 3.12a). Comme pour le cas du manchon, la dimension de la boîte décrivant l'atmosphère est choisie de manière à être au moins cent fois supérieure à la plus grande longueur du système afin de garantir  $c = c_{\infty}$  loin de la goutte.

### 3.3.2 Résultats – Effet de l'angle de contact et des dimensions de la goutte sur le flux local d'évaporation

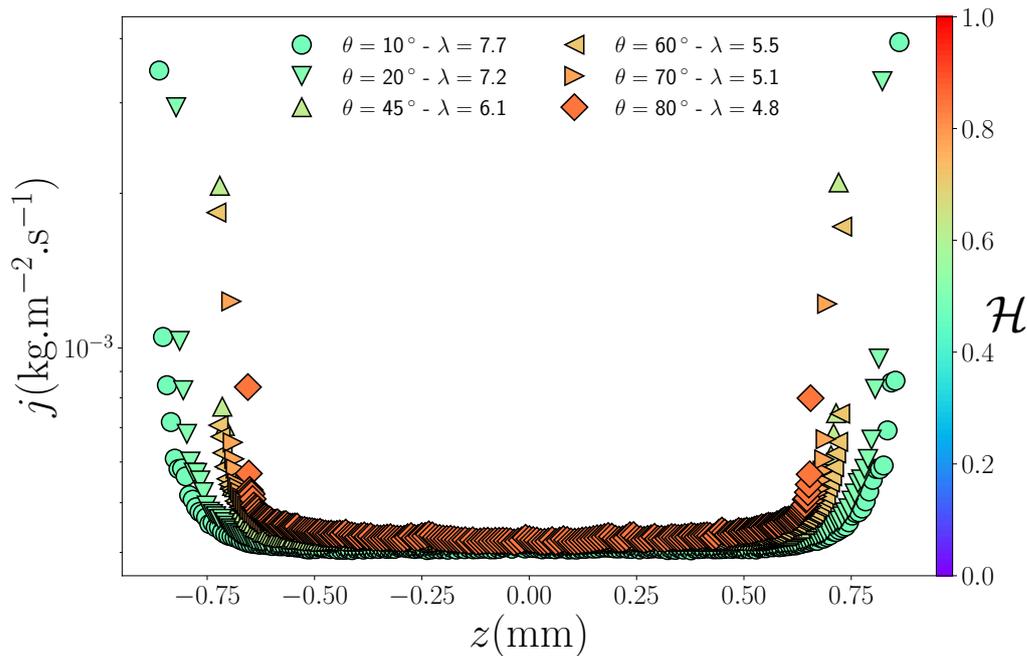
#### Effet de l'angle de contact sur le flux local d'évaporation $j$

Premièrement, nous analysons l'effet de l'angle de contact sur le flux local d'évaporation d'une goutte axisymétrique placée sur une fibre. Nous nous intéressons ici aux résultats obtenus sur COMSOL pour une goutte de 1  $\mu\text{L}$  déposée sur une fibre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$  ce qui correspond à  $\tilde{\Omega} = 512$ . La figure 3.14 montre l'évolution du flux surfacique  $j$  en fonction de la position le long de l'interface liquide/air  $z$ .

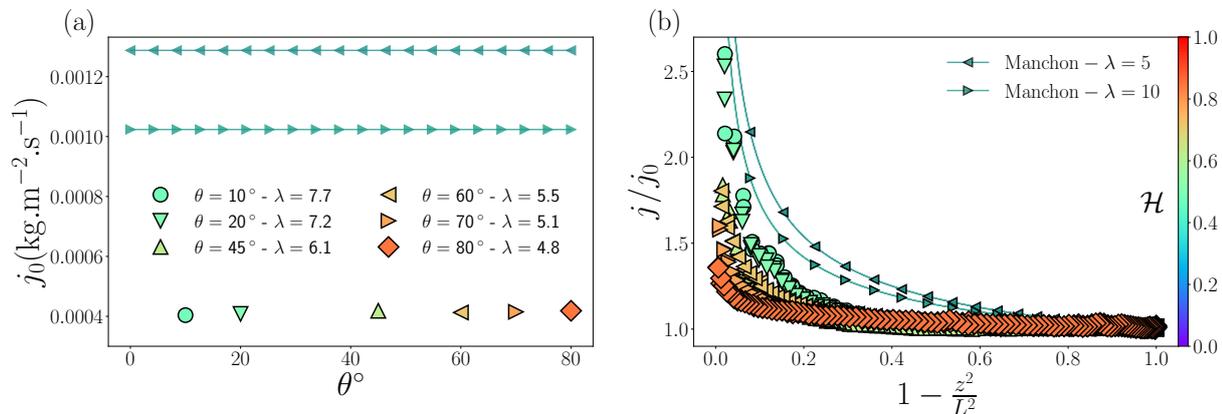
Nous observons sur cette figure que la variation de  $\theta$  a peu d'impact sur le flux surfacique au centre de la goutte  $j_0$ , sur la variation de  $j$  avec  $z$  et sur la longueur mouillée  $L$ .

Pour comprendre ces résultats plus en détails, nous traçons sur la figure 3.15a l'évolution du flux local au centre de la goutte  $j_0$  en fonction de l'angle de contact et sur la figure 3.15b nous représentons l'évolution du flux local  $j$  adimensionné par le flux au centre de la goutte  $j_0$  en fonction de la position le long de l'interface  $z$ . La couleur des points donne la valeur du rapport d'aspect  $\mathcal{H}$ . Ces systèmes ont des rapports d'aspect  $\mathcal{H} \simeq 1$  et des longueurs sans dimensions  $\lambda \in [5; 10]$ .

La figure 3.15 montre que la variation de l'angle de contact a très peu d'effet sur le flux local d'évaporation que ce soit sur la valeur au centre de la goutte ou sur l'évolution le long de l'interface. En ce qui concerne  $j(z)$  nous constatons sur la figure 3.15b que l'effet de la variation de l'angle de contact sur le flux local n'est significatif qu'à proximité immédiate de la



**Figure 3.14 Flux d'évaporation  $j(z)$  local d'une goutte sur une fibre.** Les points représentent les résultats obtenus sur COMSOL pour une goutte de volume  $\Omega = 1 \mu\text{L}$  et un angle de contact variant entre 10 et  $80^\circ$ . Le rayon de la fibre est  $a = 125 \mu\text{m}$ .

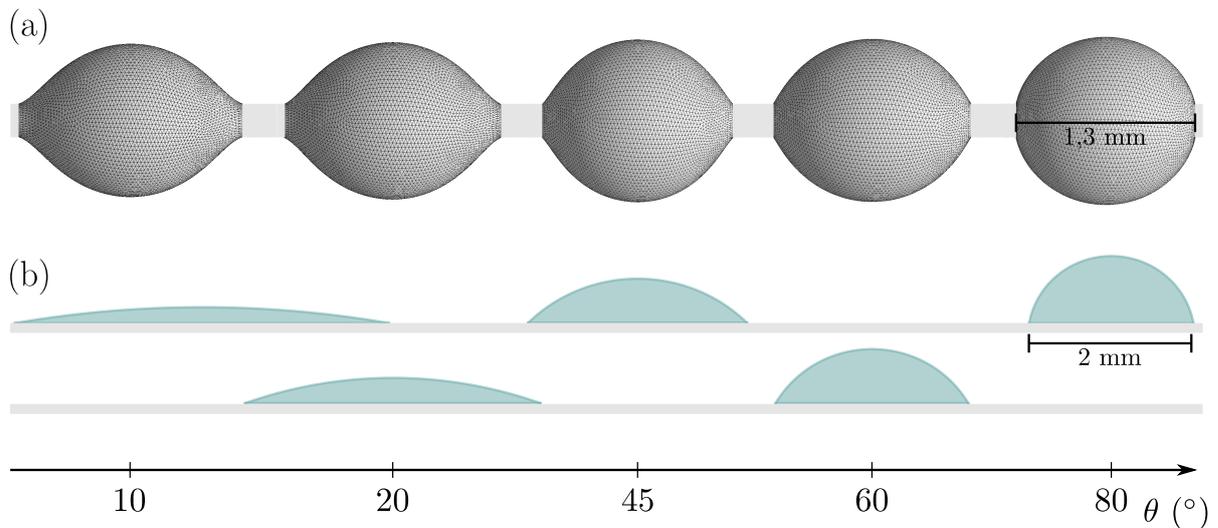


**Figure 3.15 Effet de l'angle de contact sur le flux local d'évaporation d'une goutte axisymétrique sur une fibre.** a Flux local au centre de la goutte  $j_0$  en fonction de l'angle de contact  $\theta$ . b Flux local adimensionné  $j/j_0$  en fonction de la position le long de l'interface liquide/air  $1 - z^2/L^2$ . Les points représentent les résultats des simulations numériques obtenus pour des gouttes de  $1 \mu\text{L}$  sur des fibres de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$  et d'angle de contact variable. Le dégradé de couleur renseigne sur la valeur du rapport d'aspect des gouttes  $\mathcal{H}$ . La valeur de la longueur mouillée sans dimension  $\lambda$  des gouttes est également donnée dans la légende. De plus, les résultats obtenus pour des manchons de même longueur mouillée  $\lambda$  sont ajoutés sur la figure pour comparaison.

ligne de contact. Enfin, la figure 3.15b montre que la divergence du flux local d'évaporation est extrêmement localisée en bords de goutte.

Nous attribuons le faible effet de la variation de l'angle de contact sur le flux d'évaporation à

la courbure du substrat et plus particulièrement à la morphologie particulière adoptée par une goutte de liquide mouillant déposée sur une fibre. En effet, du fait de la courbure du substrat, l'existence d'une goutte macroscopique ( $\mathcal{H} \sim 1$ ) est permise même pour de petits angles de contact et la diminution de l'angle de contact a peu d'effet sur la morphologie de la goutte. C'est ce qui est observé sur la figure 3.15 par la faible variation de la couleur des points mais surtout sur la figure 3.16a qui montre la variation du profil des gouttes en fonction de  $\theta$  à volume constant,  $\Omega = 1 \mu\text{L}$ . Cette figure souligne que la forme et le rapport d'aspect des gouttes change très peu quand  $\theta$  passe de 80 à 10°. C'est très différent du cas d'une goutte sessile, représenté sur la figure 3.16b, dont la morphologie passe d'une demi-sphère à  $\theta = 80^\circ$  ( $\mathcal{H} \sim 1$ ) à un disque de liquide étalé et de hauteur nulle quand  $\theta$  tend vers 0 ( $\mathcal{H} \sim 0$ ).



**Figure 3.16** Variation de la morphologie d'une goutte posée en fonction de l'angle de contact. **a** Profils obtenus sur Surface Evolver pour une goutte de  $1 \mu\text{L}$  déposée sur une fibre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$  et d'angle de contact variable. **b** Profils obtenus à partir de l'équation (1.62) pour une goutte de  $1 \mu\text{L}$  et d'angle de contact variable déposée sur un substrat plan. Pour les deux géométries, de gauche à droite :  $\theta = 10, 20, 45, 60$  et  $80^\circ$ .

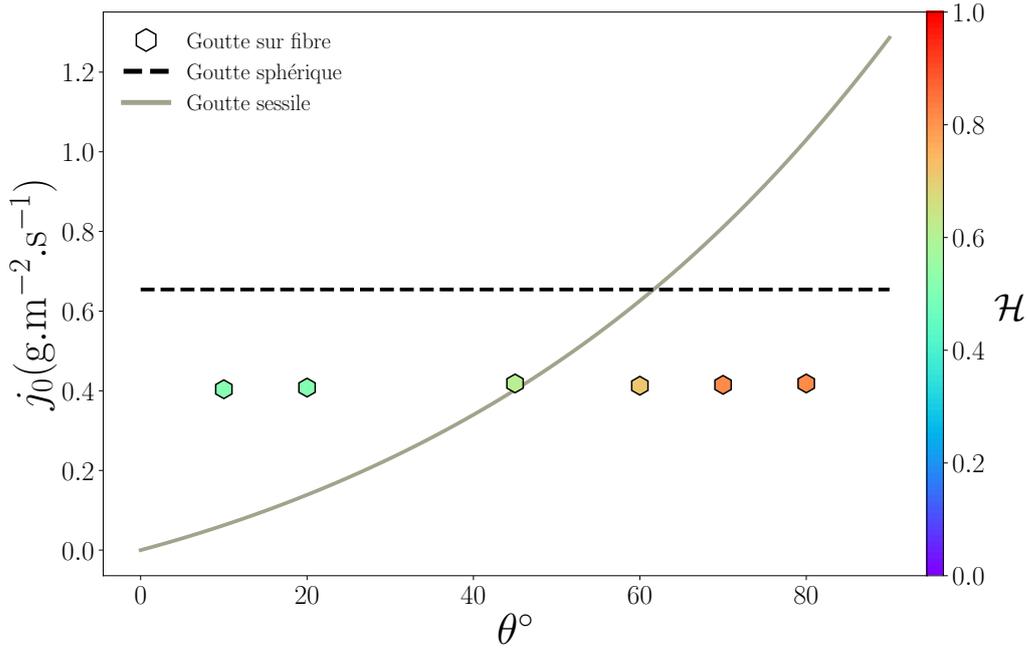
La comparaison entre les gouttes et les manchons met en évidence l'effet de la courbure de l'interface liquide/air. Pour comprendre son impact sur l'évaporation, nous comparons sur la figure 3.15 les résultats obtenus pour des gouttes en forme de *perle* pour lesquelles  $\lambda \in [5; 10]$  avec ceux des manchons dans la même gamme de  $\lambda$ . La courbure longitudinale de la surface est estimée par  $\mathcal{H}$ , avec  $\mathcal{H} = 1$  correspondant à une goutte sphérique alors que  $\mathcal{H} = 0$  correspond à un manchon. Nous constatons premièrement, sur la figure 3.15a, qu'une goutte axisymétrique sur une fibre ne s'évapore pas de la même façon qu'une gaine de liquide enrobant un fil. Plus précisément, la courbure de la surface de la goutte est responsable de la diminution, d'un facteur 3 environ, du flux local au centre du liquide  $j_0$ . Deuxièmement, la courbure de la surface de la goutte est responsable d'une localisation encore plus forte de la divergence du flux surfacique au niveau de la ligne triple (cf. Fig. 3.15b). Cette observation est d'autant plus remarquable que les manchons représentés sur la figure 3.15 ont un rapport d'aspect  $\lambda > 1$ , ce qui signifie que la divergence du flux surfacique  $j$  est déjà très localisée en bord de goutte comme décrit dans la section précédente 3.2.

### Comparaison avec les gouttes sphériques et sessiles

De la même façon on peut comparer une goutte sur une fibre aux autres géométries décrites dans le chapitre 1, les gouttes sphériques et les gouttes sessiles.

#### Flux local au centre des gouttes

Le flux local d'évaporation au centre des gouttes est représenté sur la figure 3.17 en fonction de  $\theta$  pour les trois géométries à volume constant  $\Omega = 1 \mu\text{L}$ . Les points représentent les résultats obtenus sur COMSOL pour une goutte axisymétrique placée sur une fibre de  $125 \mu\text{m}$  de rayon.



**Figure 3.17 Flux local d'évaporation au centre d'une goutte dans différentes géométries à volume constant.**  $j_0$  en fonction de  $\theta$  pour une goutte axisymétrique sur une fibre ( $a = 125 \mu\text{m}$ ), pour une goutte sphérique (Eq. (3.19)) et pour une goutte sessile (Eq. (3.20)). La comparaison est réalisée à  $\Omega = 1 \mu\text{L}$ .

Le flux local d'évaporation d'une sphère qui s'écrit :

$$j_{\text{sphere}} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\mathcal{D} (c_{\text{sat}} - c_{\infty})}{\Omega^{1/3}} \quad (3.19)$$

est tracée en pointillés noirs sur la figure 3.17. La courbe grise représente l'évolution du flux local au centre d'une goutte sessile en fonction de  $\theta$  (Eq. (1.70)) :

$$j_0^{\text{sessile}} = \left(\frac{\pi}{6}\right) \frac{\mathcal{D} (c_{\text{sat}} - c_{\infty})}{\Omega^{1/3}} g(\theta), \quad (3.20)$$

où l'expression approchée de  $g(\theta)$  est donnée pour  $\theta \leq \pi/2$  par Hu et Larson [103],  $g(\theta) = (0,27\theta^2 + 1,3) (0,64 - 0,22(\theta - \pi/4)^2) [\tan(\theta/2) (3 + \tan^2(\theta/2))]^{1/3}$

Sur les figures 3.16b et 3.17 nous constatons que la variation de l'angle de contact conduit à des modifications très importantes de la forme d'une goutte sessile et donc du flux local d'évaporation au centre du liquide  $j_0$ . Sur un substrat plan la diminution de l'angle de contact à volume constant conduit à l'étalement du liquide et donc à l'augmentation de la longueur mouillée  $R_c$  (cf. Fig. 1.6)

et ainsi à la diminution de  $j_0$  (Eq. (1.70)). C'est une différence majeure qui a déjà été soulignée entre les deux géométries et qui est due à l'effet de la courbure du substrat sur le mouillage. Ici, la comparaison est effectuée à volume constant (Eq. (3.20)) ce qui introduit une singularité artificielle pour une goutte sessile à  $\theta = 0$  dont la morphologie est un disque de liquide 2D de volume non défini.

Enfin, la comparaison entre une goutte axisymétrique sur une fibre et une goutte sphérique de même volume montre que le flux d'évaporation local au centre d'une goutte sur fibre est environ 1,5 fois plus petit que celui d'une goutte sphérique (Fig. 3.17). Cette observation est valable même pour  $\theta \simeq 90^\circ$  qui correspond à une sphère percée par une fibre et représente donc la signature de l'effet de la fibre sur le flux local d'évaporation.

#### Effet de la géométrie du substrat et de l'angle de contact sur la forme de $j(z)$

Pour aller un peu plus loin dans la comparaison, on peut s'intéresser à l'effet de la géométrie du substrat sur la variation de  $j$  avec la position et notamment sur la forme de la divergence du flux local. On compare, sur la figure 3.18, le flux local adimensionné  $j/j_0$  en fonction de la position le long de l'interface liquide/air notée  $x$ ,  $x = r$  ou  $x = z$  selon la géométrie considérée. De la même façon, on définit  $\mathcal{L}$  pour faire référence à la longueur mouillée  $R_c$  ou  $L$  (cf. Fig. 1.6 et Fig. 3.4). La figure 3.18 fournit une représentation en échelle semi-logarithmique (Fig. 3.18a) et logarithmique (Fig. 3.18b) du flux local adimensionné en fonction de la position. Le flux local d'une goutte sessile est décrit par l'équation (1.69) qui est rappelée ici :

$$\frac{j_{\text{sessile}}(r)}{j_0^{\text{sessile}}} = \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{\frac{\pi-2\theta}{2\pi-2\theta}}. \quad (3.21)$$

Cette équation est tracée en nuances de gris sur la figure 3.18. Les résultats numériques obtenus pour une goutte de 1  $\mu\text{L}$  sur une fibre sont représentés par les points colorés. Le cas d'un flux uniforme le long de l'interface  $j(z) = j_0$  est également ajouté sur la figure 3.18 (ligne noire pointillée). Ce cas correspond à une goutte sphérique ou à une goutte sessile à  $\theta = 90^\circ$ .

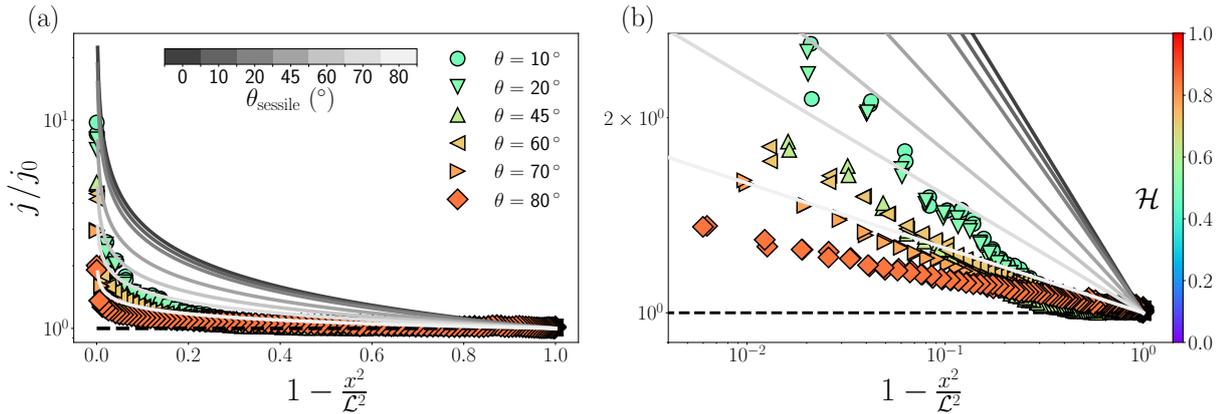
Nous constatons une nouvelle fois la différence d'effet qu'a la variation de l'angle de contact sur la forme du flux local. Pour une goutte posée sur un substrat plan la divergence du flux local d'évaporation envahit peu à peu tout le profil lorsque  $\theta$  diminue. Ce comportement n'est pas observé pour une goutte sur une fibre où la divergence est extrêmement localisée en bord de goutte.

La figure 3.18 rappelle que le flux local d'évaporation d'une goutte sessile est décrit par une loi de puissance dont l'exposant  $(\pi - 2\theta)/(2\pi - 2\theta)$  (Eq. (1.69)) varie continûment de 0 à  $-1/2$  quand  $\theta$  diminue de  $90$  à  $0^\circ$ .

Ce qui est vraiment remarquable est que le flux local d'évaporation d'une goutte sur une fibre ne peut pas être écrit comme une loi de puissance (cf. Fig. 3.18b en représentation log-log). Ceci est dû à la courbure du substrat qui conduit à une localisation très forte de la divergence au niveau des lignes de contact. Le flux local est donc quasiment uniforme le long de la fibre sauf à proximité immédiate des lignes de contact. Pour prendre en compte cet effet, nous proposons une loi phénoménologique pour décrire  $j(z)$  :

$$j(z) = j_0 \left[ \beta \left(1 - \frac{z^2}{L^2}\right)^{-\alpha} + (1 - \beta) \right], \quad (3.22)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables. La figure 3.19 montre les données ajustées pour des gouttes de 1  $\mu\text{L}$  à différents angles de contact.



**Figure 3.18** Variation du flux local d'évaporation en fonction de la position long de l'interface liquide/air pour une goutte posée sur un substrat. Flux local adimensionné  $j/j_0$  en fonction de  $(1 - x^2/L^2)$  en représentation **a** semi-logarithmique et **b** logarithmique. Les points sont le résultat des simulations numériques effectuées pour une goutte de  $1 \mu\text{L}$  et d'angle de contact variable placée sur une fibre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ . Les courbes grises sont obtenues à partir de l'équation (1.69) décrivant  $j(r)/j_0$  d'une goutte sessile. La courbe noire pointillée représente le cas d'un flux homogène le long de l'interface  $j = j_0$  observé pour une goutte sphérique ou posée sur un substrat plan à  $\theta = 90^\circ$ .

### Commentaire sur la variation de $j_0$ avec les dimensions de la goutte

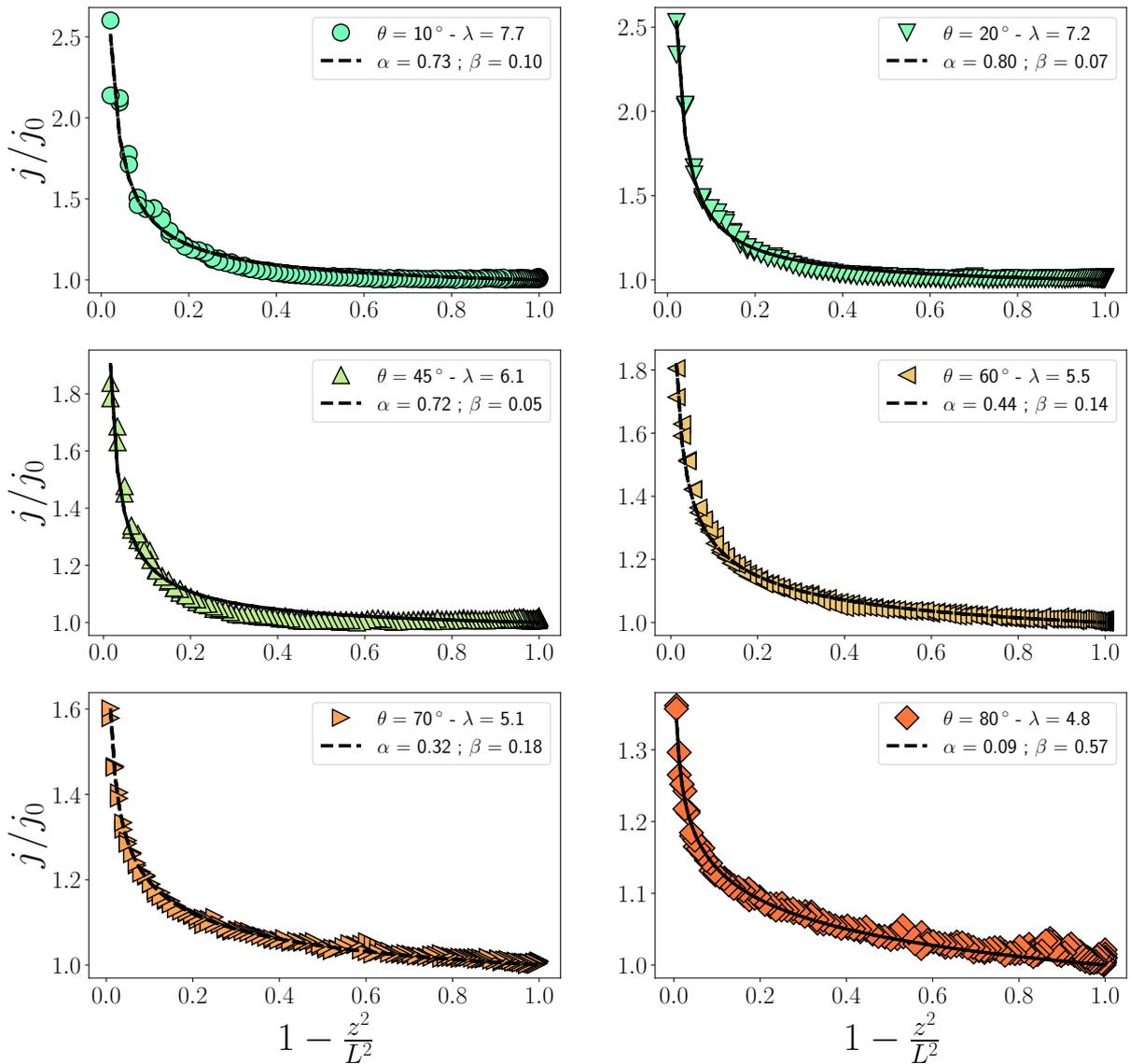
Jusqu'ici nous nous sommes intéressés uniquement à l'effet de l'angle de contact sur le flux d'évaporation. Nous avons donc discuté des résultats numériques obtenus à volume constant. Nous pouvons à présent nous concentrer sur l'effet de la variation du volume et donc des dimensions de la goutte posée sur une fibre. La question sous-jacente qu'on se pose est : quelle est la longueur caractéristique sur laquelle s'établit le gradient de concentration en vapeur dans l'air ?  $h_0$  ?  $L$  ? Ou alors comme dans le cas du manchon une combinaison non triviale de ces deux dimensions ? Pour répondre à ces questions nous avons réalisé des simulations numériques à volume de goutte variable. La figure 3.20 rassemble les résultats de toutes les simulations numériques que nous avons effectuées et représente le flux local au centre d'une goutte axisymétrique sur une fibre en fonction de l'inverse de sa hauteur à l'apex (Fig. 3.20a) ou de sa longueur mouillée (Fig. 3.20b).

On constate sur la figure 3.20 que  $j_0$  ne peut pas être simplement écrit en loi d'échelle comme inversement proportionnel à une des deux dimensions principales de la goutte ( $h_0, L$ ). Cet effet avait déjà été observé dans le cas du manchon dans la section précédente 3.2 (Eqs. (3.15) et (3.16)) et est dû à la géométrie cylindrique qui ne peut pas être réduite à une seule dimension.

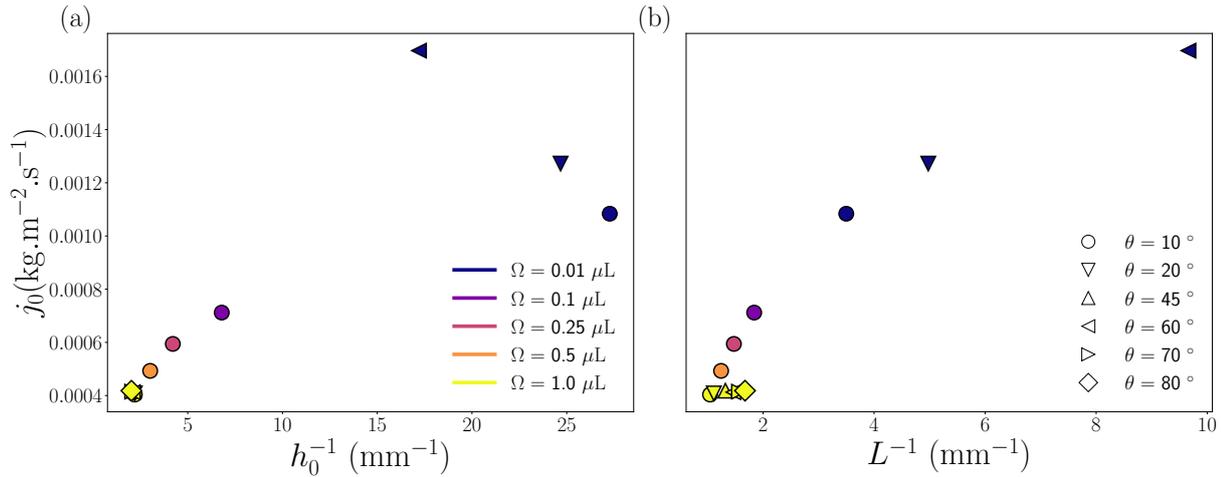
### 3.3.3 Résultats – Effet global de la fibre sur la vitesse d'évaporation du liquide

Nous voulons comprendre comment la présence de la fibre influence globalement la vitesse d'évaporation,  $Q_{ev}$ . Pour ce faire, nous avons obtenu numériquement le flux total d'évaporation  $Q_{ev}$  de gouttes axisymétriques sur des fibres de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ , pour des gouttes de volumes et d'angles de contact variables.

Le flux total  $Q_{ev}$  est égal au flux local  $j$  intégré sur toute la surface de l'interface liquide/air. La divergence du flux local est donc intégrée sur la surface concernée et se comporte comme un



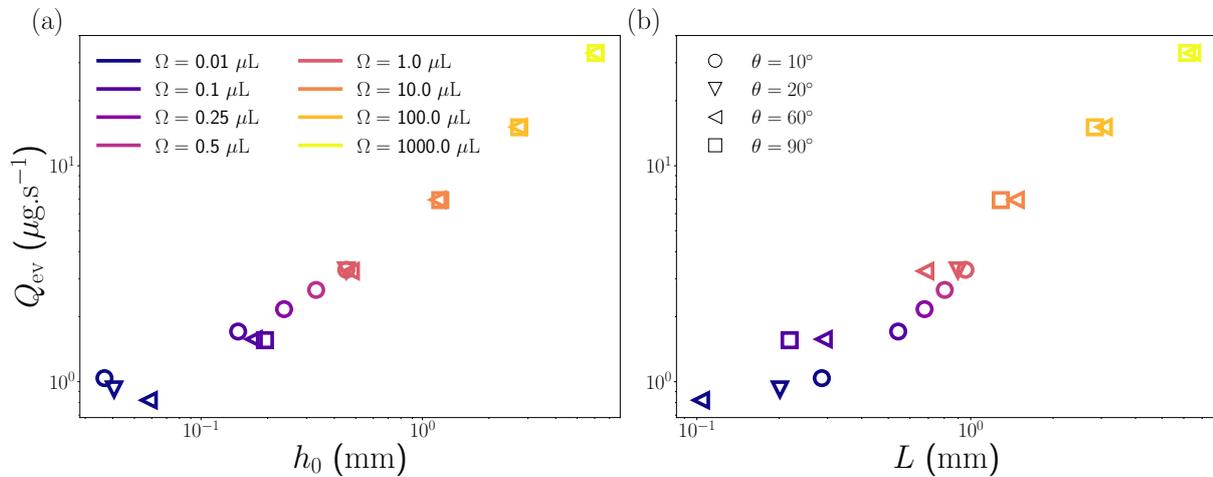
**Figure 3.19** Description phénoménologique du flux local d'évaporation d'une goutte axisymétrique sur une fibre. Flux local d'évaporation adimensionné  $j/j_0$  en fonction de  $1 - (z/L)^2$ . Les points sont obtenus par calcul numérique pour des gouttes de volume  $1 \mu\text{L}$  placées sur une fibre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$  et différents angles de contact (voir légendes). Les résultats sont ajustés par l'équation (3.22) (ligne pointillée noire). Les valeurs des paramètres d'ajustement  $\alpha$  et  $\beta$  sont indiqués dans les légendes pour chaque angle de contact.



**Figure 3.20** Effet de la variation des dimensions d'une goutte sur une fibre sur le flux local d'évaporation au centre du liquide.  $j_0$  en fonction de **a**  $1/h_0$  et **b**  $1/L$ . Les points sont les résultats des simulations numériques pour des angles de contact variant entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  et des volumes compris entre  $0,01 \mu\text{L}$  et  $1 \mu\text{L}$ .

facteur correctif.

Sur la figure 3.21, nous avons tracé le flux total d'évaporation en fonction des deux dimensions principales du système. Sans surprise, du fait de la géométrie cylindrique, le flux total d'évapora-

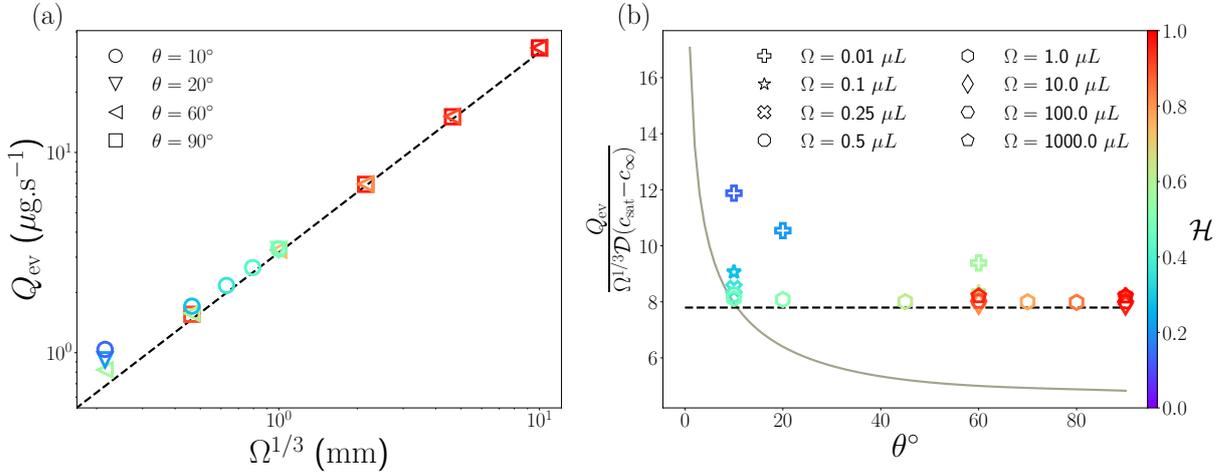


**Figure 3.21** Flux total d'évaporation de gouttes sur fibres et comparaison aux dimensions de la goutte. Flux total d'évaporation  $Q_{ev}$  en fonction de **a**  $h_0$  et **b**  $L$ . Les points sont les résultats des simulations numériques pour des angles de contact variant entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$  et des volumes compris entre  $0,01 \mu\text{L}$  et  $1000 \mu\text{L}$

tion n'est pas simplement proportionnel à une des deux dimensions principales de la goutte. On note cependant que pour  $\theta \rightarrow 90^\circ$  on retrouve le cas idéal d'une sphère où  $Q_{ev} \propto h_0 \propto L \propto R$ .

En revanche pour comparer les résultats obtenus aux autres géométries nous choisissons de les tracer en fonction d'une longueur caractéristique de la goutte construite à partir de son volume. C'est ce qui est représenté sur la figure 3.22a. Dans cette représentation les résultats se rassemblent tous sur une courbe maîtresse,  $Q_{ev} \propto \Omega^{1/3}$ . Ce résultat n'a pas vraiment de sens

physique et est dû à une combinaison d'effets complexes qui mènent, de manière surprenante, à un résultat simple. Nous constatons cependant que pour les petits volumes les résultats s'écartent de cette représentation idéale. Nous consacrerons la dernière partie de ce chapitre à l'analyse de ces systèmes.



**Figure 3.22 Flux total d'évaporation de gouttes sur fibres et comparaison aux autres géométries.** **a** Flux total d'évaporation  $Q_{ev}$  en fonction de  $\Omega^{1/3}$ . **b** Flux total d'évaporation sans dimension en fonction de l'angle de contact. Les points sont les résultats numériques obtenus sur COMSOL pour l'évaporation de gouttes sur fibre à différents angles de contact. Le dégradé de couleurs indique la variation du rapport d'aspect des gouttes  $\mathcal{H} = h_0/L$ . Les lignes noires pointillées représentent le flux d'évaporation d'une sphère (Eq. (3.23)) et la ligne grise de la figure **b** le flux d'évaporation d'une goutte sessile (Eq. (3.24)) dans les mêmes conditions que les simulations numériques.

### Comparaison aux autres géométries

Pour comparer les gouttes sur fibres aux autres géométries, on ajoute sur la figure 3.22 le flux total d'évaporation d'une sphère (Eq. (1.6)) :

$$Q_{\text{sphere}} = (48\pi^2)^{1/3} \mathcal{D} (c_{\text{sat}} - c_\infty) \Omega^{1/3}, \quad (3.23)$$

représenté en ligne pointillée noire. Nous traçons également en gris sur la figure 3.22b le flux d'évaporation d'une goutte sessile (Eq. (1.72)) :

$$Q_{\text{sessile}} \approx (6\pi)^{1/3} \mathcal{D} (c_{\text{sat}} - c_\infty) \Omega^{1/3} G(\theta) \quad (3.24)$$

où  $G(\theta) = (0,27\theta^2 + 1,3) \times (\tan(\theta/2) (3 + \tan^2(\theta/2)))^{-1/3}$  pour  $\theta \leq \pi/2$  d'après [103]. La singularité observée en  $\theta = 0$  pour la goutte sessile (Fig. 3.22b) est encore une fois due au fait que le volume de la goutte n'est pas défini dans ce cas.

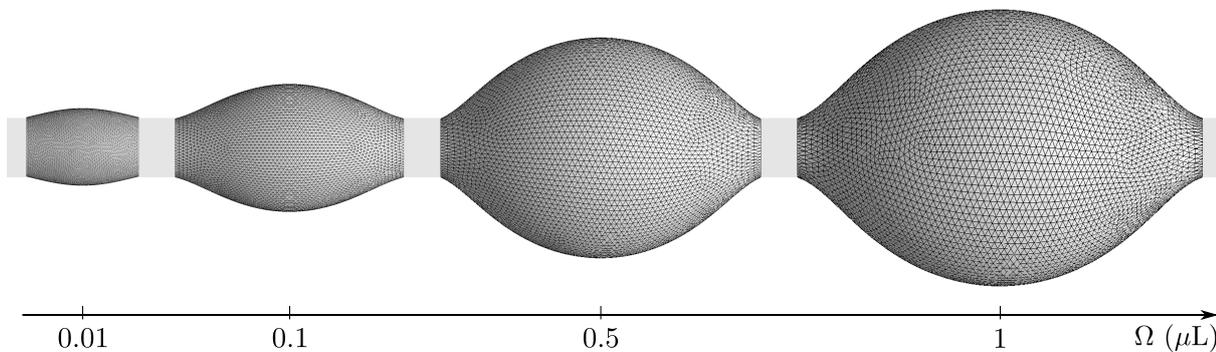
Comme ce que nous avons observé précédemment, du fait de la courbure du substrat, la variation de l'angle de contact à volume constant a un effet négligeable sur la morphologie de la goutte ( $\mathcal{H} \sim 1$ ) et donc sur le flux total d'évaporation sauf pour les gouttes de petit volume (détaillées dans le dernier paragraphe de cette section). Ce n'est pas le cas d'une goutte sessile qui s'évapore d'autant plus vite que l'angle de contact est petit, cette accélération étant non linéaire avec  $\theta$ . Une goutte sur une fibre s'évapore plus vite qu'une goutte sessile de même volume sauf pour les petits angles de contact.

On observe également sur la figure 3.22 que le flux d'évaporation d'une goutte en forme de *perle* sur une fibre est similaire à celui d'une sphère pour tous les angles de contact étudiés sauf pour le plus petit volume testé,  $\Omega = 0,01 \mu\text{L}$  *i.e.*  $\tilde{\Omega} = 5$ . Pourtant sur la figure 3.17 nous avons remarqué que le flux local au centre des gouttes sur fibres  $j_0$  était 1,5 fois inférieur au flux local d'évaporation d'une sphère de même volume et s'évaporant dans les mêmes conditions. Ainsi, une goutte axisymétrique sur une fibre s'évapore à la même vitesse qu'une goutte sphérique car la différence entre les flux locaux au centre des gouttes est compensée par l'intégration de la divergence, au niveau des lignes de contact, du flux local d'évaporation d'une goutte sur une fibre. En utilisant la figure 3.22b, nous pouvons quantifier l'écart par rapport à la sphère, qui varie de quelques pourcents pour  $\Omega \geq 0,1 \mu\text{L}$  *i.e.*  $\tilde{\Omega} \approx 50$  à environ 35% pour  $\theta = 10^\circ$  et  $\Omega = 0,01 \mu\text{L}$  ( $\tilde{\Omega} \approx 5$ ).

Nous constatons également que, pour les petits volumes, l'écart par rapport à la sphère augmente avec la diminution de l'angle de contact. L'écart le plus important est observé pour la goutte de  $0,01 \mu\text{L}$  ayant un angle de contact de  $\theta = 10^\circ$ .

### Les gouttes de petit volume $\tilde{\Omega}$ s'évaporent-elles de façon comparables à des manchons ?

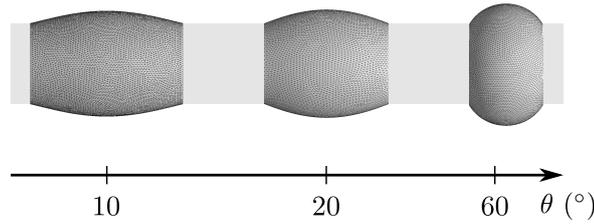
Pour comprendre la différence observée entre le flux total d'évaporation d'une goutte sphérique et celui d'une goutte mouillante de petit volume en forme de *perle* sur une fibre, nous nous intéressons à la variation de la morphologie des gouttes en fonction du volume pour des angles de contact faibles. Nous voulons également comprendre l'impact de l'angle de contact sur la forme d'équilibre d'une goutte à très petit volume. Nous représentons donc sur la figure 3.23 les profils de gouttes obtenus sur Surface Evolver pour  $\theta = 10^\circ$  à différents volumes et à différents angles de contact pour  $\Omega = 0,01 \mu\text{L}$  sur la figure 3.24.



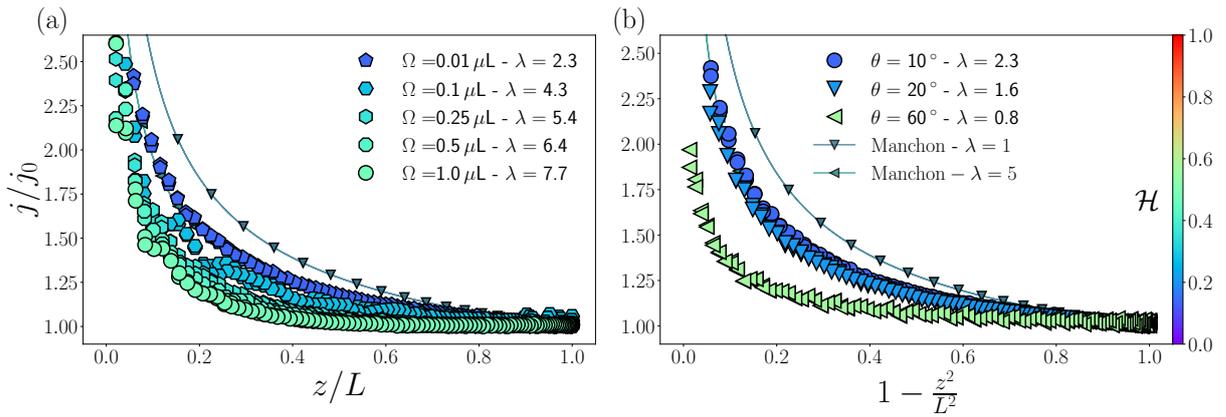
**Figure 3.23** Évolution de la morphologie d'une goutte axisymétrique sur une fibre à petit angle de contact. Profils de gouttes obtenus sur Surface Evolver pour  $\theta = 10^\circ$  et des volumes variants de  $0,01$  à  $1 \mu\text{L}$ . Le rayon de la fibre est  $a = 125 \mu\text{m}$ .

Nous traçons également sur la figure 3.25 le flux local d'évaporation adimensionné en fonction de la position le long de l'interface pour des gouttes de petit angle de contact  $\theta = 10^\circ$  et de volumes variables (3.25a) et pour des gouttes de petit volume  $\Omega = 0,01 \mu\text{L}$  à  $\theta$  variable (3.25b).

Sur la figure 3.23 on constate que la morphologie des gouttes reste celle d'une *perle* macroscopique lorsque le volume diminue et que ce n'est que pour des volumes faibles (comparés au rayon de la fibre) que la morphologie se rapproche de celle d'un manchon à deux dimensions. C'est également ce qui est observé en terme d'effet sur le flux local d'évaporation sur la figure 3.25a.



**Figure 3.24** Évolution de la morphologie d'une goutte axisymétrique sur une fibre à petit volume. Profils de gouttes obtenus sur Surface Evolver pour  $\Omega = 0,01 \mu\text{L}$  et  $\theta = 10, 20$  et  $60^\circ$ . Le rayon de la fibre est  $a = 125 \mu\text{m}$ .



**Figure 3.25** Flux surfacique adimensionné pour des gouttes à petit angle de contact ou petit volume.  $j/j_0$  en fonction de  $(1 - z^2/L^2)$  pour **a** des gouttes de volume variable et d'angle de contact  $\theta = 10^\circ$  et **b** des gouttes de  $0,01 \mu\text{L}$  pour des angles de contact de  $10, 20$  et  $60^\circ$ . Les manchons dont la longueur mouillée adimensionnée correspond aux gouttes étudiées sont également représentés.

Pour ces petits volumes, la variation de l'angle de contact a un effet important sur la forme du liquide (cf. Fig. 3.24) et donc sur le flux local d'évaporation (cf. Fig. 3.25b). On constate que pour observer une morphologie proche d'une gaine de liquide enrobant une fibre, correspondant à  $\mathcal{H} \approx 0$ , il faut à la fois que le volume et l'angle de contact tendent vers 0. C'est dans ce cas de figure que la différence entre la goutte sur fibre et la sphère, observée sur la figure 3.22b devient significative.

Dans ce cas, la géométrie est similaire à un cylindre de liquide et nous obtenons des résultats comparables à ceux attendus pour un manchon. Néanmoins, ces gouttes ont des longueurs sans dimension,  $\lambda \approx 2$ , qui ne se comparent bien qu'à un manchon ayant un rapport d'aspect plus grand,  $\lambda = 5$ . Nous interprétons ce résultat comme une signature de l'importance de la courbure de l'interface sur le flux d'évaporation. En effet, même pour  $(\Omega, \theta) \rightarrow 0$  on a  $h_0$  non nul, l'épaisseur du liquide a toujours un effet significatif sur le flux d'évaporation.

## 3.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons étudié la forme d'équilibre et l'évaporation d'un liquide mouillant sur une fibre. Cette étude a été l'occasion d'une collaboration fructueuse avec Julien Dervaux et Christophe Poulard, que je remercie vivement, et une partie des résultats présentés dans ce

chapitre a été publiée dans *EPL* en 2022 [54].

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'évaporation d'une gaine de liquide enrobant un fil. Ce manchon de liquide peut être observé lors de l'enduction d'une fibre par trempage, avant sa déstabilisation par l'instabilité de Rayleigh-Plateau ou, plus rarement, pour certains couples liquides/solides choisis de manière à ce que  $S \geq S_c$ . Nous avons développé un calcul analytique asymptotique pour prédire le flux local d'évaporation le long de l'interface liquide/air d'un manchon ainsi que le flux total d'évaporation du liquide dans les limites des petits et des grands rapports d'aspect. La géométrie cylindrique ne se réduisant pas à une seule dimension, nous avons observé que le flux d'évaporation dépend de manière complexe du rapport d'aspect et donc des deux dimensions principales du manchon. Pour les grands rapports d'aspect, le flux local d'évaporation est presque uniforme le long de la gaine de liquide, sauf proche des bords, où nous retrouvons une divergence du flux en loi de puissance dont l'exposant  $-1/2$  est le même que celui observé pour des gouttes sessiles à faible angle de contact. Pour les petits rapports d'aspect, le rôle des bords devient progressivement de plus en plus important conduisant au développement de la divergence sur tout le profil du liquide. On retrouve alors la même loi de puissance pour décrire la variation du flux local que dans le cas d'une goutte sessile en mouillage total. Nous avons comparé les calculs analytiques à des calculs d'éléments finis réalisés par Christophe Poulard sur COMSOL. Nous avons observé un très bon accord quantitatif entre nos calculs asymptotiques et les simulations numériques et ce même pour des rapports d'aspect proches de un.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évaporation d'une goutte déposée sur une fibre. Dans ce cas, le liquide peut adopter deux morphologies d'équilibre, pour des liquides peu mouillants et/ou des volumes faibles on observe la morphologie *coquille* correspondant à une goutte hémisphérique qui se dispose d'un côté de la fibre. À l'inverse, pour des liquides mouillants la goutte forme une *perle* axisymétrique. C'est cette morphologie que nous étudions dans cette thèse car nous nous intéressons essentiellement à des liquides mouillants les solides considérés. Nous avons réalisé des simulations numériques pour comprendre l'évaporation de ces systèmes et notamment l'effet de la fibre sur la vitesse d'évaporation du liquide. Nous avons mis en évidence que, tant que le volume de liquide est suffisamment grand par rapport au rayon de la fibre, la morphologie d'équilibre et l'évaporation du liquide ne dépendent quasiment pas de l'angle de contact. De plus le flux local d'évaporation est quasiment constant le long de l'interface liquide/air, excepté très proche des bords de la goutte où il diverge du fait de la singularité à la ligne de contact. Le flux local d'évaporation ne peut plus être décrit par une loi de puissance de la position. Ces deux observations représentent des différences majeures avec ce qui est constaté dans le cas d'une goutte posée sur un substrat plan. Nous fournissons dans ce chapitre une équation phénoménologique (Eq. (3.22)) pour décrire la variation du flux local d'évaporation avec la position le long de l'interface liquide/air. Enfin, nous avons montré que, pour des volumes assez grands, une goutte déposée sur une fibre s'évapore à la même vitesse qu'une goutte sphérique. En d'autres termes, une goutte sur une fibre peut être décrite, pendant la majorité de son évaporation, comme une goutte sphérique.

Les résultats obtenus ici peuvent servir de base à la compréhension de l'évaporation d'un chapelet de gouttes obtenu après la déstabilisation d'un manchon de liquide par l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Pour ce faire, il faudrait cependant compléter l'étude numérique et quantifier l'influence d'une goutte sur ses voisines, ces interactions entre gouttes conduisant à un ralentissement de l'évaporation du liquide.

Ce chapitre montre que le flux total d'évaporation d'une goutte macroscopique sur une fibre dépend en bonne approximation uniquement de son volume et pas de son angle de contact pour

$\Omega \gg a^3$ . Ce comportement est très différent du cas d'une goutte sessile pour laquelle le flux d'évaporation dépend à la fois du rayon de contact  $R_c$  et de l'angle de contact  $\theta$  (Eq. (1.72)). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, pour calculer le temps de vie d'une goutte sessile, il faut décrire finement l'évaporation du liquide et notamment connaître précisément le temps que passe la goutte à s'évaporer à  $R_c$  constant (mode CCR) et à  $\theta$  constant (mode CCA). Ce n'est pas le cas pour une goutte sur une fibre car  $Q_{ev}$  ne dépend que du volume de la goutte. Pour prédire le temps de vie d'une goutte sur une fibre, nous n'avons donc pas besoin de connaître son mode d'évaporation (CCL ou CCA). Cela signifie que, contrairement au cas d'une goutte sessile, seule la connaissance du volume initial de la goutte est nécessaire pour calculer son temps de vie. Nous allons utiliser ces résultats dans le chapitre 4 pour développer un modèle complet pour prédire le temps de vie d'une goutte de liquide volatil déposée sur une fibre. Ce modèle prend en compte les effets liés à la géométrie du système décrits dans ce chapitre mais également le refroidissement du liquide dû à l'évaporation et les échanges de chaleur, induits par ce refroidissement, entre la goutte et son environnement.



# Chapitre 4

## Évaporation en diffusion simple d'une goutte sur une fibre – Effets liés au refroidissement du liquide induit par l'évaporation

### Sommaire

---

<b>4.1 Refroidissement induit par l'évaporation d'une goutte d'eau sphérique</b> . . . . .	96
4.1.1 Description de la variation des propriétés physico-chimiques du système avec la température . . . . .	96
4.1.2 Calcul de la température du liquide . . . . .	101
4.1.3 Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de résolution . . . . .	106
4.1.4 Conclusion partielle . . . . .	108
<b>4.2 Refroidissement et évaporation d'une goutte posée sur une fibre</b> . . . . .	109
4.2.1 Calcul du flux de chaleur échangé entre la goutte et la fibre . . . . .	109
4.2.2 Température dans une goutte sur une fibre – rôle de la fibre dans les échanges thermiques . . . . .	112
4.2.3 Calculs du flux d'évaporation et du temps de vie d'une goutte sphérique sur une fibre . . . . .	114
<b>4.3 Comparaison entre les temps de vie des gouttes mesurés expérimentalement et les prédictions du modèle</b> . . . . .	114
4.3.1 Description des expériences et résultats bruts . . . . .	114
4.3.2 Discussion et comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux . . . . .	117
<b>4.4 Conclusion et perspectives</b> . . . . .	122

---

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la modélisation du refroidissement du liquide dû à l'évaporation afin de compléter l'analyse du chapitre 3. Ainsi, nous pourrons développer un modèle analytique pour prédire le temps de vie d'une goutte placée sur une fibre et s'évaporant

en diffusion simple. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la vitesse d'évaporation adiabatique d'une goutte sur une fibre est, en bonne approximation, égale à celle d'une sphère de même volume s'évaporant dans les mêmes conditions expérimentales.

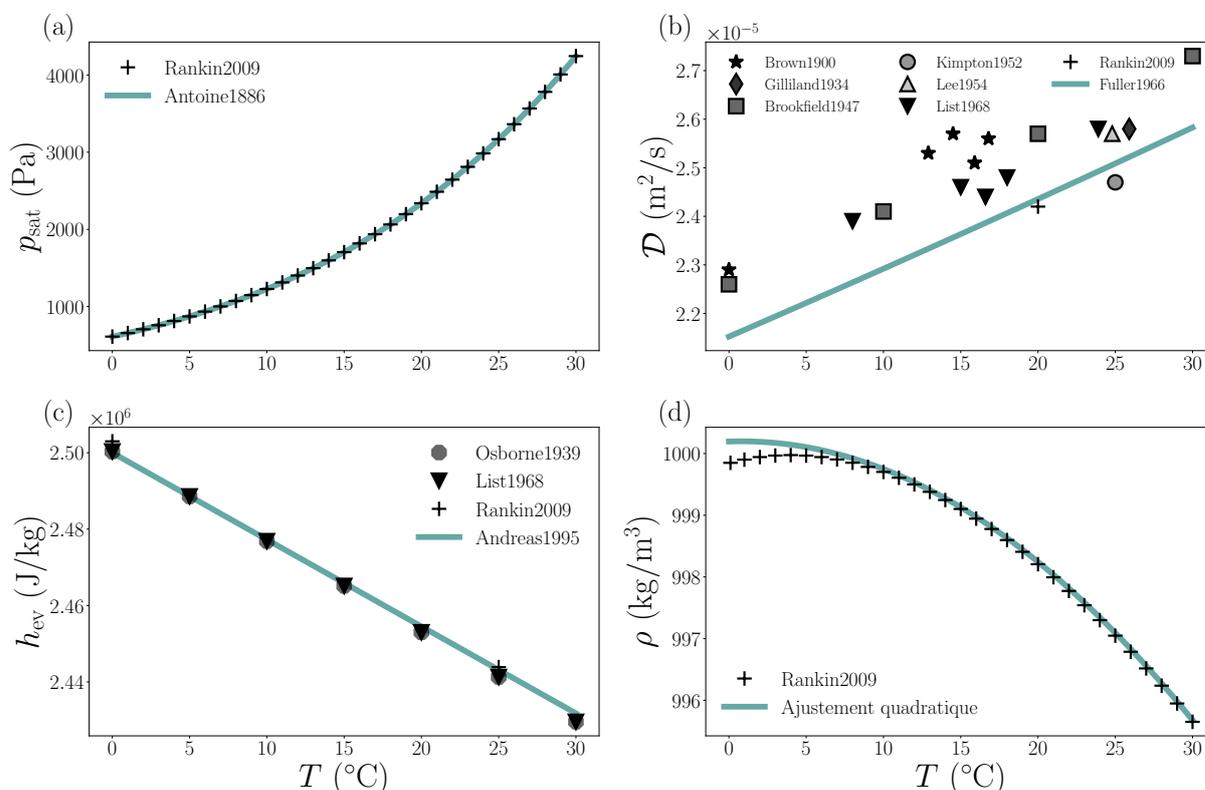
Dans une première partie, nous nous intéressons donc au refroidissement d'une sphère isolée s'évaporant en diffusion simple dans l'air. Nous prenons l'exemple d'une goutte d'eau et nous commençons par nous intéresser à la description de la variation des propriétés physico-chimiques du liquide avec la température afin de résoudre numériquement le problème complet de couplage entre l'évaporation et le refroidissement. Afin d'obtenir précisément et analytiquement la température dans la goutte nous proposons ensuite une description quadratique de la variation de la concentration de vapeur saturante avec la température. Nous comparons notre approche à celles de Fuchs [86] et de Netz et Eaton [146, 147] détaillées dans le paragraphe 1.1.2 du chapitre 1 ainsi qu'aux résultats obtenus en résolvant numériquement l'équation (1.15) décrivant le couplage entre l'évaporation et le refroidissement du liquide. Dans une deuxième partie nous étendons ce modèle au cas d'une goutte sur fibre. En prenant en compte le flux de chaleur apporté à la goutte par la fibre, nous obtenons analytiquement la température à l'intérieur du liquide, ce qui nous permet de prédire le temps de vie d'une goutte sur une fibre. Dans une dernière partie, nous comparons les temps de vie prédits par le modèle à ceux que nous avons mesurés expérimentalement pour plusieurs couples liquide/solide.

## 4.1 Refroidissement induit par l'évaporation d'une goutte d'eau sphérique

Le but de cette première partie est de développer un modèle permettant de calculer analytiquement la température d'une goutte sphérique s'évaporant en régime diffusif afin de pouvoir utiliser ces résultats pour modéliser l'évaporation d'une goutte sur une fibre.

### 4.1.1 Description de la variation des propriétés physico-chimiques du système avec la température

Nous commençons par revenir plus en détails sur l'hypothèse qui a été faite dans le paragraphe 1.1.2 du chapitre 1. Pour calculer analytiquement la température d'une goutte sphérique qui s'évapore, la plupart des études de la littérature [86, 146, 147] supposent que seule la concentration de vapeur saturante  $c_{\text{sat}}$  varie avec la température et négligent la variation de l'enthalpie de vaporisation  $h_{\text{ev}}$ , du coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air  $\mathcal{D}$  et de la conductivité thermique de l'air  $\lambda_{\text{air}}$ . Pour vérifier cette hypothèse, nous prenons l'exemple d'une goutte d'eau et nous rassemblons les données disponibles dans la littérature sur ce système pour rendre compte de la variation des quantités physiques pertinentes avec la température. L'évolution de la pression de vapeur saturante, du coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, de l'enthalpie de vaporisation et de la masse volumique du liquide avec la température est représentée sur la figure 4.1. Dans cette thèse, nous nous intéressons exclusivement à l'évaporation de gouttes à température ambiante, nous nous limitons donc à l'étude des paramètres physico-chimiques d'intérêt pour une gamme de température ambiante,  $T \in [0; 30]$  °C. Cependant, cette étude peut-être étendue sans trop de difficultés à d'autres gammes de températures. Les données utilisées sont disponibles dans les tables C.3 et C.6 de l'annexe C.



**Figure 4.1** Effet de la température sur certaines constantes physiques de l'eau. Les points représentent les données de la littérature, issues de mesures expérimentales, ou les valeurs des paramètres recommandées par les tables scientifiques. Sur les quatre graphiques, les triangles inversés représentent les données extraites d'une table de météorologie de List [128] et les croix sont utilisées pour les données extraites d'un handbook de physique chimie (Rankin) [167]. **a** Pression de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$ . La courbe bleue est l'équation d'Antoine (Eq. (4.1)). **b** Coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$  de la vapeur d'eau dans l'air. Les résultats des mesures expérimentales proviennent des articles de Brown et Escombe [37] (étoiles), Gilliland [93] (losanges), Brookfield *et al.* [36] (carrés), Kimpton et Wall [115] (cercles), Lee et Wilke [126] (triangles). La courbe bleue représente l'équation de Fuller (Eq. (4.3)). **c** Enthalpie de vaporisation de l'eau  $h_{\text{ev}}$ . Les octogones représentent les données expérimentales obtenues par Osborne [151] et la courbe bleue l'équation (4.4). **d** Masse volumique de l'eau  $\rho$ . La courbe bleue est un ajustement des données de [167] par un polynôme de degré 2. Les paramètres d'ajustement sont indiqués dans l'équation (4.5).

### Pression de vapeur saturante $p_{\text{sat}}$

La variation de la pression de vapeur saturante avec la température est représentée sur la figure 4.1a. Les données recommandées de la littérature extraites de [167] sont symbolisées par les croix et la courbe bleue représente l'équation d'Antoine (Eq. (2.1)) que nous rappelons ici :

$$p_{\text{sat}}(T) = P^\circ 10^{A - \frac{B}{C+T}}, \quad (4.1)$$

où la température  $T$  est en Kelvin,  $P^\circ = 10^3$  Pa,  $A = 7,3411$ ,  $B = 1807,52$  K et  $C = -33,9011$  K pour de l'eau entre 0 et 30 °C. Les mesures de pression de vapeur saturante sont en général réalisées dans une enceinte fermée contenant uniquement le composé à analyser, dont on règle la température puis la pression d'équilibre est mesurée. L'équation d'Antoine décrit avec une très bonne précision les données de la littérature, l'écart étant inférieur à 0,1 Pa.

La concentration de vapeur saturante  $c_{\text{sat}}$  exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , peut être obtenue à partir de la loi des gaz parfaits :

$$c_{\text{sat}}(T) = \frac{p_{\text{sat}}(T)M}{\mathcal{R}T}, \quad (4.2)$$

où la température  $T$  est exprimée en Kelvin,  $\mathcal{R} = 8,314$   $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits et la masse molaire de l'eau vaut  $M = 18,02 \times 10^{-3}$  kg/mol.

### Coefficient de diffusion $\mathcal{D}$

Le calcul du coefficient de diffusion d'un système binaire repose sur la théorie moléculaire de la diffusion fondée sur l'étude des collisions de sphères dures dans un gaz. Pour résoudre l'équation de Boltzmann obtenue, la méthode de Chapman-Enskog est généralement utilisée [137] pour obtenir, au premier ordre, une description du coefficient de diffusion en fonction de la température, de la pression et des collisions entre sphères dures. Cependant, le modèle de sphères dures ne suffit pas pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus lors de mesures du coefficient de diffusion, notamment en ce qui concerne la variation du coefficient de diffusion avec la température. Pour obtenir une description quantitative, il faut prendre en compte les interactions intermoléculaires ce qui augmente fortement la complexité des calculs. C'est pourquoi, la plupart du temps, l'estimation du coefficient de diffusion repose sur des corrélations semi-empiriques. Par exemple, le coefficient de diffusion d'un gaz A dans un gaz B (non polaires) peut être estimé par la méthode de Fuller, Schettler, et Giddings [87, 88] qui s'écrit :

$$\mathcal{D}_{A,B}(T) = \frac{T^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P_{\text{atm}} \cdot (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \times 10^{-7}. \quad (4.3)$$

Le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}_{A,B}$  est exprimé en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pour la température  $T$  en Kelvin et la pression atmosphérique  $P_{\text{atm}}$  en atmosphère.  $M_i$ , la masse molaire du composé  $i$  est en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $V_i$  ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est le volume de diffusion de la molécule  $i$  avec  $V_i = \sum_j n_j V_j$  où  $j$  est un atome donné composant la molécule. Les paramètres atomiques ont été déterminés à partir d'un ajustement des données expérimentales et sont disponibles dans [87]. On a pour la vapeur d'eau,  $V = 13,1$   $\text{cm}^3/\text{mol}$  et pour l'air,  $V_{\text{air}} = 19,7$   $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $M_{\text{air}} = 28,96$   $\text{g}/\text{mol}$  [87, 172]. L'équation (4.3) est tracée en bleu sur la figure 4.1b pour de la vapeur d'eau diffusant dans l'air.

Nous avons également rassemblé sur la figure 4.1b des résultats expérimentaux provenant de différentes études [36, 37, 93, 115, 126] ainsi que les valeurs recommandées par deux tables scientifiques [128, 167].

Il existe de nombreuses façons de mesurer le coefficient de diffusion, avec des précisions différentes [137]. Cependant, pour mesurer le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air,  $\mathcal{D}$ , à température ambiante, la méthode la plus utilisée est celle de l'évaporation d'un liquide dans un capillaire, utilisée par Gilliland [93], Brookfield *et al.* [36], Kimpton et Wall [115] et Lee et Wilke [126]. Un capillaire est partiellement rempli d'eau qui s'évapore dans le volume de gaz immobile qui occupe le reste du tube. Le flux total d'évaporation est mesuré à partir de la variation de la hauteur du liquide ou de la variation de la masse du système. En considérant que l'évaporation du liquide se fait en régime purement diffusif et quasi-stationnaire et que la vapeur et l'air sont des gaz parfaits, on obtient la valeur du coefficient de diffusion à la température de l'expérience à partir du taux d'évaporation mesuré. Pour obtenir des mesures précises, le liquide doit être maintenu à une température constante à chaque instant pour éviter le refroidissement induit par l'évaporation du liquide. En effet, de petites erreurs sur l'estimation de la température de l'interface et donc sur les valeurs d'autres paramètres physico-chimiques (tels que  $p_{\text{sat}}$ ) peuvent conduire à des erreurs importantes sur l'estimation du coefficient de diffusion. Enfin, la contamination de surface ou les effets liés aux radiations ou aux mouvements de l'air peuvent également conduire à une estimation inexacte du coefficient de diffusion. Ceci explique la dispersion assez importante des données expérimentales de la figure 4.1b. D'après Marrero et Mason [137], l'erreur commise sur l'estimation du coefficient de diffusion avec cette méthode est au mieux de l'ordre d'une dizaine de pourcents. L'équation (4.3) fournit donc une estimation correcte de la valeur du coefficient de diffusion et de sa variation avec la température même si elle sous-estime la plupart des résultats expérimentaux tracés dans la figure 4.1b d'environ 5 %. D'autres modèles empiriques [5, 86, 99, 163] existent pour calculer le coefficient de diffusion d'un gaz A dans un gaz B à une température  $T$  mais ils n'apportent pas d'amélioration significative sur l'estimation du coefficient de diffusion. De plus, pour les utiliser il faut connaître la valeur de  $\mathcal{D}_{A,B}$  à une température de référence donnée, contrairement à la méthode de Fuller. Cette dernière a donc l'avantage d'être facilement adaptable à l'étude d'autres composés chimiques pour lesquels les mesures expérimentales du coefficient de diffusion sont limitées, peu fiables ou inexistantes.

### Enthalpie de vaporisation $h_{\text{ev}}$

Les données expérimentales obtenues à partir de mesures calorimétriques [151] ainsi que les données recommandées pour l'enthalpie de vaporisation de l'eau  $h_{\text{ev}}$  extraites de [128, 167] sont représentées sur la figure 4.1c. Pour prédire l'évolution de l'enthalpie de vaporisation avec la température, nous choisissons d'utiliser l'équation donnée par Fleagle [83] et Andreas [5] :

$$h_{\text{ev}}(T) = -2,274 \times 10^3 T + 3,121 \times 10^6, \quad (4.4)$$

où  $h_{\text{ev}}$  est en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$  pour  $T$  en Kelvin. L'équation (4.4), tracée en bleue sur la figure 4.1c est en très bon accord avec les données de la littérature, l'écart entre l'équation (4.4) et les données étant inférieur à 1 %.

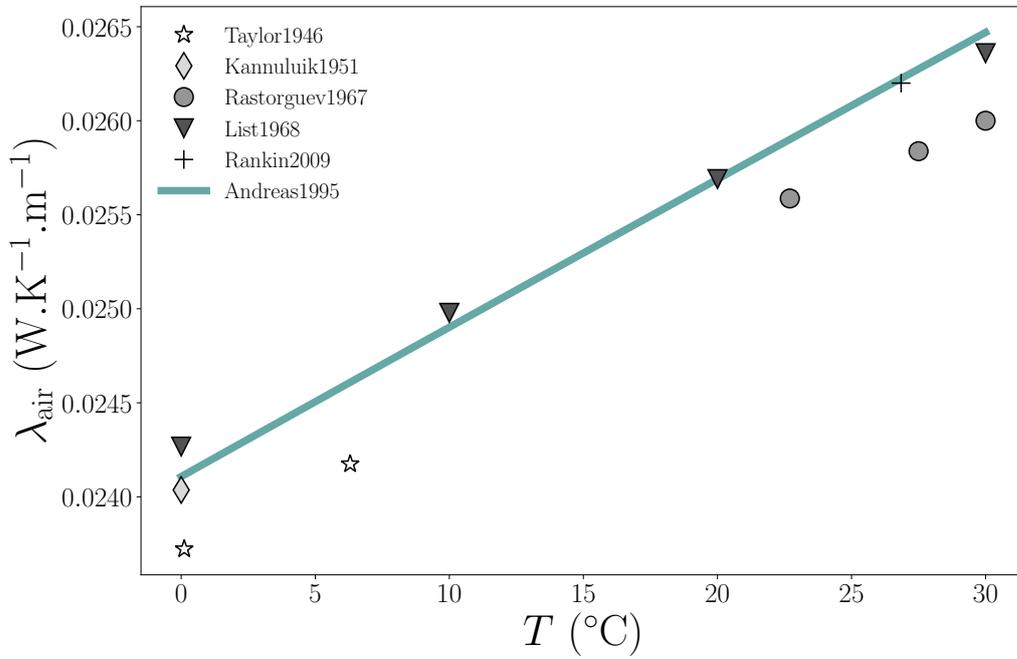
### Masse volumique $\rho$

Sur la figure 4.1d, nous traçons l'évolution de la masse volumique de l'eau en fonction de la température. Les symboles représentent les valeurs recommandées par [167], obtenues en mesurant la masse de liquide contenue dans un volume donné. La courbe bleue représente un ajustement des données par un polynôme de degré deux pour  $T \in [10; 30]$  °C étendu par la suite à toute la gamme de température. L'ajustement donne :

$$\rho(T) = -5,3 \times 10^{-3} T^2 + 2,9 T + 6,0 \times 10^2, \quad (4.5)$$

où  $\rho$  est en  $\text{kg}/\text{m}^{-3}$  et  $T$  en Kelvin. L'équation (4.5) donne une bonne estimation de la masse volumique de l'eau avec une erreur de l'ordre de  $5 \times 10^{-2} \%$  pour  $T \in [0; 10] \text{ } ^\circ\text{C}$  et  $5 \times 10^{-3} \%$  pour  $T \in [10; 30] \text{ } ^\circ\text{C}$ .

### Variation de la conductivité thermique de l'air avec la température



**Figure 4.2** Effet de la température sur la conductivité thermique de l'air. Les données expérimentales obtenues par des mesures au fil chaud sont extraites des articles de Taylor et Johnston [210] (étoiles), Kannuluik et Carman [112] (losanges) et Rastorguev et Geller [170] (cercles). Les valeurs recommandées pour  $\lambda_{\text{air}}$  proviennent des tables de List [128] (triangles inversés) et de Rankin [167] (croix). La courbe bleue représente l'équation (4.6).

Sur la figure 4.2 nous traçons les valeurs expérimentales de la conductivité thermique de l'air sec  $\lambda_{\text{air}}$ , mesurées par Taylor et Johnston [210], Kannuluik et Carman [112] et Rastorguev et Geller [170] en utilisant la méthode du fil chaud. Cette méthode consiste à enregistrer la variation de température d'un fil préalablement chauffé, puis placé dans le fluide d'intérêt, afin de déterminer sa conductivité thermique. Nous reportons également sur la figure 4.2 les valeurs recommandées pour le  $\lambda_{\text{air}}$ , extraites des tables [128, 167].

L'équation décrivant l'évolution de la conductivité thermique de l'air sec en fonction de la température, donnée par Andreas [5],

$$\lambda_{\text{air}} = -3,47 \times 10^{-8} T^2 + 9,88 \times 10^{-5} T - 2,75 \times 10^{-4}, \quad (4.6)$$

est également représentée sur la figure 4.2.

Cette équation décrit avec une bonne précision les données de la littérature avec une erreur de moins de 1 % entre l'équation (4.6) et les données recommandées [128, 167] et une erreur de 1 à 2 % avec les données expérimentales [112, 170, 210].

Il existe d'autres modèles dans la littérature pour décrire l'évolution de la conductivité thermique de l'air humide en fonction de la température et de l'humidité relative [99, 164, 212] mais

ils sont nettement plus laborieux à calculer alors qu'ils ne conduisent pas à une amélioration significative de la description des données. À 20 °C, la différence relative entre la conductivité thermique de l'air sec et celle de l'air saturé ( $\mathcal{R}_H = 100\%$ ) est d'environ 2 %. Nous considérons donc que  $\lambda_{\text{air}}$  est indépendante de  $\mathcal{R}_H$  et est égale à la conductivité thermique de l'air sec.

De plus, l'expression donnée dans [99, 164, 212] pour la conductivité thermique de l'air sec et humide sous-estime légèrement (erreur de 1 %) les données recommandées [128, 167].

## Bilan

L'évolution des paramètres physico-chimiques du système avec la température est évaluée par les équations (4.1) et (4.2) pour  $c_{\text{sat}}(T)$ , (4.3) pour  $\mathcal{D}$ , (4.4) pour  $h_{\text{ev}}$ , (4.5) pour  $\rho$  et (4.6) pour  $\lambda_{\text{air}}$ . Ces équations sont en bon accord avec les données de la littérature. Nous pouvons évaluer la variation de tous les paramètres importants lorsque la température augmente de 0 à 30 °C. Pour l'eau, lorsque  $T$  varie de 0 à 30 °C,  $c_{\text{sat}}$  augmente de 250 %,  $\mathcal{D}$  augmente de 20 %,  $h_{\text{ev}}$  augmente de 3 %,  $\rho$  diminue de 0,5 % et  $\lambda_{\text{air}}$  augmente de 8 %.

Les valeurs des constantes à 20 °C utilisées dans la suite sont récapitulées dans le tableau 4.1 pour une goutte d'eau s'évaporant dans l'air.

$c_{\text{sat}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mathcal{D}$ (m <sup>2</sup> /s)	$h_{\text{ev}}$ (J/kg)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\lambda_{\text{air}}$ (W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
$1,72 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^6$	998,2	$2,6 \times 10^{-2}$

Table 4.1 Valeurs des constantes physiques de l'air et de l'eau à  $T_\infty = 20$  °C pour le problème considéré.

## 4.1.2 Calcul de la température du liquide

### Problème posé

On veut à présent calculer la température  $T_i$  d'une goutte sphérique de rayon  $R \leq 0,5$  mm s'évaporant dans une atmosphère initialement à  $T_\infty$  en régime diffusif et quasi-stationnaire (cf. 1.1.2). L'humidité relative de l'air est  $\mathcal{R}_H = c_\infty/c_{\text{sat}}(T_\infty)$ . Les effets radiatifs et de convection naturelle sont négligeables pour cette gamme de taille de goutte (cf. 1.1.3 et 1.1.4). En prenant en compte la variation des paramètres physico-chimiques et en considérant que l'air est à une température  $\bar{T} = (T_\infty + T_i)/2$ , comme proposé par Fuchs [86], le flux total d'évaporation s'écrit à partir de l'équation (1.12) :

$$Q_{\text{ev}} = 4\pi R \mathcal{D}(T_i) c_{\text{sat}}(T_\infty) \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right), \quad (4.7)$$

et le flux de chaleur diffusif reçu par la goutte, défini dans l'équation (1.14), devient :

$$Q_h = -4\pi R \lambda_{\text{air}}(\bar{T})(T_\infty - T_i). \quad (4.8)$$

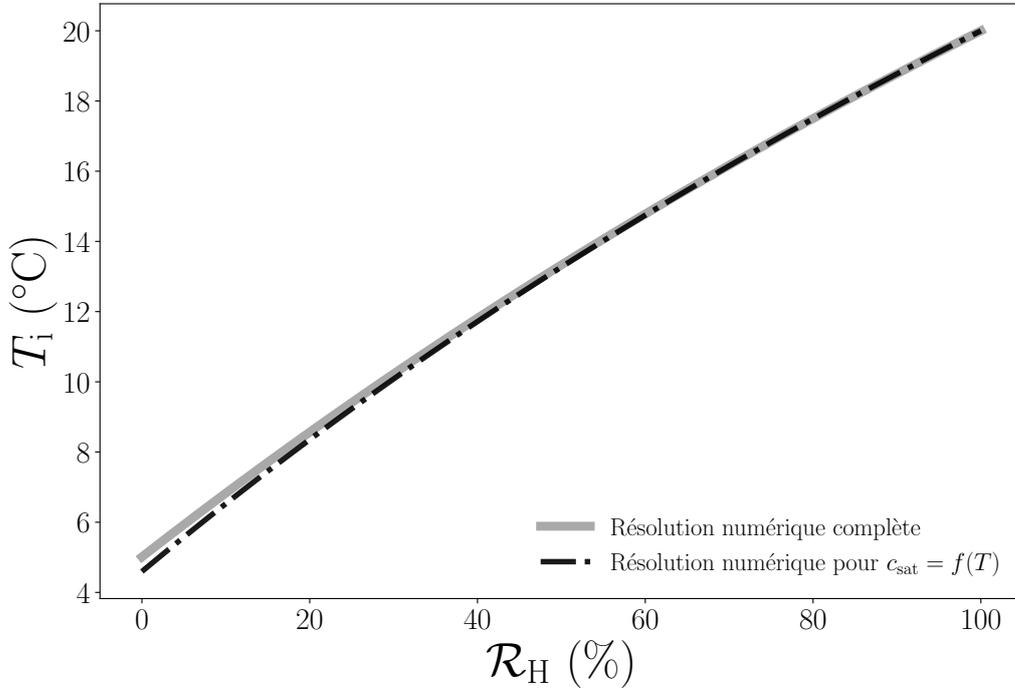
L'écriture du bilan d'énergie  $h_{\text{ev}} Q_{\text{ev}} = -Q_h$  nous donne l'expression de la chute de température dans la goutte :

$$T_\infty - T_i = \frac{h_{\text{ev}}(T_i) \mathcal{D}(T_i) c_{\text{sat}}(T_\infty)}{\lambda_{\text{air}}(\bar{T})} \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right). \quad (4.9)$$

La résolution de cette équation nous permet de déterminer la température du liquide et donc de calculer la vitesse d'évaporation du liquide (Eq. (4.7)).

### Résolution numérique

Nous proposons de déterminer la solution  $T_i$  de l'équation (4.9) en utilisant la méthode de Newton du module Scipy de Python [110]. L'évolution avec la température des paramètres physiques de l'équation (4.9) est décrite par les équations (4.1) – (4.6). La température du liquide ainsi obtenue pour  $T_\infty = 20$  °C est tracée en ligne grise pleine sur la figure 4.3.



**Figure 4.3** Température obtenue par résolution numérique du couplage entre évaporation et refroidissement. Température d'une goutte d'eau sphérique s'évaporant dans l'air à  $T_\infty = 20$  °C en fonction de l'humidité relative  $\mathcal{R}_H = c_\infty/c_{\text{sat}}(T_\infty)$ . La courbe grise est obtenue en résolvant numériquement l'équation (4.9) où  $c_{\text{sat}}(T)$ ,  $\mathcal{D}(T)$ ,  $h_{\text{ev}}(T)$  et  $\lambda_{\text{air}}(T)$  sont décrits respectivement par les équations (4.1) – (4.2), (4.3), (4.4) et (4.6). La courbe noire est obtenue en résolvant numériquement l'équation (4.10) où la variation de  $c_{\text{sat}}(T)$  est donnée par la combinaison des équations (4.1) et (4.2) et les autres paramètres sont constants, évalués à la température  $T_\infty = 20$  °C (cf. tableau 4.1)

Dans le chapitre 1, nous avons écrit l'équation précédente (Eq. (4.9)) sous une forme simplifiée (Eq. (1.15)) négligeant les dépendances de  $h_{\text{ev}}$ ,  $\mathcal{D}$  et  $\lambda_{\text{air}}$  avec la température. Nous avons donc aussi résolu numériquement l'équation implicite (1.15) que nous rappelons ici :

$$T_\infty - T_i = \kappa \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right), \quad (4.10)$$

où  $\kappa = \kappa(T_\infty) = h_{\text{ev}}(T_\infty)\mathcal{D}(T_\infty)c_{\text{sat}}(T_\infty)/\lambda_{\text{air}}(T_\infty)$  est défini dans l'équation (1.16).

Mis à part  $c_{\text{sat}}$ , les autres paramètres physiques de l'eau sont évalués à la température de l'ambiante  $T_\infty$ , leurs valeurs sont données dans la table 4.1 pour  $T_\infty = 20$  °C, ce qui correspond à  $\kappa = 40$  K.

La température du liquide ainsi obtenue est représentée en noir sur la figure 4.3. La superposition des courbes est presque parfaite. À très basse humidité, l'erreur commise est maximale et correspond à un écart de 0,4 °C ce qui valide *a posteriori* l'hypothèse faite au chapitre 1 de

ne considérer que la variation de  $c_{\text{sat}}$  avec la température pour calculer  $T_i$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Sobac *et al.* [198] dans le cadre du modèle complet qu'ils ont développé.

Dans ce cas, le flux d'évaporation (Eq. (1.12)) s'écrit :

$$Q_{\text{ev}} = Q_0 \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right), \quad (4.11)$$

avec

$$Q_0 = 4\pi R D c_{\text{sat}}(T_\infty), \quad (4.12)$$

le flux d'évaporation adiabatique d'une goutte sphérique dans une atmosphère sèche (Eq. (1.7)).

En écrivant la conservation de la masse et en considérant que  $\rho(T_i) = \rho(T_\infty)$  ce qui est raisonnable puisque  $\rho$  diminue de 0,5 % lorsque la température de l'air varie de 0 à 30 °C, on obtient le temps de vie de la goutte :

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right)^{-1}, \quad (4.13)$$

avec  $\tau_0 = \frac{\rho R_0^2}{2D c_{\text{sat}}(T_\infty)}$  (Eq. (1.9)), l'analogue de  $Q_0$  pour le temps de vie.

Le but de la suite est de développer une méthode pour calculer analytiquement le temps de vie d'une goutte sphérique ce qui implique d'obtenir analytiquement la température du liquide. Comme expliqué dans le paragraphe 1.1.2, la complexité de l'équation d'Antoine (Eq. (4.1)) empêche la résolution analytique de l'équation (4.10). Il faut donc faire une simplification sur la description de  $c_{\text{sat}}(T)/c_{\text{sat}}(T_\infty)$  pour poursuivre le calcul.

### Résolution analytique - développement limité dans le cas $T_i \approx T_\infty$

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1.2 du chapitre 1, Fuchs [86] propose d'effectuer un développement limité de l'équation de Clapeyron, dans le cas  $T \approx T_\infty$  et  $(T_\infty - T)/T_\infty \ll 1$ , pour obtenir l'expression de  $p_{\text{sat}}(T)/p_{\text{sat}}(T_\infty)$  (Eq. (1.18)). À partir de l'équation (1.18) et de l'équation (4.2) on obtient :

$$\frac{c_{\text{sat}}(T)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} \approx \frac{p_{\text{sat}}(T)}{p_{\text{sat}}(T_\infty)} \approx 1 - \frac{h_{\text{ev}} M}{\mathcal{R} T_\infty^2} (T_\infty - T). \quad (4.14)$$

L'équation (4.14) est représentée par la courbe verte sur la figure 4.4 pour  $T_\infty = 20$  °C. Nous ajoutons également sur cette figure, les données de la littérature, extraites de [167], représentées par les croix noires et l'équation d'Antoine (Eq. (4.1)) combinée avec l'équation (4.2) tracée en bleu clair.

La description proposée par Fuchs est sans surprise excellente pour  $T \approx T_\infty$  mais conduit à des erreurs de l'ordre de 30 % pour  $T = 10$  °C et de 200 % pour  $T \approx 0$  °C.

La chute de température dans le liquide, obtenue par Fuchs, est donnée dans l'équation (1.19) :

$$T_\infty - T_i = \frac{\kappa}{1 + \kappa \frac{h_{\text{ev}} M}{\mathcal{R} T_\infty^2}} (1 - \mathcal{R}_H). \quad (4.15)$$

### Résolution analytique - description linéaire de $c_{\text{sat}}(T)$

Netz et Eaton [146, 147] ont également proposé une description simplifiée de  $c_{\text{sat}}(T)$  dont les résultats ont déjà été détaillés dans le paragraphe 1.1.2 du chapitre 1. Ils utilisent une approximation linéaire de  $c_{\text{sat}}(T_i)/c_{\text{sat}}(T_\infty)$  (Eq. (1.20)) :

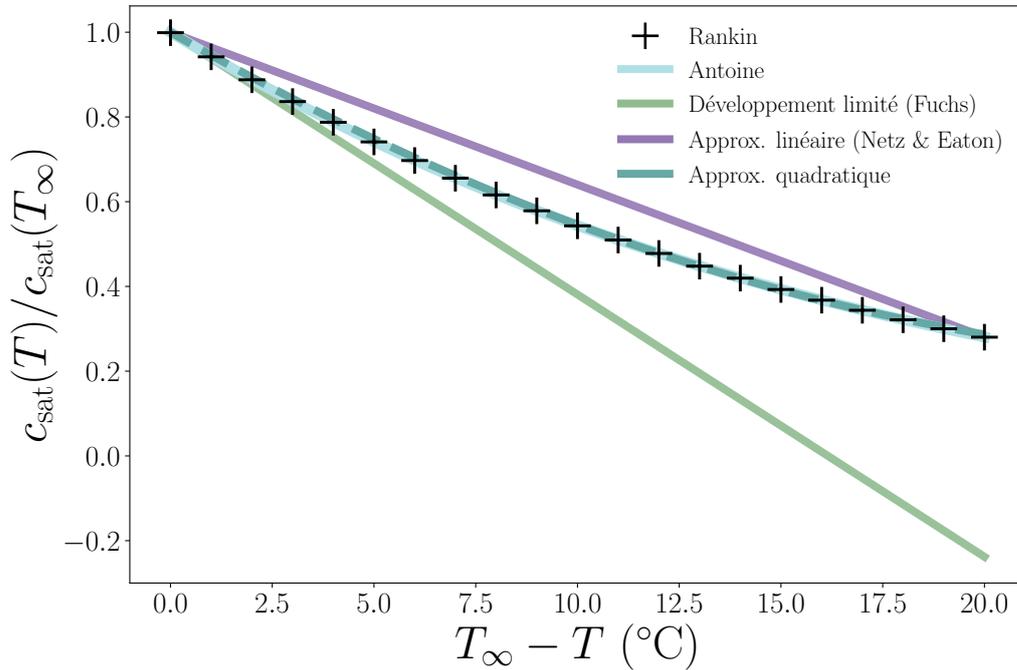
$$c_{\text{sat}}(T) = c_{\text{sat}}(T_\infty) [1 - \Gamma(T_\infty - T)], \quad (4.16)$$

avec

$$\Gamma = \frac{1}{(T_\infty - T_{\text{fus}})} \frac{c_{\text{sat}}(T_\infty) - c_{\text{sat}}(T_{\text{fus}})}{c_{\text{sat}}(T_\infty)}, \quad (4.17)$$

où  $T_{\text{fus}}$  est la température de fusion du liquide.

L'équation (4.16) est représentée par la courbe violette sur la figure 4.4 pour  $T_\infty = 20$  °C.



**Figure 4.4** Variation de la concentration de vapeur saturante avec la température. Évolution de  $c_{\text{sat}}(T)/c_{\text{sat}}(T_\infty)$  avec  $T_\infty - T$  pour  $T_\infty = 20$  °C. Les croix noires sont les données issues de la littérature [167] présentées dans la figure 4.1a combinées à l'équation (4.2). La courbe bleu clair est obtenue à partir de l'équation d'Antoine (Eq. (4.1)). La courbe verte correspond à l'équation (4.14) proposée par Fuchs [86]. La courbe violette est calculée à partir de l'approximation linéaire de Netz et Eaton [146, 147] donnée par l'équation (4.16). La courbe en pointillés bleus représente la description quadratique de  $c_{\text{sat}}(T)$  définie dans l'équation (4.21) avec  $\alpha_1 = -5,6 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-2}$ .

L'approximation linéaire, par définition, donne une bonne description de la concentration de vapeur saturante à proximité de  $T_{\text{fus}}$  et  $T_\infty$  mais conduit à des erreurs supérieures à 10 % pour  $T \in [2; 15,5]$  °C sur l'estimation de  $c_{\text{sat}}(T)/c_{\text{sat}}(T_\infty)$  et une erreur maximale de l'ordre de 20 % pour  $T \approx 8$  °C. Comme le montre la figure 4.3, la température de la goutte se situe dans la plage [4,5 ; 15] °C pour  $\mathcal{R}_H \in [0; 60]$  % là où l'erreur commise sur  $c_{\text{sat}}$  est la plus importante.

En utilisant l'équation (4.16), Netz et Eaton obtiennent la température du liquide puis le flux d'évaporation et le temps de vie de la goutte comme décrit dans le paragraphe 1.1.2. Nous rappelons ici les équations obtenues :

$$T_\infty - T_i = \frac{\kappa}{1 + \kappa\Gamma} (1 - \mathcal{R}_H); \quad (4.18)$$

$$Q_{ev} = Q_0 \frac{1 - \mathcal{R}_H}{1 + \kappa\Gamma}; \quad (4.19)$$

$$\tau = \tau_0 \frac{1 + \kappa\Gamma}{1 - \mathcal{R}_H}. \quad (4.20)$$

### Résolution analytique - description quadratique de $c_{sat}(T)$

En s'inspirant des travaux de Netz et Eaton [146,147], nous proposons de raffiner la description de l'évolution de la concentration de vapeur saturante avec la température. Nous introduisons une approximation quadratique de  $c_{sat}(T)$  permettant de décrire la courbure de la courbe, définie comme :

$$c_{sat}(T) = c_{sat}(T_\infty) \left( 1 + \alpha_1(T_\infty - T) + \alpha_2(T_\infty - T)^2 \right), \quad (4.21)$$

où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont obtenus en ajustant les données de la littérature. Pour  $T_\infty = 20$  °C les valeurs des constantes  $\kappa$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  de l'eau sont rassemblées dans la table 4.2.

$\kappa$ (K)	$\alpha_1$ (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_2$ (K <sup>-2</sup> )
40	$-5,6 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$

**Table 4.2** Valeurs des constantes  $\kappa$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  de l'eau pour  $T_\infty = 20$  °C.

Dans la table C.5 de l'annexe C nous fournissons les valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  en fonction de  $T_\infty$ .

L'équation (4.21) est représentée en pointillés bleus sur la figure 4.4. L'ordre supplémentaire fournit une meilleure description de la concentration de vapeur saturante comme le montre la figure 4.4 et l'équation (4.21) est une excellente approximation de l'équation d'Antoine.

En combinant les équations (4.10) et (4.21), on obtient :

$$\kappa\alpha_2(T_\infty - T_i)^2 + (\kappa\alpha_1 - 1)(T_\infty - T_i) + \kappa(1 - \mathcal{R}_H) = 0. \quad (4.22)$$

Parmi les deux racines de l'équation (4.22), nous gardons celle pour laquelle  $T_\infty - T_i$  diminue lorsque  $\mathcal{R}_H$  augmente, *i.e.*

$$T_\infty - T_i = \frac{1 - \kappa\alpha_1 - \sqrt{(1 - \kappa\alpha_1)^2 - 4\kappa^2\alpha_2(1 - \mathcal{R}_H)}}{2\kappa\alpha_2}. \quad (4.23)$$

Ensuite, en utilisant à nouveau l'équation (4.21), le flux d'évaporation et la durée de vie de la goutte peuvent être écrits respectivement à partir des équations (4.11) et (4.13) :

$$Q_{ev} = Q_0 \left[ \alpha_2(T_\infty - T_i)^2 + \alpha_1(T_\infty - T_i) + 1 - \mathcal{R}_H \right], \quad (4.24)$$

$$\tau = \tau_0 \left[ \alpha_2(T_\infty - T_i)^2 + \alpha_1(T_\infty - T_i) + 1 - \mathcal{R}_H \right]^{-1}, \quad (4.25)$$

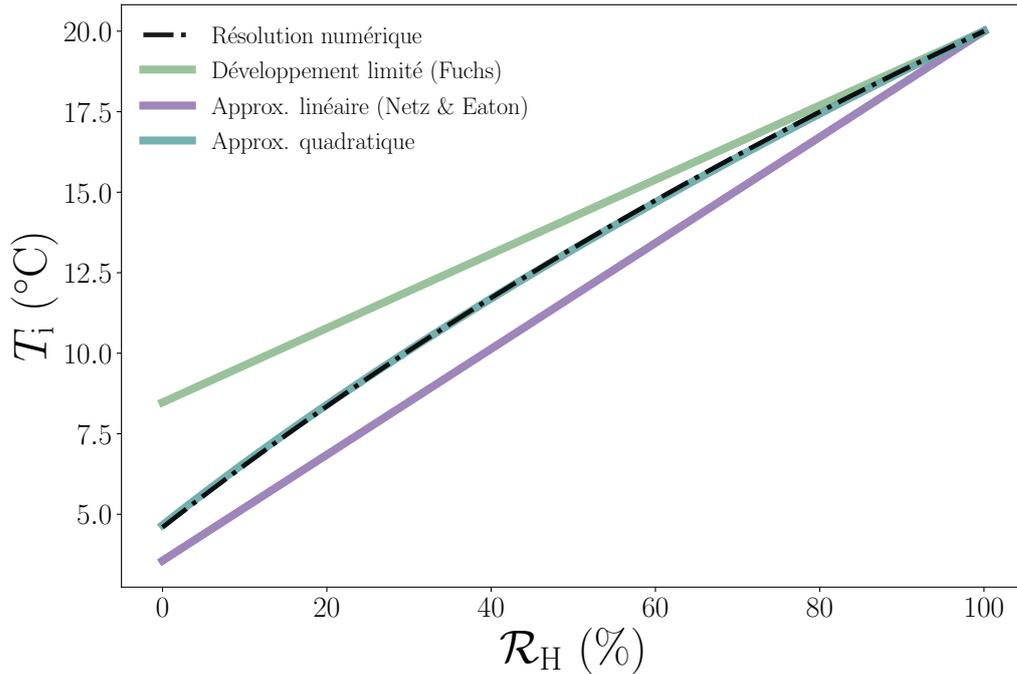
où  $T_\infty - T_i$  est déterminée par l'équation (4.23).

Dans la suite, nous allons comparer les résultats des trois méthodes de résolution analytiques présentées ici à ceux obtenus par la résolution numérique de l'équation (4.10).

### 4.1.3 Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de résolution

#### Température du liquide

Sur la figure 4.5, nous traçons la température du liquide en fonction de l'humidité relative, à  $T_\infty = 20\text{ °C}$ , obtenue à partir des équations (4.15) (développement limité), (4.18) (linéaire) et (4.23) (quadratique) que nous comparons à la solution numérique de l'équation (4.10) représentée en noire.



**Figure 4.5** Température d'une goutte sphérique en fonction de l'humidité relative. Comparaison des températures obtenues par les différentes méthodes de résolution de l'équation (4.10) à  $T_\infty = 20\text{ °C}$ . La température calculée numériquement est représentée en noire, l'équation (4.15) obtenue par Fuchs [86] est tracée en vert, l'équation (4.18) résultant de l'approximation linéaire de Netz et Eaton [146, 147] est représentée en violet et l'équation (4.23) résultant de l'approximation quadratique en bleu.

La courbe verte représente la température du liquide obtenue à partir de la méthode de Fuchs [86] (Eq. (4.15)). La chute de température dans une goutte d'eau est de l'ordre de  $10\text{ °C}$  ce qui invalide les hypothèses utilisées pour effectuer le développement limité de l'équation de Clapeyron et donc conduit à une mauvaise estimation de la température dans la goutte. L'équation (4.15) sous-estime la température de l'interface d'environ  $4\text{ °C}$  pour  $\mathcal{R}_H = 0$ . Cette méthode n'est donc pas adaptée pour calculer la température d'une goutte d'eau qui s'évapore à température ambiante. En revanche elle permet d'estimer facilement la température de liquides qui refroidissent peu comme l'octane et/ou qui s'évaporent dans une atmosphère où la pression de vapeur est proche de la pression de vapeur saturante relative ( $\mathcal{R}_H \rightarrow 1$ ).

En ce qui concerne l'approximation linéaire, représentée en violet sur la figure 4.4, nous observons que pour  $\mathcal{R}_H \leq 80\%$ , l'équation (4.18), sous-estime l'effet de refroidissement de 1 à  $1,5\text{ °C}$ .

L'approximation quadratique, représentée en bleu, permet quant à elle une très bonne description de la température du liquide sur toute la gamme d'humidité relative avec un écart maximum de 0,1 °C.

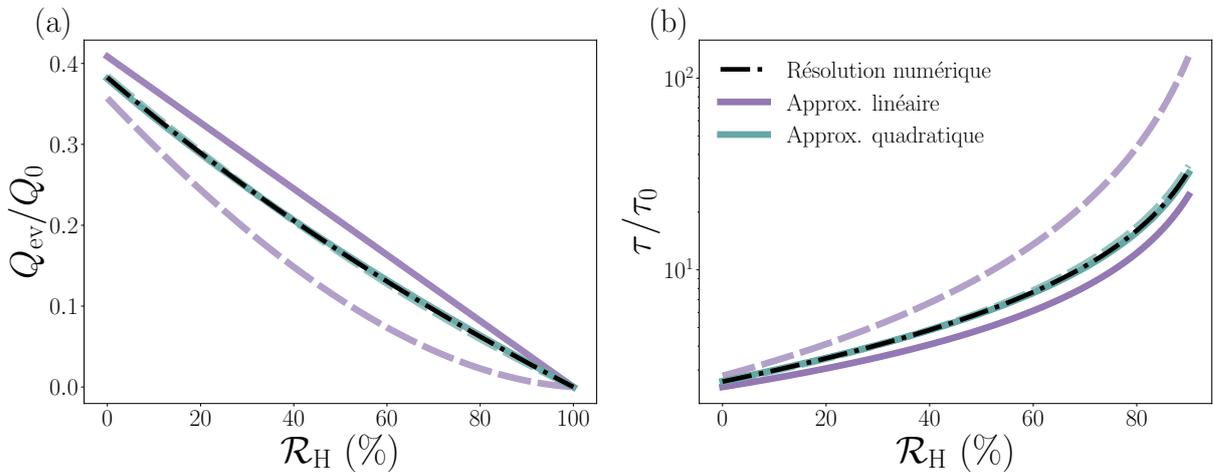
Maintenant que nous avons obtenu la température du liquide nous nous intéressons à la vitesse d'évaporation et au temps de vie des gouttes. Par souci de clarté, nous nous concentrons dans la suite uniquement sur les résultats obtenus en utilisant l'approximation linéaire et quadratique de  $c_{\text{sat}}(T)$  qui sont celles qui donnent les résultats les plus proches de ceux obtenus numériquement.

### Conséquences sur le flux d'évaporation et temps de vie des gouttes

Sur la figure 4.6a (resp. 4.6b), nous traçons le flux d'évaporation sans dimension  $Q/Q_0$  (resp. le temps de vie sans dimension  $\tau/\tau_0$ ) en fonction de l'humidité relative. Nous comparons à nouveau la solution numérique, en noir, aux résultats de l'approximation linéaire donnés par l'équation (4.19) (resp. (4.20)) représentés par la ligne violette continue et à ceux de l'approximation quadratique établis dans l'équation (4.24) (resp. (4.25)) symbolisés par la ligne bleue continue.

La figure 4.6a montre que l'équation (4.19) (courbe violette pleine) surestime le flux d'évaporation d'environ 20 %, ce qui conduit à sous-estimer la durée de vie des gouttes d'environ 15 % sur la plage  $\mathcal{R}_H \in [0; 80]$  %.

L'approximation quadratique (ligne bleue continue) se compare très bien avec la résolution numérique et atténue l'erreur observée avec l'approximation linéaire. La comparaison avec les résultats numériques montre que l'approximation quadratique conduit à sous-estimer la durée de vie de la goutte d'environ 1 %.



**Figure 4.6 Flux total d'évaporation et temps de vie d'une goutte sphérique en fonction de l'humidité relative.** **a** Flux d'évaporation  $Q_{\text{ev}}/Q_0$  et **b** Temps de vie  $\tau/\tau_0$  sans dimensions en fonction de  $\mathcal{R}_H$ . Sur les deux graphes, les résultats obtenus par la résolution numérique de l'équation (4.10) sont représentés en noir. Les résultats de l'approximation linéaire sont tracés en violet et ceux de l'approximation quadratique sont représentés en bleu. Les lignes pleines représentent les équations **a** (4.19) (violet) et (4.24) (bleu) pour le flux d'évaporation et **b** (4.20) (violet) et (4.25) (bleu) pour le temps de vie des gouttes. Avec les lignes pointillées, nous vérifions la cohérence interne des deux approximations en traçant les équations **a** (4.26) et **b** (4.27) pour lesquelles  $T_i$  est donnée soit par l'équation (4.18) pour l'approximation linéaire (pointillés violets) soit par l'équation (4.23) pour l'approximation quadratique (pointillés bleus).

Nous proposons également une seconde méthode de calcul qui consiste à utiliser l'équation d'Antoine (Eq. (4.1)) pour avoir une meilleure approximation de  $c_{\text{sat}}(T_i)$  après avoir utilisé l'équation (4.18) ou (4.23) pour calculer  $T_i$ , ce qui se fait au détriment de la cohérence interne du modèle. La concentration de vapeur saturante  $c_{\text{sat}}(T_i)$  ainsi obtenue est ensuite injectée dans l'équation (4.11) (resp. (4.13)) pour calculer le flux d'évaporation (resp. le temps de vie).

Autrement dit on calcule :

$$Q_{\text{ev}} = Q_0 \left( \frac{T_\infty}{T_i} 10^{B([C+T_\infty]^{-1} - [C+T_i]^{-1})} - \mathcal{R}_H \right), \quad (4.26)$$

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{T_\infty}{T_i} 10^{B([C+T_\infty]^{-1} - [C+T_i]^{-1})} - \mathcal{R}_H \right)^{-1}, \quad (4.27)$$

avec  $T_i$  donnée soit par l'équation (4.18) pour l'approximation linéaire, soit par l'équation (4.23) pour l'approximation quadratique.

Les résultats sont représentés par les lignes pointillées (violette pour l'approximation linéaire et bleue pour l'approximation quadratique) sur la figure 4.6a pour le flux d'évaporation et 4.6b pour le temps de vie des gouttes.

En raison de la surestimation de l'effet de refroidissement observée dans la figure 4.5 et de la description précise de la concentration de vapeur saturante dans la deuxième étape du calcul, le flux d'évaporation donné par l'équation (4.26) et calculé pour  $T_i$  obtenue dans l'approximation linéaire (Eq. (4.18)) est maintenant sous-estimé de 30 %. La durée de vie est surestimée d'environ 50 % sur la majorité de la gamme d'humidité et l'erreur commise est d'environ 170 % à haute humidité relative ( $\mathcal{R}_H = 80$  %).

L'approximation linéaire utilisée avec les deux approches précédentes prédit donc les tendances correctes pour le taux d'évaporation et la durée de vie des gouttes mais conduit à des valeurs significativement mal estimées. Les deux approches sont également incohérentes dans leurs prédictions. Naturellement, l'erreur commise dépend de la température atmosphérique  $T_\infty$  et de l'humidité relative  $\mathcal{R}_H$ . Ici, nous nous sommes limités à une situation courante où  $T_\infty = 20$  °C. Pour des conditions où la température interfaciale tend soit vers la température atmosphérique, *i.e.* à haute humidité, soit vers la température de fusion  $T_{\text{fus}}$ , l'approximation linéaire donnera de meilleurs résultats.

En revanche, en obtenant la température du liquide dans l'approximation quadratique (Eq. (4.23)) et en l'insérant dans les équations (4.26) et (4.27) nous obtenons les mêmes résultats pour  $Q_{\text{ev}}$  et  $\tau$  que ceux obtenus avec les équations (4.24) et (4.25). Les deux approches sont cohérentes dans leurs prédictions comme le montre la superposition des lignes bleues pointillées et continues sur la figure 4.6. De plus, elles donnent des résultats très proches des résultats numériques dans les deux cas.

#### 4.1.4 Conclusion partielle

En nous basant sur les données et les modèles de la littérature, nous avons obtenu une description fiable de la variation des propriétés physico-chimiques du système avec la température. Nous avons ainsi pu, en utilisant des outils numériques, résoudre le couplage entre l'évaporation et le refroidissement du liquide et calculer la température du liquide pour le problème complet. Nous avons alors montré qu'il est suffisant de prendre uniquement en compte la variation de la concentration de vapeur saturante avec la température pour décrire quantitativement la chute de température dans la goutte. Nous avons ensuite étudié deux modèles de la littérature propo-

sant des descriptions simplifiées de la variation de la concentration de vapeur saturante avec la température pour calculer analytiquement la température d'une goutte d'eau qui s'évapore.

En nous inspirant du modèle développé par Netz et Eaton [146, 147], nous avons alors proposé une description quadratique de la concentration de vapeur saturante qui rend très bien compte des valeurs de la littérature et qui permet de calculer analytiquement et avec une bonne précision, la température de la goutte, son flux d'évaporation et son temps de vie. Nous nous sommes concentrés ici sur des gouttes d'eau s'évaporant dans l'air à température ambiante, mais cette étude peut être adaptée à d'autres liquides et à d'autres conditions atmosphériques. Elle peut notamment être utile pour évaluer l'ampleur du refroidissement induit par l'évaporation d'un liquide quelconque et ainsi déterminer si le modèle adiabatique s'applique.

Notre modèle permet d'obtenir de manière précise la température du liquide et donc le temps de vie d'une goutte sphérique mais il repose sur la détermination de trois coefficients  $\kappa$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Le calcul de  $\kappa$  à température ambiante ne pose pas de réel problème car les propriétés physico-chimiques d'intérêts sont pour la plupart répertoriées dans des tables de physique à une température autour de 20 °C. En revanche, pour obtenir  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  il faut avoir accès aux coefficients d'Antoine ou bien aux valeurs de la pression saturante sur toute la gamme de température considérée. Or, ces valeurs ne sont pas forcément facilement accessible pour tous les liquides et/ou toutes les gammes de températures. En revanche, le calcul du facteur de refroidissement obtenu par Netz et Eaton dans l'équation (4.18), ne repose que sur la détermination de  $\kappa$  et sur la connaissance de la température de fusion du liquide et des valeurs de  $p_{\text{sat}}$  à deux températures, la température de fusion et une température « ambiante ». Ces grandeurs sont en général accessibles, pour la plupart des liquides, dans un handbook de physique. Le facteur de refroidissement de Netz et Eaton permet donc une estimation rapide et simple de l'amplitude du refroidissement de quasiment n'importe quel liquide.

Nous allons à présent utiliser la description quadratique de  $c_{\text{sat}}(T)$  développée précédemment pour étendre notre modèle au cas d'une goutte sphérique s'évaporant, en régime diffusif, alors qu'elle est posée sur une fibre avec laquelle elle échange de la chaleur.

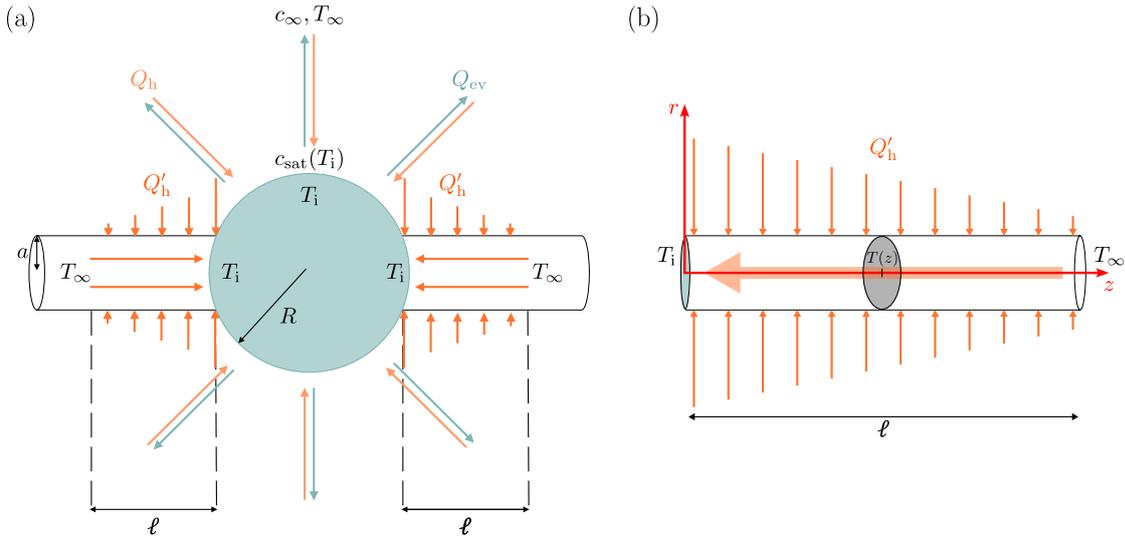
## 4.2 Refroidissement et évaporation d'une goutte posée sur une fibre

### 4.2.1 Calcul du flux de chaleur échangé entre la goutte et la fibre

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, l'évaporation d'une goutte sur une fibre est correctement modélisée par celle d'une goutte sphérique. On considère donc ici une goutte sphérique de rayon  $R \leq 0,5$  mm déposée sur une fibre de rayon  $a \ll \ell_c$  s'évaporant en régime diffusif quasi-stationnaire (cf. 1.1.1). Les radiations et la convection naturelle sont négligeables pour cette gamme de taille de goutte (cf. 1.1.3 et 1.1.4). Le flux d'évaporation de la goutte est défini dans l'équation (4.11) et le flux de chaleur qu'elle reçoit de l'atmosphère est supposé être égal à celui reçu par une sphère isolée en régime purement diffusif et stationnaire, défini dans l'équation (1.14). Nous proposons d'adapter le modèle de Fuchs [86], décrit dans la partie 1.3.2 du chapitre 1, pour calculer le flux de chaleur  $Q'_h$  échangé entre la fibre et la goutte dans le cas d'une goutte sphérique posée sur une fibre horizontale. Le calcul de  $Q'_h$  prend en compte la conduction de chaleur dans la fibre et le flux de chaleur apporté à la fibre par l'atmosphère. La longueur sur laquelle s'établit le gradient de température dans la fibre est notée  $\ell$ .

La goutte est à la température  $T_i$ , supposée uniforme dans le liquide, et inférieure à la température de l'air environnant  $T_\infty$ . La longueur  $\ell$  sur laquelle s'établit le gradient de température dans la fibre est supposée grande devant le rayon de la fibre si bien que la température est uniforme dans la section de la fibre et ne dépend que de  $z$ .

La figure 4.7a représente schématiquement la situation considérée. Pour calculer le profil de température  $T(z)$  dans la fibre nous considérons uniquement un des deux côtés de la fibre et nous adoptons le système de coordonnées cylindriques centré sur l'interface liquide/solide représenté sur la figure 4.7b.



**Figure 4.7 Flux de chaleurs échangés entre une goutte sphérique posée sur une fibre et son environnement.** **a** Représentation schématique des flux de chaleur et de matière échangés entre la goutte et son environnement. **b** Système de coordonnées utilisé pour calculer la température dans la fibre.

Le bilan d'énergie du système s'écrit :

$$h_{ev}Q_{ev} = -(Q_h + 2Q'_h). \quad (4.28)$$

Le flux de chaleur échangé entre la fibre et la goutte est défini dans l'équation (1.94) :

$$Q'_h = -\pi a^2 \lambda_s \left. \vec{\nabla} T \right|_{z=0}, \quad (4.29)$$

où  $\lambda_s$  est la conductivité thermique de la fibre. Comme expliqué dans le chapitre 1, le champ de température dans la fibre est solution de l'équation (1.95) (cf. 1.3.2) :

$$-2\pi a \lambda_{air} \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=a} = \pi a^2 \lambda_s \frac{d^2 T}{dz^2}. \quad (4.30)$$

Dans son modèle, Fuchs [86] estime le gradient de température dans l'air par analogie avec l'électrostatique pour un cylindre infiniment long (cf. 1.3.2) :

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=a} \approx \frac{T_\infty - T(z)}{a \ln(\mathcal{L}_c/a)}. \quad (4.31)$$

Cette méthode a l'inconvénient de nécessiter l'introduction d'une longueur de coupure  $\mathcal{L}_c \gg \ell \gg a$ .

Le problème considéré ici est celui d'un cylindre de longueur  $\ell \gg a$ , représenté sur la figure 4.7b, qui reçoit un flux de chaleur purement diffusif de l'atmosphère avec les conditions aux limites suivantes : (a) la température à la surface de la fibre sèche est égale à  $T(z)$  et (b) la température loin de la fibre est égale à  $T_\infty$ . Ce problème est analogue à celui de l'évaporation d'un cylindre de liquide, traité analytiquement dans la partie 3.2 du chapitre 3. Dans ce chapitre, le flux surfacique d'évaporation  $j_{\text{large}} = -\mathcal{D} \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=a}$  (Eq. (3.16)) a été obtenu analytiquement pour un manchon de longueur infinie. Par analogie entre le transport de masse et de chaleur, on peut obtenir le gradient de température dans l'air, évalué en  $r = a$ , à partir de l'équation (3.16) :

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=a} = \frac{\pi(T_\infty - T_i)}{2a f(\ell/(2a))}, \quad (4.32)$$

où  $f(x) = 2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \frac{\pi}{2} \ln(x)$  est définie dans l'équation (3.16).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'équation (3.16) décrit très bien les résultats obtenus numériquement pour l'évaporation d'un manchon de longueur finie tant que  $L \geq a$ . On s'attend donc à ce que l'équation (4.32) soit une bonne approximation du gradient de température dans l'air dans la situation considérée ici.

En insérant l'équation (4.32) dans l'équation (4.30) et en posant  $\Theta(z) = T_\infty - T(z)$ , on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2\Theta}{dz^2} = \frac{\Theta}{\ell^2}, \quad (4.33)$$

où l'expression de la longueur  $\ell$  est donnée par :

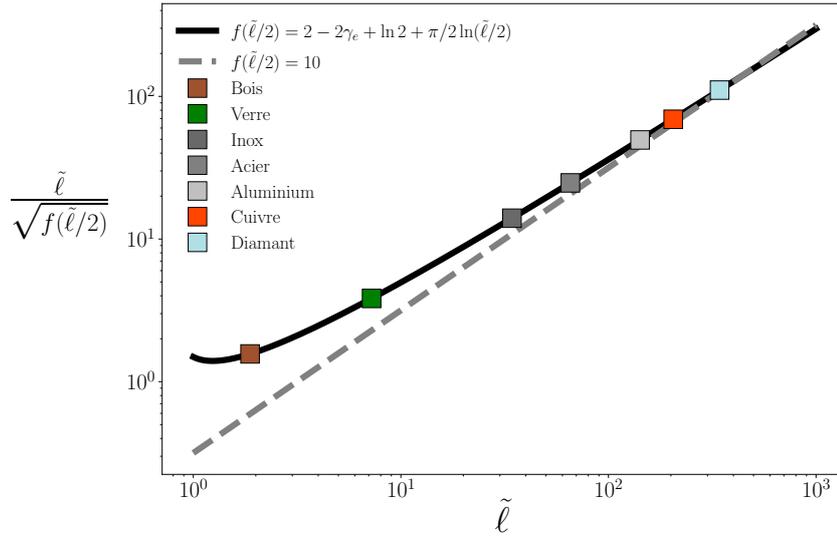
$$\tilde{\ell} = \frac{\ell}{a} = \sqrt{\frac{f(\tilde{\ell}/2)\lambda_s}{\pi\lambda_{\text{air}}}}. \quad (4.34)$$

Cette équation est implicite et ne nous permet pas d'obtenir une expression analytique pour  $\ell$ . On cherche donc à évaluer la valeur de la valeur de la fonction  $f$  qui dépend de  $\tilde{\ell}$  et donc de la conductivité thermique du solide.

Pour estimer la longueur caractéristique sur laquelle s'établit le gradient de température dans la fibre  $\tilde{\ell}$ , on trace en noir sur la figure 4.8 l'évolution de  $\frac{\tilde{\ell}}{\sqrt{f(\tilde{\ell}/2)}}$  où  $f(\tilde{\ell}/2)$  est donnée dans l'équation (3.16). La longueur d'établissement du gradient de température dans la fibre  $\tilde{\ell}$  a aussi été obtenue en résolvant numériquement l'équation (4.34) en utilisant la méthode de Newton du module Scipy de Python [110] pour différents solides dont la conductivité thermique varie de  $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour le bois à  $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour le diamant. Les résultats obtenus sont symbolisés par les carrés sur la figure 4.8. La plupart des solides ont une conductivité thermique entre  $10^{-2} - 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour les bons isolants comme le liège ou le bois et  $10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour les métaux. La conductivité thermique du verre est de l'ordre de l'unité. L'approximation  $f(\tilde{\ell}/2) = 10$ , correspondant à  $\tilde{\ell} \approx 400$ , décrit en bonne approximation les résultats pour toute la gamme de conductivité thermique testée qui correspond à la gamme de conductivité thermique des solides usuels (cf.Fig. 4.8). On fixe donc  $f(\tilde{\ell}/2) \approx 10$  dans toute la suite ce qui donne :

$$\ell \approx a \sqrt{\frac{10\lambda_s}{\pi\lambda_{\text{air}}}}. \quad (4.35)$$

Cette approximation fournit des résultats très similaires à ceux obtenus par Fuchs pour  $\mathcal{L}_c/a = 500$ .



**Figure 4.8** Longueur caractéristique sur laquelle s'établit le gradient de température dans la fibre. Évolution de  $\frac{\tilde{\ell}}{\sqrt{f(\tilde{\ell}/2)}}$  en fonction de  $\tilde{\ell}$  pour  $f(\tilde{\ell}/2) = 2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \pi/2 \ln(\tilde{\ell}/2)$  (Eq. (3.16)) en noir et pour  $f(\tilde{\ell}/2) = 10$  en gris. Les carrés représentent la solution de l'équation (4.34) pour différents matériaux dont la conductivité thermique varie de  $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour le bois à  $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour le diamant.

La résolution de l'équation différentielle (4.33) en suivant la méthode détaillée dans la chapitre 1 nous permet d'exprimer  $Q'_h$  à partir de l'équation (4.29) :

$$Q'_h \approx -\pi a (T_\infty - T_i) \times \sqrt{\frac{\pi \lambda_{\text{air}} \lambda_s}{10}}. \quad (4.36)$$

## 4.2.2 Température dans une goutte sur une fibre – rôle de la fibre dans les échanges thermiques

### Quantification du rôle de la fibre dans les échanges de chaleur – Nombre $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$

Le nombre  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  (Eq. (1.100)) qui quantifie l'importance de la fibre dans les échanges thermiques s'écrit dans cette situation  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} = 2Q'_h/Q_h$  :

$$\mathcal{Q}_{\text{fibre}} = \frac{a}{R} \sqrt{\frac{\pi \lambda_s}{40 \lambda_{\text{air}}}}. \quad (4.37)$$

En adaptant l'équation (1.101) à notre système, on obtient l'expression implicite de la chute de température dans la goutte en fonction de  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  :

$$\Delta T (1 + \mathcal{Q}_{\text{fibre}}) = \kappa \left( \frac{c_{\text{sat}}(T_i)}{c_{\text{sat}}(T_\infty)} - \mathcal{R}_H \right). \quad (4.38)$$

Le nombre  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  prend en compte la géométrie du système en comparant la taille de la goutte à celle de la fibre ainsi que la différence de conductivité thermique entre l'air et la fibre. Ce nombre est deux fois plus grand que celui obtenu par Fuchs [86] dans le cas d'une goutte pendante pour

$\mathcal{L}_c/a = 500$  (cf. 1.3.2) car sur une fibre horizontale la goutte reçoit un flux de chaleur des deux côtés contrairement à la goutte pendante.

Pour des systèmes où  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \ll 1$ , on retrouve le cas d'une sphère isolée, la présence de la fibre est négligeable dans les échanges de chaleur et la température du liquide dépend uniquement de ses propriétés physico-chimiques. Ce cas de figure est observé pour une fibre très isolante et/ou une fibre très petite comparée à la taille de la goutte. Pour  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \gg 1$ , le flux de chaleur apporté par la fibre est très grand devant celui apporté par l'atmosphère : la fibre thermalise la goutte à chaque instant, la température du liquide tend vers la température de l'ambiante, l'évaporation du liquide se fait de manière quasi-isotherme. Ce cas de figure est observé pour des fibres conductrices. Le cas  $a \gg R$  est aussi possible mais conduit à une morphologie d'équilibre de *coquille* qui n'a pas été étudiée pendant cette thèse.

### Calculs asymptotiques de la chute de température dans la goutte

En utilisant la description quadratique de  $c_{\text{sat}}(T)$  proposée dans la partie précédente (Eq. (4.21)) et en ne gardant que la solution décroissante avec  $\mathcal{R}_H$ , on obtient la température de la goutte à partir de l'équation (4.38) :

$$T_\infty - T_i = \frac{1 + \mathcal{Q}_{\text{fibre}} - \kappa\alpha_1 - \sqrt{[1 + \mathcal{Q}_{\text{fibre}} - \kappa\alpha_1]^2 - 4\kappa^2\alpha_2(1 - \mathcal{R}_H)}}{2\kappa\alpha_2}, \quad (4.39)$$

qui dépend du rayon de la goutte  $R$  via  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$ .

À partir de l'équation (4.39), on peut obtenir les valeurs asymptotiques de la chute de température dans la goutte en comparant  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  à  $1 - \kappa\alpha_1$ . Prenons l'exemple d'une goutte d'eau. Pour  $T_\infty = 20$  °C, les valeurs de  $\kappa$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont rassemblées dans la table 4.2 et on a  $\kappa\alpha_1 \approx -2$  *i.e.*  $1 - \kappa\alpha_1 \approx 3$ .

**Cas où  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \ll 1 - \kappa\alpha_1 \approx 3$**

Dans ce cas on retrouve le cas d'une sphère isolée de l'équation (4.23) :

$$T_\infty - T_i \approx \frac{1 - \kappa\alpha_1 - \sqrt{(1 - \kappa\alpha_1)^2 - 4\kappa^2\alpha_2(1 - \mathcal{R}_H)}}{2\kappa\alpha_2}. \quad (4.40)$$

**Cas où  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \gg 1 - \kappa\alpha_1 \approx 3$**

Dans ce cas la chute de température s'écrit :

$$T_\infty - T_i \approx \frac{\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4\kappa^2\alpha_2(1 - \mathcal{R}_H)}{\mathcal{Q}_{\text{fibre}}^2}} \right)}{2\kappa\alpha_2}. \quad (4.41)$$

Or, pour l'eau,  $4\kappa^2\alpha_2 \approx 6 \ll \mathcal{Q}_{\text{fibre}}^2$ , dans le cas où  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \ll 1 - \kappa\alpha_1 \approx 3$ . On peut donc écrire le développement limité du terme  $\sqrt{1 - 4\kappa^2\alpha_2(1 - \mathcal{R}_H)/\mathcal{Q}_{\text{fibre}}^2}$ , et ainsi obtenir :

$$T_\infty - T_i \approx \frac{\kappa}{\mathcal{Q}_{\text{fibre}}}(1 - \mathcal{R}_H), \quad (4.42)$$

la valeur asymptotique de  $T_\infty - T_i$  pour une goutte d'eau posée sur une fibre tel que le nombre sans dimension du système  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  est grand devant  $1 - \kappa\alpha_1 \approx 3$ .

### 4.2.3 Calculs du flux d'évaporation et du temps de vie d'une goutte sphérique sur une fibre

En insérant la différence de température donnée par l'équation (4.39) dans l'équation (4.24) on obtient le flux d'évaporation  $Q_{\text{ev}}$ . L'écriture de la conservation de la masse  $Q_{\text{ev}} = -\rho \frac{d\Omega}{dt}$  avec  $\Omega$  le volume de la goutte sphérique, donne l'équation différentielle suivante :

$$R \frac{dR}{dt} + \frac{\mathcal{D}c_{\text{sat}}(T_{\infty})}{\rho} \left( \alpha_2(T_{\infty} - T_i)^2 + \alpha_1(T_{\infty} - T_i) + 1 - \mathcal{R}_H \right) = 0, \quad (4.43)$$

dans laquelle  $T_{\infty} - T_i$  est définie par l'équation (4.39). L'intégration de cette équation différentielle entre  $R = R_0$ , le rayon initial de la goutte et  $R = 0$  donne le temps de vie de la goutte  $\tau_{\text{theo}}$ . La différence de température dépend de manière complexe du rayon de la goutte ce qui nous empêche de résoudre cette équation analytiquement. Nous proposons donc de calculer  $\tau_{\text{theo}}$  en résolvant numériquement l'équation (4.43) en utilisant le module `odeint` de `Scipy` sur `Python`.

Dans la fin de ce chapitre nous allons comparer les temps de vie prédits par le modèle à ceux que nous mesurons expérimentalement.

## 4.3 Comparaison entre les temps de vie des gouttes mesurés expérimentalement et les prédictions du modèle

### 4.3.1 Description des expériences et résultats bruts

#### Montage expérimental

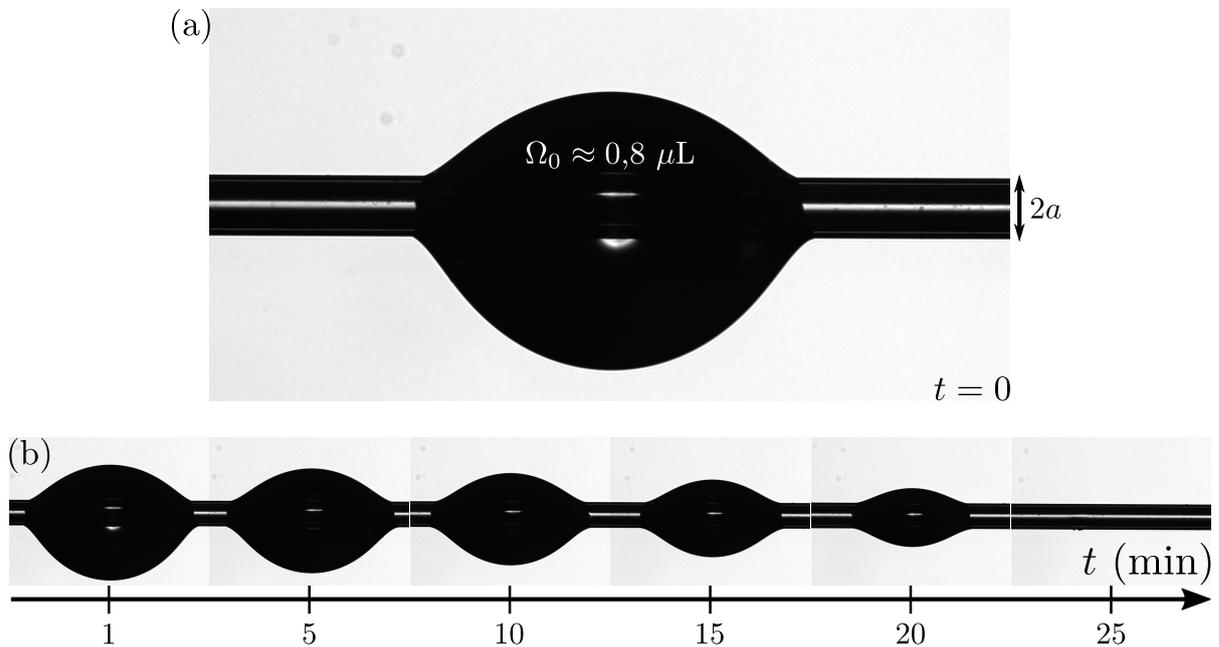
Pour mesurer expérimentalement le temps de vie d'une goutte sur une fibre, nous utilisons des fibres de verre fournies par Saint-Gobain et des fibres de cuivre achetées chez Goodfellow (CU005270) de diamètre  $2a = 250 \mu\text{m}$ . On prélève à la pipette (Eppendorf 0,1 - 2,5  $\mu\text{L}$ ) un volume de liquide de 1  $\mu\text{L}$  qui est ensuite déposé sur une fibre horizontale, préalablement activée par un générateur de plasma (Electro-Technics Products). Pour estimer le volume effectivement déposé, on mesure par analyse d'image le volume de la goutte sur la première image contenant une goutte entière en faisant l'hypothèse que la goutte est axisymétrique. On trouve  $\Omega_0 \approx 0,8 \mu\text{L}$ . Félix Keil, au cours de son stage de L3, encadré par François Boulogne et moi-même, a mesuré les dimensions initiales d'une goutte d'eau déposée sur une lame de verre propre, lavée à l'eau savonneuse puis à l'acétone puis à l'éthanol. Le dépôt est effectué avec la même pipette réglée pour déposer 1  $\mu\text{L}$  et les mesures sont faites avec un appareil commercial de la marque Kruss (Drop Shape Analyzer DSA 40 avec le logiciel Advanced). Cet appareil permet d'obtenir des images en vue de côté de la goutte sessile puis en ajustant le profil de la goutte avec une forme donnée, ici une calotte sphérique, mesure les dimensions, le volume et l'angle de contact de la goutte. Sur 46 mesures effectuées sur deux lames de microscopes différentes on obtient  $\Omega_0 = 0,8 \pm 0,1 \mu\text{L}$ . Dans toute la suite du chapitre on considère donc que  $\Omega_0 \approx 0,8 \mu\text{L}$ . Les dimensions initiales de la goutte sont de l'ordre de  $R_0 = (3\Omega_0/(4\pi))^{1/3} \approx 0,6 \text{ mm}$ . On peut donc négliger les effets radiatifs (cf. 1.1.3) et de convection naturelle (cf. 1.1.4).

La fibre sur laquelle est déposée la goutte est placée dans une soufflerie maison, éteinte pour les expériences en diffusion simple, que j'ai construite pendant ma thèse. Ce dispositif sera détaillé dans le chapitre 6. Ce qui est important ici est que la fibre sur laquelle est déposée la goutte est placée dans une boîte de dimensions 110x40x40  $\text{cm}^3$ , dont un des côtés est ouvert. La présence

### 4.3. Comparaison entre les temps de vie des gouttes mesurés expérimentalement et les prédictions du modèle

de la boîte limite la sensibilité du système aux mouvements d'air dans la pièce. Le système est observé en vue de côté avec un microscope horizontal « maison » que j'ai construit pendant ma thèse. Le microscope est équipé d'un objectif à longue distance de travail de grossissement 2x (Mitutoyo). Les images sont capturées à intervalles de temps réguliers (1 image par seconde) par une caméra Basler monochrome de résolution 20 MP (acA5472-17um).

La mesure du temps de vie est effectuée en mesurant le temps écoulé entre la première image sur laquelle on voit la goutte et la première image sur laquelle on ne voit plus de liquide sur la fibre. Les incertitudes sur la mesure sont donc de l'ordre d'une dizaine de seconde. Un exemple de photographies prises à intervalles réguliers d'une goutte d'eau placée sur une fibre de verre est représenté sur la figure 4.9.



**Figure 4.9 Détermination expérimentale du temps de vie d'une goutte sur une fibre.** Photographies de gouttes d'eau de volume initial  $\Omega(t=0) \approx 0,8 \mu\text{L}$  sur une fibre de verre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$  observées en vue de côté à l'aide d'un microscope équipé d'un objectif de grossissement 2x. L'humidité est  $\mathcal{R}_H^{\text{exp}} = 45,9 \%$  et la température dans la pièce  $T_{\text{exp}} = 21,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . **a** Situation initiale,  $\Omega \approx 0,8 \mu\text{L}$ . **b** Évolution du système en fonction du temps, jusqu'à évaporation complète de la goutte. Le temps de vie est mesuré entre la première image contenant la goutte et la première image où elle a disparu. Les images sont centrées sur la goutte et ne renseignent pas sur le mode d'évaporation du liquide.

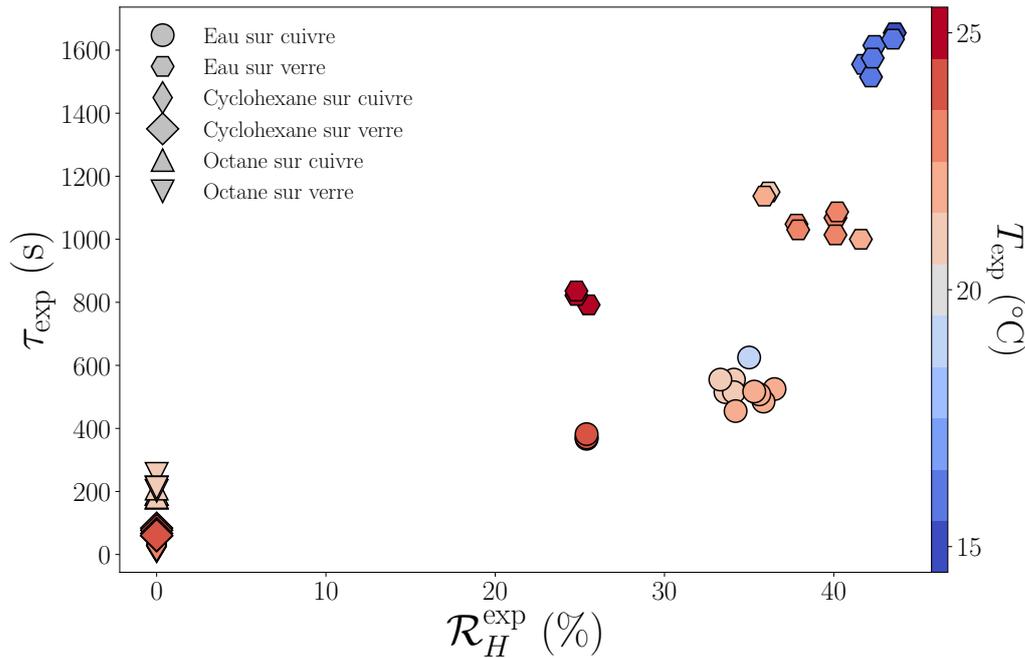
Le volume initial choisi ainsi que la taille de la fibre nous placent dans la zone de métastabilité des deux morphologies d'équilibre d'une goutte sur une fibre (cf. diagramme de Chou *et al.* [51], Fig. 3.6). La morphologie observée dépend donc de la façon de déposer la goutte sur la fibre. Le temps de vie est mesuré uniquement lorsque la goutte adopte une morphologie *perle*. Cette dernière est obtenue de manière très répétable (pour les liquides simples testés) lorsqu'on a pris l'habitude de déposer la goutte à la pipette.

Les liquides que j'ai testés sont : l'eau distillée (résistivité =  $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ), le cyclohexane et l'octane. Les alcanes ont tous une pureté supérieure à 99,5 % et proviennent de Sigma. La salle dans laquelle les expériences sont réalisées n'est ni régulée en température ni en humidité. Ces

deux paramètres ( $T_{\text{exp}}, \mathcal{R}_H^{\text{exp}}$ ) ont donc été mesurés à l'aide d'un hygromètre commercial pour chaque expérience.

### Résultats expérimentaux bruts

Sur la figure 4.10, les temps de vie mesurés expérimentalement sont représentés en fonction de l'humidité relative  $\mathcal{R}_H^{\text{exp}} = c_{\infty}/c_{\text{sat}}(T_{\infty})$ . Pour les gouttes d'eau, l'humidité relative est mesurée par l'hygromètre commercial. L'atmosphère étant dépourvue de vapeur de cyclohexane ou d'octane,  $\mathcal{R}_H^{\text{exp}} = 0$  pour les alcanes. La couleur des points renseigne sur la température de l'air loin de la goutte  $T_{\text{exp}}$  lors de la mesure du temps de vie de chaque goutte.



**Figure 4.10** Temps de vie mesurés en fonction de l'humidité relative et de la température de l'air. Les gouttes sont déposées sur des fibres de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$  et ont un volume initial  $\Omega_0 \approx 0,8 \mu\text{L}$ . La température  $T_{\text{exp}}$  et l'humidité relative  $\mathcal{R}_H^{\text{exp}}$  sont mesurées avec un hygromètre électronique.

La température varie entre 15 °C et 25 °C ce qui a un effet non négligeable sur la vitesse d'évaporation du liquide et qui nous empêche de comparer directement entre eux les résultats obtenus pour un couple liquide/solide donné à humidité relative constante. C'est ce qu'on peut observer par exemple sur la figure 4.10 où les résultats obtenus pour une goutte d'eau sur une fibre de cuivre (cercles) à  $\mathcal{R}_H \approx 35 \%$  ne sont pas superposés car la température varie entre 19 et 22 °C.

Pour comprendre l'effet de la température de l'air sur la vitesse d'évaporation on peut regarder la variation de  $\tau_0$ , le temps de vie d'une goutte sphérique de rayon initial  $R_0$  s'évaporant de manière adiabatique dans une atmosphère dépourvue de vapeur ( $\mathcal{R}_H = 0$ ), défini dans l'équation (1.9). Le rayon initial de la goutte est calculé à partir de son volume initial,  $R_0 = (3\Omega_0/(4\pi))^{1/3}$ . Prenons l'exemple d'une goutte d'eau. D'après la partie 4.1.1, les paramètres physico-chimiques du liquide qui varient significativement avec la température sont la concentration de vapeur saturante et le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. On calcule donc  $\tau_0(T) = \rho R_0^2 / (2D(T)c_{\text{sat}}(T))$  où la valeur de  $\rho$  est évaluée à 20 °C, température à laquelle

### 4.3. Comparaison entre les temps de vie des gouttes mesurés expérimentalement et les prédictions du modèle

la plupart des constantes sont tabulées pour les différents liquides testés. Les variations de  $c_{\text{sat}}$  et de  $\mathcal{D}$  avec la température sont respectivement données par l'équation d'Antoine (4.1) et l'équation de Fuller (4.3). On obtient pour une goutte d'eau,  $\tau_0(15\text{ °C}) \approx 633\text{ s}$  et  $\tau_0(25\text{ °C}) \approx 332\text{ s}$ . L'augmentation de la température de l'air de  $10\text{ °C}$  a donc un effet non négligeable sur la vitesse d'évaporation du liquide. Ici, nous avons pris l'exemple d'une goutte d'eau mais ces conclusions sont également valables pour les alcanes. Pour calculer  $\tau_0(T)$  pour le cyclohexane et l'octane, nous avons besoin d'estimer  $c_{\text{sat}}(T)$  et  $\mathcal{D}(T)$ . Dans la table C.6 de l'annexe C, nous fournissons les valeurs de  $p_{\text{sat}}(T)$  extraites de la littérature pour le cyclohexane et l'octane ainsi que les coefficients d'Antoine (cf. Table C.2) obtenus par ajustement de ces données. Les volumes de diffusion moléculaires du cyclohexane et de l'octane ainsi que les valeurs des masses volumiques et des enthalpies de vaporisation du liquide à  $T = 20\text{ °C}$  sont également données dans la table C.1 de l'annexe C.

#### Prise en compte de l'effet de $\mathcal{R}_H$ et de $T_\infty$ sur les résultats expérimentaux

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus pour différents liquides, à différentes humidité relative et température de l'air, nous représentons sur la figure 4.11, les temps de vie expérimentaux en fonction des temps de vie  $\tau_{\text{iso}}^S = \tau_0(T_{\text{exp}})/(1 - \mathcal{R}_H^{\text{exp}})$  (Eq. (1.8)) d'une goutte sphérique s'évaporant de manière adiabatique dans les mêmes conditions expérimentales (liquide, volume initial, température, humidité relative).

La courbe noire pointillée de la figure 4.11 représente l'équation  $\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{iso}}^S$ . On constate sur la figure 4.11 que cette équation décrit correctement les résultats obtenus pour tous les liquides testés placés sur un fil de cuivre ainsi que les résultats obtenus pour l'octane placé sur une fibre de verre. En revanche, il y a un écart systématique entre le cas idéal d'une goutte sphérique s'évaporant de manière adiabatique et ce qui est mesuré pour une goutte d'eau ou de cyclohexane placée sur une fibre de verre.

### 4.3.2 Discussion et comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux

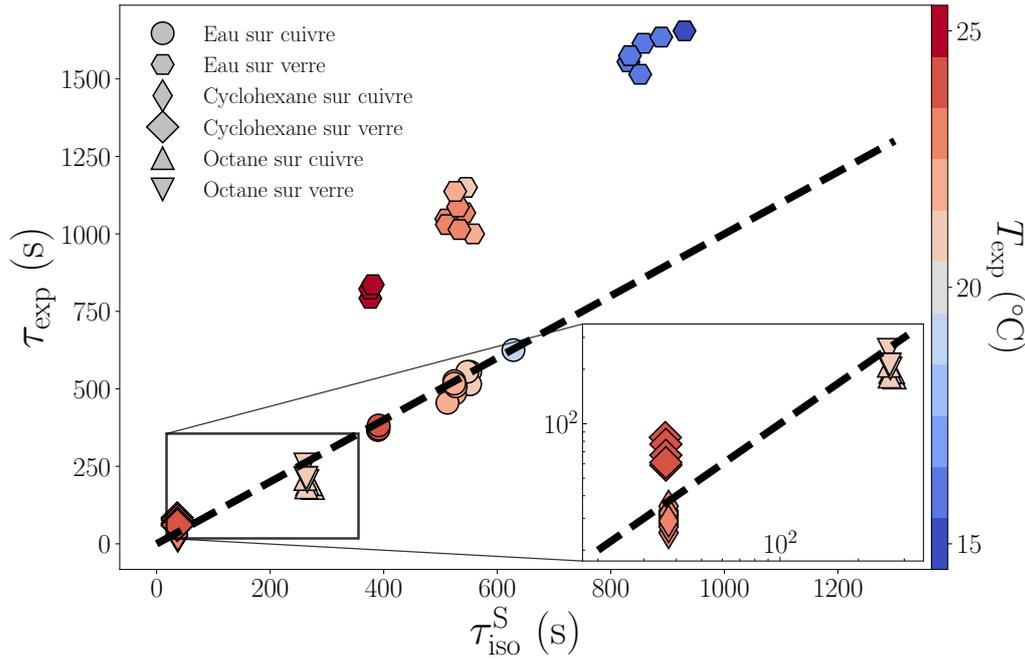
#### Impact des propriétés physico-chimiques du liquide, de la conductivité thermique de la fibre et de la géométrie du système

La température d'une goutte qui s'évapore dépend du liquide considéré et de la valeur de ses constantes physiques ( $c_{\text{sat}}$ ,  $\mathcal{D}$ ,  $h_{\text{ev}}$ ).

Pour déterminer si un liquide refroidit de façon significative quand il s'évapore on peut évaluer la facteur de refroidissement du liquide  $\Delta T_0$ , correspondant à la chute de température dans une goutte sphérique s'évaporant à  $\mathcal{R}_H = 0$  (refroidissement maximal) à partir de l'équation (4.23). Les valeurs nécessaires au calcul de  $\Delta T_0$  pour les liquides étudiés sont répertoriées dans la table 4.3.

	$\kappa$ (K)	$\alpha_1$ (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_2$ (K <sup>-2</sup> )
Eau	40	$-5,6 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Cyclohexane	44	$-4,3 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-3}$
Octane	5,9	$-5,6 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-3}$

**Table 4.3** Valeurs des constantes  $\kappa$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  à  $T_\infty = 20\text{ °C}$  pour l'eau, le cyclohexane et l'octane.



**Figure 4.11 Temps de vie mesurés en fonction du temps de vie d'une goutte sphérique s'évaporant de manière adiabatique.** Temps de vie  $\tau_{\text{exp}}$  d'une goutte de volume initial  $\Omega_0 \approx 0,8 \mu\text{L}$  déposée sur une fibre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ , en fonction de  $\tau_{\text{iso}}^{\text{S}} = \tau_0(T_{\text{exp}})/(1 - \mathcal{R}_{\text{H}}^{\text{exp}})$  (Eq. (1.8)).  $\tau_{\text{iso}}^{\text{S}}$ , défini dans l'équation (1.8), est le temps de vie d'une goutte sphérique s'évaporant de manière adiabatique dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative que celles mesurées expérimentalement. Le temps  $\tau_0(T) = \rho R_0^2 / (2\mathcal{D}(T)c_{\text{sat}}(T))$  (Eq. (1.9)) est calculé pour chaque liquide à partir des équation d'Antoine (Eq. (4.1)) et de Fuller (Eq. (4.3)) dont les coefficients sont donnés dans l'annexe C. L'encart représente un agrandissement des résultats obtenus pour le cyclohexane et l'octane représentés en log-log. La courbe en pointillé noire symbolise l'équation  $\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{iso}}^{\text{S}}$ .

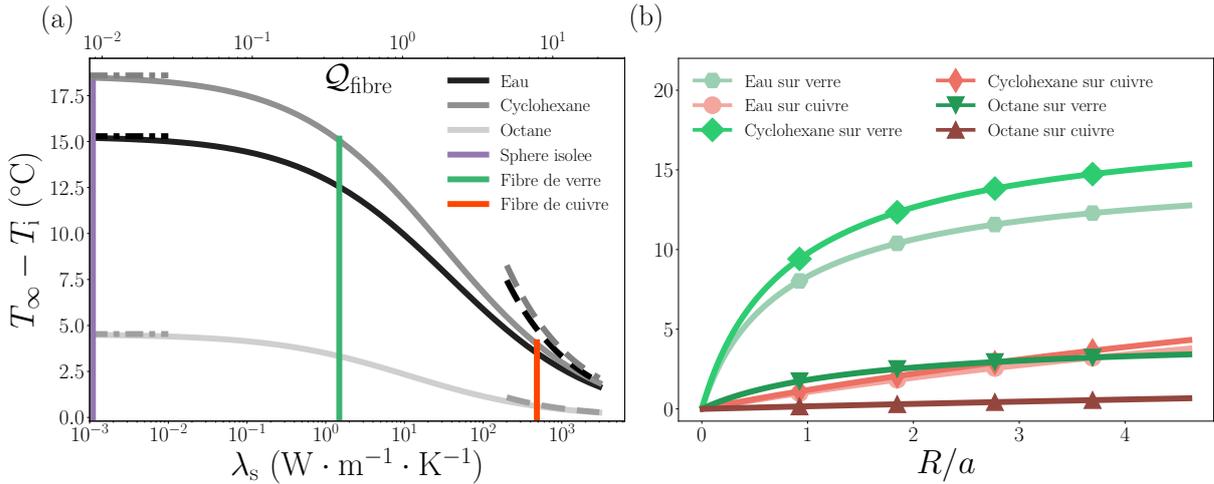
À  $T_{\infty} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , on a  $\Delta T_0 \approx 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour une goutte d'eau,  $\Delta T_0 \approx 19 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour une goutte de cyclohexane et  $\Delta T_0 \approx 4,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pour une goutte d'octane, qui refroidit donc nettement moins que les deux autres liquides étudiés.

On remarque que, dans le cas du cyclohexane, ce calcul donne une température dans la goutte inférieure à la température de fusion du liquide  $T_{\text{fus}} = 7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ce cas de figure est également attendu pour une goutte d'eau s'évaporant dans une atmosphère très sèche à  $T_{\infty} \leq 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (cf. Fig. 2.7). Le modèle développé ici permet de décrire le système si le liquide est en surfusion. Expérimentalement, nous n'observons pas de cristaux. Dans le cas où le liquide cristallise, il faudrait ajouter au modèle une température de coupure égale à la température de fusion du liquide et prendre en compte l'énergie libérée par la solidification (chaleur latente de solidification) pour calculer la température du liquide ce qui n'a pas été fait au cours de cette thèse.

Pour comprendre l'effet des propriétés physico-chimiques du liquide, de la conductivité thermique de la fibre et de la géométrie du système, on trace sur la figure 4.12 l'évolution de la différence de température entre le liquide et l'air ambiant en fonction de la conductivité thermique du solide (Fig. 4.12a) ou du rayon de la goutte (Fig. 4.12b). Les résultats sont obtenus à partir de l'équation (4.39) pour  $T_{\infty} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $\mathcal{R}_{\text{H}} = 0$ .

La figure 4.12a représente l'évolution de la température du liquide en fonction de la conduc-

### 4.3. Comparaison entre les temps de vie des gouttes mesurés expérimentalement et les prédictions du modèle



**Figure 4.12 Impact des propriétés physico-chimiques du liquide, de la conductivité thermique de la fibre et de la géométrie du système sur le refroidissement du liquide.** Pour les deux graphiques, les courbes en lignes continues sont tracées à partir de l'équation (4.39) pour une goutte s'évaporant dans l'air à  $\mathcal{R}_H = 0$  et  $T_\infty = 20$  °C. **a** Chute de température dans une goutte sphérique placée sur une fibre de conductivité thermique variable. Les rayons de la goutte et de la fibre sont constants et valent respectivement  $R = R_0 \approx 0,6$  mm et  $a = 125$   $\mu$ m. Les courbes pointillée (resp. en tirets) représente le résultat asymptotique à petit (resp. grand)  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  obtenu dans l'équation (4.40) (resp. Eq. (4.42)). Le verre a une conductivité thermique  $\lambda_s = 1,2$  W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> et est représenté en vert sur la figure. Le cuivre est un bon conducteur thermique,  $\lambda_s = 390$  W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> et est représenté en orange sur la figure. En violet nous représentons le cas d'une goutte sphérique isolée dans l'air. **b** Chute de température dans une goutte sphérique placée sur une fibre de verre ou de cuivre en fonction du rayon et de la composition de la goutte. Le rayon de la fibre est constant et vaut  $a = 125$   $\mu$ m. Le rayon de la goutte varie de  $R_0$  à 0.

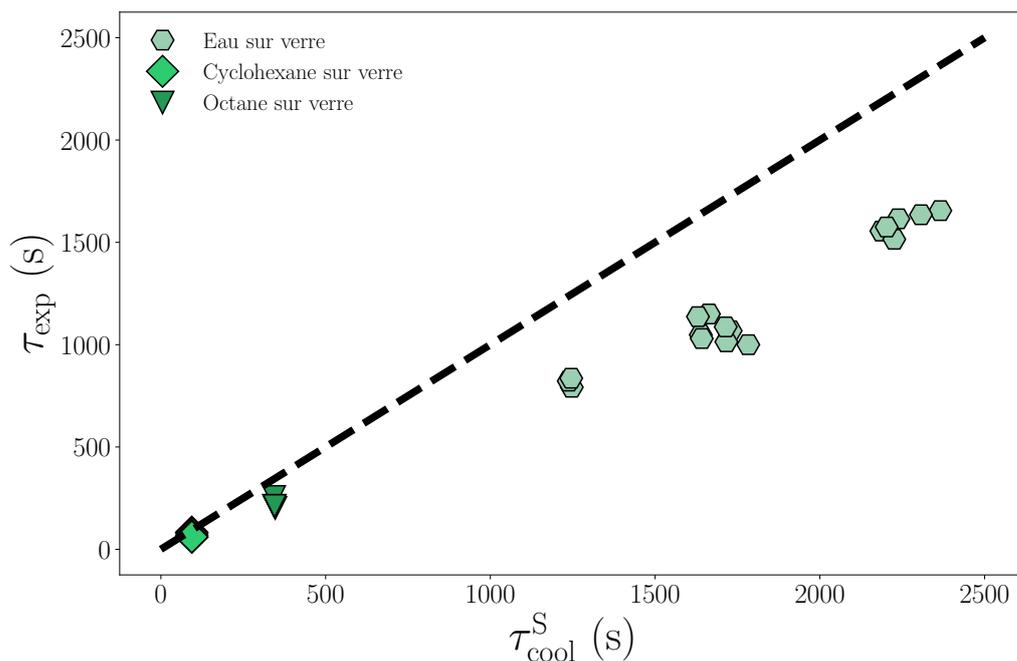
tivité thermique de la fibre  $\lambda_s$  pour une goutte de rayon adimensionné  $R_0/a \approx 5$ , ce qui correspond aux dimensions initiales du système. La conductivité thermique du solide  $\lambda_s$  varie entre  $1 \times 10^{-3}$  W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>, dix fois inférieure à la conductivité de l'air, et  $1 \times 10^3$  W · m<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> qui correspond à une fibre en diamant. Les différents liquides étudiés sont représentés en nuances de gris. Les résultats asymptotiques pour  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \ll 1 - \kappa\alpha_1$  correspondant au cas d'une sphère isolée (Eq. (4.23)) et  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \ll 1 - \kappa\alpha_1$  (Eq. (4.42)) sont représentés respectivement par les lignes en pointillés et en tirets. Les résultats asymptotiques sont en bon accord avec les courbes complètes obtenues à partir de l'équation (4.39) et représentées en lignes continues. Cependant, dans la gamme de conductivité usuelle des solides et pour  $R_0/a = 5$ , les valeurs maximales de  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  atteintes, de l'ordre de 10, ne suffisent pas pour être dans le régime asymptotique de l'équation (4.42) valable pour  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \gg 1 - \kappa\alpha_1 \approx 3$  pour le cyclohexane et l'eau. Pour l'octane,  $1 - \kappa\alpha_1 \approx 1$  ce qui explique que l'accord soit meilleur entre la courbe complète et la valeur asymptotique à grand  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$ .

La courbe violette représente le cas d'une goutte sphérique isolée et son intersection avec les courbes représentant les différents liquides donne la valeur de  $\Delta T_0$  obtenue dans l'équation (4.39) pour  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \rightarrow 0$  (correspondant à l'équation (4.23)). On retrouve les résultats décrits précédemment, à savoir que l'octane s'évapore de manière quasi-isotherme,  $T_1 \approx T_\infty$  contrairement au cyclohexane et à l'eau. Ceci explique que les temps de vie mesurés pour les gouttes d'octane posées sur des fibres de verre ou de cuivre sont bien décrits par le modèle d'une goutte sphérique

s'évaporant de manière adiabatique représenté par la ligne noire pointillée sur la figure 4.11.

La figure 4.12a permet également de discuter de l'effet de la fibre sur la température du liquide. La température dans les différents liquides augmente lorsque la conductivité thermique de la fibre *i.e.*  $Q_{\text{fibre}}$  augmente. En effet plus la fibre est conductrice plus le flux de chaleur apporté à la goutte par la fibre est important et plus la chute de température dans la goutte est faible. Les courbes vertes et oranges de la figure 4.12a représentent respectivement le cas d'une fibre de verre et de cuivre. Leurs intersections avec les différentes courbes représentant les liquides étudiés donne la chute de température à  $t = 0$  dans la goutte déposée sur la fibre considérée. L'évolution de la température du liquide en fonction du rayon de la goutte *i.e.* au cours du temps pour les différents couples liquides/solides testés est représentée sur la figure 4.12b.

Commençons par nous intéresser au cas de la fibre de cuivre. Pour tous les liquides testés, la chute de température dans une goutte posée sur une fibre de cuivre est de quelques degrés. On peut calculer  $Q_{\text{fibre}}$  pour une goutte de rayon initial  $R_0/a$  posée sur une fibre de cuivre et s'évaporant dans l'air. On obtient  $Q_{\text{fibre}} \approx 7,5$ . Le flux de chaleur apporté à la goutte par la fibre est donc 7 fois plus grand que celui échangé entre le liquide et l'air. De plus, au cours du temps,  $R$  diminue donc  $Q_{\text{fibre}}$  augmente. La fibre de cuivre thermalise donc le liquide à chaque instant, comme le montre la figure 4.12b et l'évaporation peut être considérée comme quasi-isotherme  $T_i \approx T_\infty$ . Ceci explique que les résultats obtenus pour les gouttes déposées sur des fibres de cuivre sont bien décrits par le modèle d'une goutte sphérique s'évaporant de manière adiabatique (ligne noire pointillée de la Fig. 4.11).



**Figure 4.13** Comparaison entre les temps de vie mesurés sur des fibres de verre et les temps de vie d'une goutte sphérique isolée dans l'air. Les gouttes ont un volume initial  $\Omega_0 \approx 0,8 \mu\text{L}$  et sont placées sur des fibres de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ .  $\tau_{\text{cool}}^S$  est défini dans l'équation (4.25) et est calculé pour chaque condition de mesure (liquide,  $\mathcal{R}_H^{\text{exp}}, T_{\text{exp}}$ ). La courbe noire est l'équation  $\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{cool}}^S$ .

Au contraire, la figure 4.12 montre que, sur une fibre de verre le refroidissement des gouttes d'eau et de cyclohexane ne peut pas être négligé. De plus, on constate sur la figure 4.12a que la température dans une goutte sur une fibre de verre est supérieure à celle d'une goutte sphérique

### 4.3. Comparaison entre les temps de vie des gouttes mesurés expérimentalement et les prédictions du modèle

---

isolée dans l'air. Bien que le verre soit un bon isolant, la présence de la fibre ne peut pas être négligée dans les échanges thermiques entre la goutte et son environnement. La valeur de  $Q_{\text{fibre}}$  à l'instant initial *i.e.* pour  $R_0/a \approx 5$ ,  $Q_{\text{fibre}} \approx 0,4 \sim 1$  est en très bon accord avec cette observation. La figure 4.12b montre que, même si  $R/a$  diminue au cours du temps, le refroidissement de la goutte doit être pris en compte. Ce n'est que dans les derniers instants de l'évaporation que la température d'une goutte placée sur une fibre isolante est égale à la température de l'ambiante.

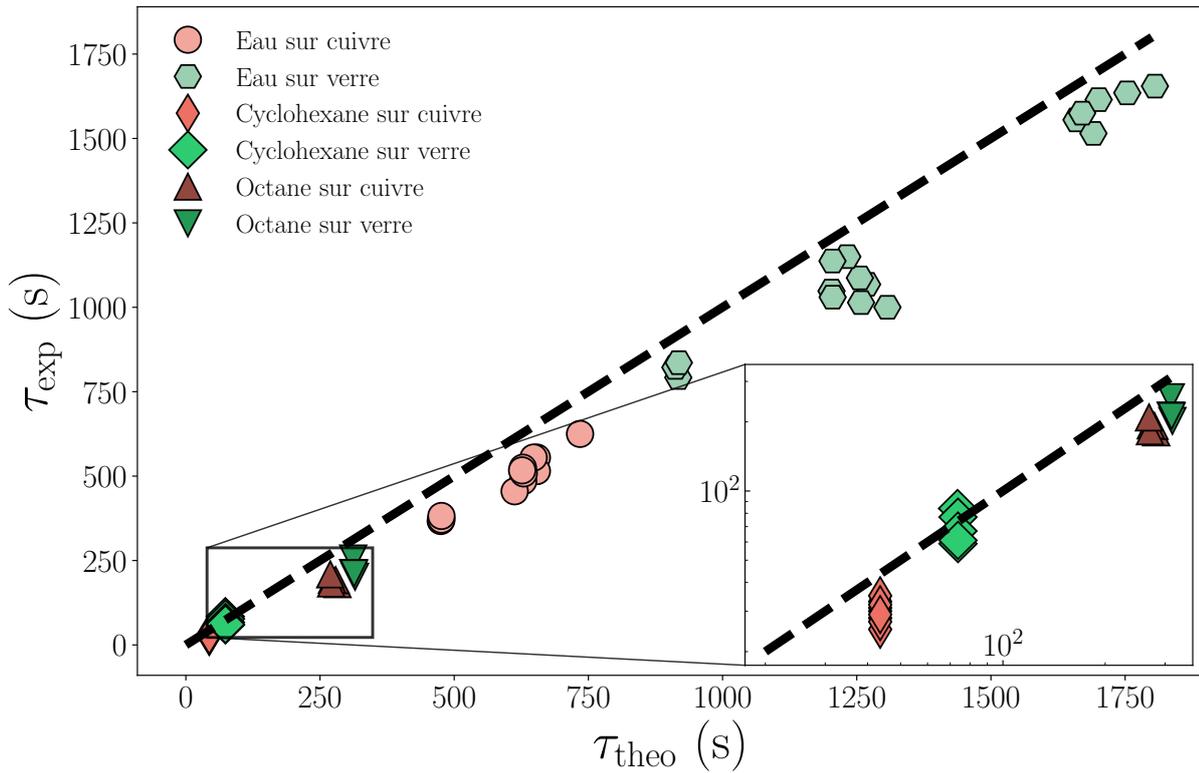
Cette observation est confirmée expérimentalement comme le montre la figure 4.13 qui représente le temps de vie des différents liquides testés placés sur une fibre de verre en fonction du temps de vie  $\tau_{\text{cool}}^{\text{S}}$  (Eq. (4.25)). Ce dernier correspond au temps de vie d'une sphère isolée dans l'air, composée du même liquide et s'évaporant en refroidissant dans les mêmes conditions expérimentales. La courbe en pointillé représente  $\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{cool}}^{\text{S}}$  et il y a bien un écart systématique entre les résultats expérimentaux obtenus pour le cyclohexane et l'eau et le modèle de sphère isolée.

Plus généralement, la figure 4.12a montre que la présence de la fibre est, pour la plupart des matériaux isolants, non négligeables dans les échanges thermiques entre la goutte et son environnement.

#### Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux

Finalement, nous représentons sur la figure 4.14 les temps de vie mesurés expérimentalement en fonction des temps de vie  $\tau_{\text{theo}}$  prédits par le modèle développé dans ce chapitre.

La courbe noire représente  $\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{theo}}$ . Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec le modèle même s'il semble légèrement surestimer les temps de vie mesurés. Cela peut-être dû à des erreurs sur l'estimation des propriétés physico-chimiques du liquide et/ou sur la détermination du volume initial, qui a un impact important car le temps de vie dépend de  $R_0^2$ , ou encore au fait que la goutte ne peut pas être modélisée par une sphère à la fin de l'évaporation. Les écarts observés entre le modèle et les expériences peuvent également être dus à la convection naturelle ou aux mouvements de l'air dans la pièce qui accélèrent le séchage.



**Figure 4.14 Temps de vie mesurés en fonction des temps de vie prédits par le modèle d'une goutte sphérique sur une fibre.** Les gouttes ont un volume initial  $\Omega_0 \approx 0,8 \mu\text{L}$  et sont placées sur des fibres de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ .  $\tau_{\text{theo}}$  est obtenu par résolution numérique de l'équation différentielle (4.43) pour chaque condition de mesure (liquide,  $\mathcal{R}_H^{\text{exp}}, T_{\text{exp}}$ ). L'encart représente un agrandissement des résultats obtenus pour le cyclohexane et l'octane représentés en log-log. La courbe noire représente l'équation  $\tau_{\text{exp}} = \tau_{\text{theo}}$ .

## 4.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons développé un modèle permettant de prédire le temps de vie d'une goutte axisymétrique sur une fibre. Ce modèle repose sur le calcul de la température de la goutte qui dépend des propriétés physico-chimiques du liquide, de la conductivité thermique de la fibre et du rapport entre la taille de la goutte et la taille de la fibre.

L'impact de la nature du liquide considéré sur le refroidissement peut être évalué facilement par le facteur de refroidissement  $\frac{\kappa}{1+\kappa\Gamma}$  obtenu par Netz et Eaton [146, 147], et rappelé dans l'équation (4.18). Ce facteur de refroidissement permet d'estimer la chute de température dans la goutte à  $\mathcal{R}_H = 0$  ce qui correspond au cas où le refroidissement est le plus important. Ce facteur de refroidissement dépend de l'évolution de  $c_{\text{sat}}$  avec la température *via*  $\Gamma$  (Eq. (4.17)) mais également de la valeur de  $c_{\text{sat}}$ ,  $\mathcal{D}$  et  $h_{\text{ev}}$  à la température de l'ambiante *via*  $\kappa$  (Eq. (1.16)).

En nous inspirant des travaux de Netz et Eaton [146, 147] nous avons proposé une description plus fine de la variation de la concentration de vapeur saturante avec la température nous permettant de prédire la température d'une goutte sphérique isolée avec plus de précision. Nous avons ensuite étendu le modèle d'une goutte sphérique isolée à celui d'une goutte sphérique posée sur une fibre. En adaptant les travaux de Fuchs [86] à une goutte posée sur une fibre horizontale, nous avons calculé le flux de chaleur échangé entre le liquide et la fibre pour obtenir la température de la goutte puis son flux d'évaporation et son temps de vie. Cette analyse fait ressortir

le nombre sans dimensions  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}}$  qui compare le flux de chaleur apporté à la goutte par la fibre à celui échangé entre le liquide et l'air. Ce nombre quantifie donc le rôle de la fibre dans les échanges de chaleur. Autrement dit, pour  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \gg 1$ , la fibre thermalise le liquide à tout instant et ce, peu importe ses propriétés physico-chimiques (pour des liquides modérément volatils), le refroidissement de la goutte est négligeable et le système est bien décrit par le modèle d'une sphère s'évaporant de manière adiabatique. Ce cas de figure est observé pour des fibres métalliques qui conduisent bien la chaleur. Pour  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \ll 1$ , le flux de chaleur apporté par la fibre à la goutte est négligeable et la goutte s'évapore comme une sphère isolée dans l'air. L'importance du refroidissement dépend alors uniquement des propriétés physico-chimiques du liquide. Dans ce chapitre, nous avons montré que pour des gouttes macroscopiques ( $R > a$ ) posées sur des fibres isolantes,  $\mathcal{Q}_{\text{fibre}} \sim 1$ . En d'autres termes, le flux de chaleur apporté par la fibre à la goutte ne peut pas être négligé et la goutte ne peut pas être considérée comme une sphère isolée et ce même pour de très bons isolants comme le verre. Pour tester la validité de notre modèle, nous avons mesuré expérimentalement le temps de vie de gouttes d'eau, de cyclohexane et d'octane placées sur des fibres de cuivre ou de verre où les dimensions initiales sont choisies de manière à avoir  $R_0/a \approx 5$ . Nous avons montré que notre modèle prédit correctement les temps de vie mesurés pour tous les couples liquides/solides testés expérimentalement.

Jusqu'ici nous nous sommes concentrés uniquement sur l'évaporation de liquides purs. Dans le chapitre suivant nous allons nous intéresser au séchage de gouttes contenant des particules en suspension pour analyser le transport de particules induit par l'évaporation dans le cas d'une goutte sur une fibre. Nous comparerons les résultats obtenus à ceux d'une goutte sessile décrit dans le paragraphe 1.2.3 du chapitre 1 pour clarifier l'effet de la courbure du substrat sur la morphologie du dépôt final de particules.



# Chapitre 5

## Effet tache de café pour une goutte posée sur une fibre

### Sommaire

---

5.1	Constats expérimentaux . . . . .	126
5.2	Calcul de l'écoulement, induit par l'évaporation, dans une goutte axisymétrique sur une fibre . . . . .	128
5.2.1	Forme de la goutte . . . . .	129
5.2.2	Hydrodynamique générale . . . . .	130
5.2.3	Évaporation du liquide . . . . .	132
5.2.4	Vitesse moyenne du liquide en direction des lignes triples . . .	132
5.2.5	Commentaires sur la validité de la description du flux total d'évaporation . . . . .	133
5.3	Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Transport de particules à la ligne de contact . . . . .	135
5.3.1	Évolution temporelle du système . . . . .	136
5.3.2	Écoulement du liquide et transport des particules en direction de la ligne de contact . . . . .	140
5.4	Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Nombre de particules accumulées à la ligne de contact	143
5.4.1	Advection d'une tranche de fluide jusqu'à la ligne de contact .	143
5.4.2	Calcul du nombre de particules accumulées à la ligne de contact	145
5.5	Conclusion et perspectives . . . . .	149

---

Nous nous concentrons à présent sur le dépôt d'un matériau d'intérêt sur une fibre par évaporation d'un liquide dans lequel il est initialement en suspension ou dissous. Ce liquide porteur sera appelé « solvant », par abus de langage, même pour le cas de particules en suspension. Ce chapitre fait écho à la partie 1.2.3 du chapitre 1 où nous avons décrit l'effet *tache de café* dans une goutte sessile.

Le dépôt de particules en suspension dans une goutte qui s'évapore en morphologie *coquille* sur une fibre a déjà été étudié par Pham *et al.* [156], où un comportement similaire à celui des gouttes sessiles a été observé. Cependant, à notre connaissance, le transport de particules induit

par l'évaporation d'une goutte axisymétrique macroscopique sur une fibre n'a pas été analysé en détails. Nous proposons donc de nous intéresser à ce système dans ce chapitre.

Tout d'abord, nous décrivons les différences observées expérimentalement entre une goutte contenant des particules s'évaporant sur un substrat plan ou sur une fibre d'une centaine de micromètres de rayon. Pour rationaliser les différences observées, nous développons un modèle analytique nous permettant de calculer la vitesse moyenne du liquide dans la goutte en direction des lignes triples, pendant le régime d'évaporation où la longueur mouillée est constante. En comparant les résultats de notre analyse avec ceux de la littérature obtenus pour des gouttes sessiles et décrits dans la partie 1.2.3 du chapitre 1, nous discutons de l'efficacité du transport des particules jusqu'aux bords des gouttes dans les deux géométries. Pour finir, nous proposons un calcul permettant de compter le nombre de particules accumulées à la ligne triple au cours du temps que nous comparons aux résultats obtenus pour une goutte posée sur un substrat plan.

## 5.1 Constats expérimentaux

Afin d'éclairer notre démarche, nous réalisons quelques expériences à dessein d'observations. Les expériences sont réalisées pour des gouttes d'eau contenant des particules micrométriques fluorescentes placées soit sur une lame de verre de microscope, soit sur une fibre de verre.

Nous avons utilisé des particules fluorescentes (Fluorescéine) de polystyrène (Lifetechnologies) de diamètre  $2b = 1 \mu\text{m}$ . Ces particules sont diluées dans de l'eau pure à une concentration de  $1 \times 10^8$  particules/mL. Les expériences sont réalisées à  $20^\circ\text{C}$  et à une humidité relative comprise entre  $\mathcal{R}_H = 30\%$  et  $\mathcal{R}_H = 47\%$ . Les gouttes sont déposées sur les substrats à l'aide d'une micropipette (Eppendorf 0,1 – 2,5  $\mu\text{L}$ ). Les images sont capturées à l'aide d'une caméra (ORCA-Flash4.0, Hamamatsu) et d'un objectif de microscope à longue distance de travail.

Pour l'expérience des gouttes sessiles, la goutte est placée sur une lame de verre de microscope lavée à l'eau distillée et au savon et rincée à l'acétone (Fisher, pureté  $\geq 99,8\%$ ) puis à l'éthanol absolu anhydre (Carlo Erba). Les observations sont réalisées en vue de dessous à l'aide d'un microscope à fluorescence inversé (IX83, Olympus) équipé d'un objectif de grossissement 4x à longue distance de travail (Mitutoyo), enfermé dans une boîte de dimensions  $77 \times 80 \times 94 \text{ cm}^3$ .

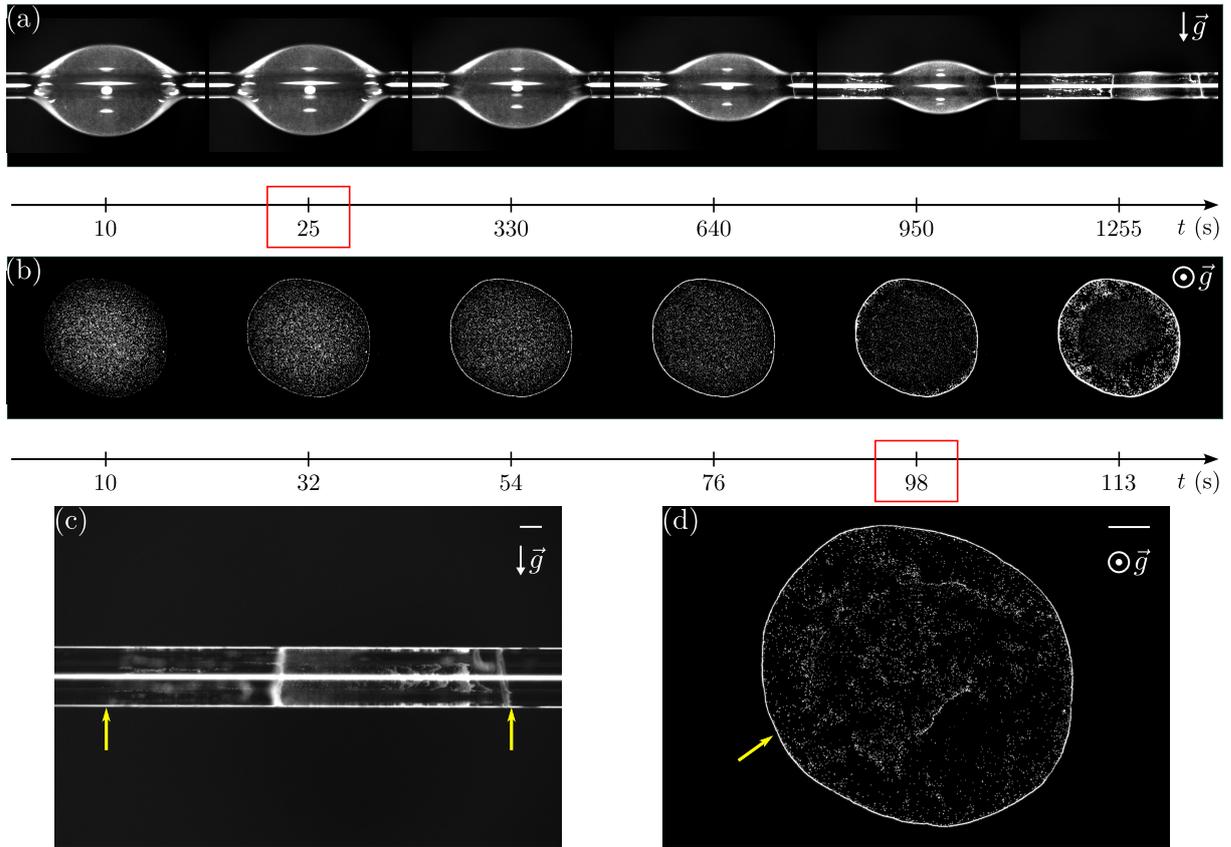
Pour les expériences de gouttes sur une fibre, la goutte est déposée sur une fibre de verre placée dans un boîte fermée de dimensions  $31 \times 24 \times 17 \text{ cm}^3$ . Les fibres utilisées sont fournies par Saint-Gobain et préalablement activées par un générateur de plasma (Electro-Technics Products). La goutte est observée de côté avec un microscope à fluorescence horizontal personnalisé équipé d'un objectif à longue distance de travail de grossissement 5x (Mitutoyo).

Les volumes initiaux sont choisis de manière à avoir la même longueur mouillée initiale dans les deux géométries. On dépose un volume de 0,7  $\mu\text{L}$  sur la fibre et de 0,1  $\mu\text{L}$  sur la lame de microscope.

Un exemple d'évolution temporelle du système est représenté sur la figure 5.1a pour une goutte sur une fibre et 5.1b pour une goutte sessile. Une photographie du dépôt, obtenu après le séchage complet des gouttes, est également fournie sur la figure 5.1c pour une goutte sur une fibre et 5.1d pour une goutte sessile.

L'une des principales différences entre les deux géométries est qu'il n'y qu'une seule ligne de contact dans une goutte sessile (Fig. 5.1b et 5.1d) alors que deux lignes de contact indépendantes existent dans une goutte sur une fibre (Fig. 5.1a et 5.1c).

Expérimentalement on constate, dans les deux géométries, l'existence de deux modes d'évaporation dont la durée est variable. Premièrement, le liquide s'évapore alors que les lignes triples



**Figure 5.1** Observations expérimentales du transport de particules induit par l'évaporation d'une goutte posée sur un substrat plan ou courbé. **a – b** Évolution temporelle du système. L'expérience est réalisée avec des gouttes d'eau contenant des particules de polystyrène fluorescentes de  $2b = 1 \mu\text{m}$  de diamètre déposées **a** sur une fibre de verre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$ , observée en vue de côté ou **b** sur une lame de microscope en verre observée en vue de dessous. Pour les deux systèmes, la longueur mouillée initiale est  $R = L \approx 0,75 \text{ mm}$  et la concentration initiale en particules est  $c_i = 1 \times 10^8 \text{ particules/mL}$ . Les temps encadrés en rouge correspondent au moment où le désancrage d'une des lignes de contact se produit ce qui marque la fin du régime ancré étudié dans ce chapitre. **c – d** Photographies du dépôt final correspondant. Les barres d'échelle (en blanc) font  $0,2 \text{ mm}$  et les flèches jaunes indiquent la position initiale des lignes triples. La direction de la gravité est indiquée sur les photographies.

sont ancrées sur le solide, puis, la ligne triple se désancre et le liquide s'évapore à longueur mouillée variable. La transition entre les deux modes d'évaporation se produit pour les temps encadrés en rouge sur la figure 5.1a et 5.1b. Dans ce chapitre, nous nous intéressons au premier régime que nous appelons le régime ancré, dont la durée est notée  $\tau_{\text{dep}}$ . Le moment exact de désancrage d'une des deux lignes triples d'une goutte sur une fibre est délicat à déterminer expérimentalement à cause de la courbure du substrat et de l'interface. Les incertitudes sur la mesure de  $\tau_{\text{dep}}$  sont donc importantes dans le cas d'une goutte sur une fibre. Cependant, on observe que, sur une fibre, la durée pendant laquelle la longueur mouillée est constante est très faible par rapport à la durée de vie totale de la goutte et représente environ 1 à 10 % du temps de vie. Ce n'est pas ce qui est observé pour une goutte sessile où la ligne triple reste ancrée pendant la majorité du séchage soit 80 à 90 % du temps de vie.

Lors du régime ancré d'une goutte sur une fibre, les zones sur lesquelles les particules sont

transportées vers les lignes triples sont petites et restent très localisées en bord de goutte, si bien que peu de particules sont déposées au niveau des lignes de contact. À l'inverse, dans une goutte sessile s'évaporant à longueur mouillée constante, on observe que la zone d'attraction de la ligne triple croît progressivement au cours du temps pour finalement envahir tout le liquide. Les particules sont donc majoritairement transportées et déposées au niveau de la position initiale de la ligne de contact.

À la fin du régime ancré, une des deux lignes de contact délimitant la goutte sur la fibre se désancré et recule en balayant la fibre pendant que l'autre reste ancrée. Les particules s'accumulent au niveau de la ligne de contact immobile, tandis que le mouvement de la ligne triple libre génère un écoulement complexe dans la goutte. La ligne libre mobile peut s'ancrer et se désancrer à plusieurs reprises sur un défaut au cours du séchage. Dans certains cas, elle s'ancré définitivement et c'est la deuxième ligne qui bouge. On observe donc un régime de collé/glissé complexe d'une ou des deux lignes de contact au cours du séchage. Dans le cas de la goutte sessile, ce régime est très court et est observé à la toute fin du séchage. La ligne de contact se détache sur tout le périmètre du disque de contact liquide/solide et recule jusqu'à atteindre le centre de la goutte. Le calcul du transport des particules dans ce régime n'est pas effectué dans ce chapitre.

Finalement, tout ceci conduit à un dépôt final de forme différente entre une goutte qui a séché sur un substrat plan et une goutte qui a séché sur une fibre. Après le séchage d'une goutte sessile, nous observons le dépôt classique en anneau ou *tache de café*, dont une photographie est donnée sur la figure 5.1d, pour lequel les particules sont accumulées à l'endroit où la ligne triple était initialement située. En revanche, la photographie de la figure 5.1c montre que, pour une goutte en forme de *perle* sur une fibre, peu de particules se déposent sur le solide au niveau des positions initiales des lignes triples (indiquées par des flèches jaunes sur la figure 5.1c). Le dépôt est asymétrique et est composé d'une alternance de zones peu concentrées et de zones très concentrées en particules. Ces dernières correspondent à l'endroit où une des deux lignes triples est restée ancrée et où les particules s'accumulent pendant que l'autre ligne triple balaye la fibre alors que le liquide s'évapore. Pour comprendre la différence de densité de particules déposées au niveau de la position initiale des lignes de contact, nous proposons un calcul analytique de l'écoulement, induit par l'évaporation, dans une goutte axisymétrique sur une fibre au cours du régime ancré. Pour ce faire, nous adaptions les calculs qui ont été développés dans le cas d'une goutte sessile et qui sont décrits dans la partie 1.2.3 du chapitre 1.

## 5.2 Calcul de l'écoulement, induit par l'évaporation, dans une goutte axisymétrique sur une fibre

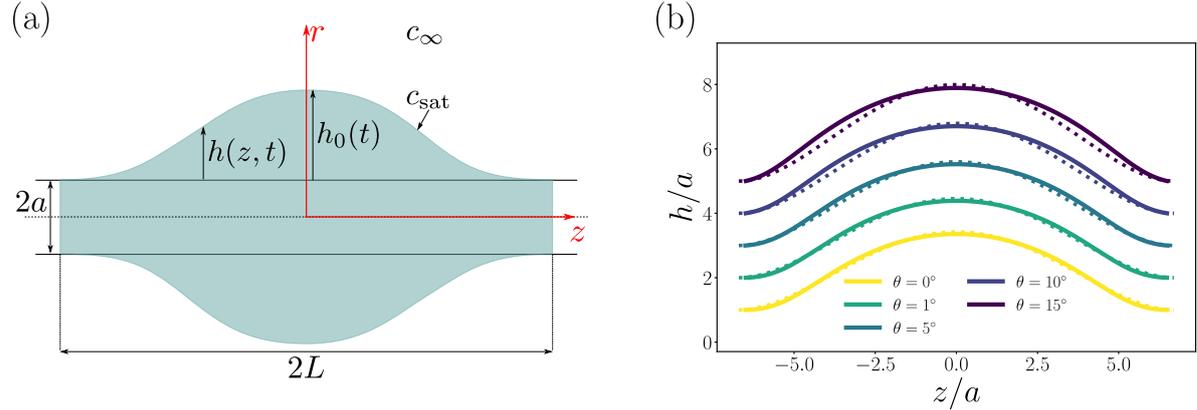
On considère une goutte volatile de densité  $\rho$ , de viscosité  $\eta$ , de tension superficielle  $\gamma$  et de volume  $\Omega$  déposée sur une fibre de rayon  $a$ . L'angle de contact du liquide sur le matériau est noté  $\theta$ . Nous nous plaçons dans le cas d'un liquide mouillant tel que  $\theta \ll 1$ . Nous supposons également que la gravité est négligeable, *i.e.*  $Wo \ll 1$  (Eq. (3.12)). La morphologie de la goutte est donc celle d'une perle parfaitement axisymétrique décrite par les équations de Carroll. Nous adoptons de ce fait le système de coordonnées cylindriques représenté sur la figure 5.2a.

Le profil de l'interface liquide/vapeur est décrit par une fonction  $h(z, t)$ . L'évaporation du liquide génère une variation de volume, et donc un écoulement interne. Lorsque le liquide est ensemencé avec des particules de rayon  $b$ , cet écoulement interne peut transporter ces particules. Notre objectif est de prédire analytiquement le transport de ces particules dans la phase liquide. Nous nous concentrons uniquement sur le régime pour lequel les lignes de contact sont ancrées,

*i.e.* la longueur  $L$  est constante.

Dans ce cadre de travail, l'évaporation du liquide conduit à une diminution de la hauteur de la goutte et de l'angle de contact au cours du temps. Pour développer le calcul, nous devons décrire la forme de la goutte et l'évaporation du liquide. Nous suivons ici la méthode utilisée dans la littérature pour une goutte posée sur un substrat plan [28, 62, 105, 123, 159, 230] (cf. Chap 1, paragraphe 1.2.3). Nous commençons par nous intéresser à la géométrie du système.

### 5.2.1 Forme de la goutte



**Figure 5.2** Description du profil d'une goutte axisymétrique sur une fibre. **a** Schéma présentant les notations d'une goutte axisymétrique de longueur  $2L$  sur une fibre de rayon  $a$ .  $c_{\text{sat}}$  est la concentration de vapeur saturante *i.e.* la concentration en vapeur dans l'air à l'interface liquide/air, et  $c_{\infty}$  est la concentration en vapeur de l'ambiante. **b** Comparaison de la solution analytique de Carroll [45], donnée par les équations (3.6a) et (3.6b) du profil sans dimension  $h/a$  pour  $L/a = 6,5$  (lignes pleines), à la description phénoménologique proposée dans l'équation (5.1) (lignes pointillées). La hauteur à l'apex des courbes en pointillés est obtenue en ajustant les profils de Carroll avec l'équation (5.1). La longueur mouillée  $L/a = 6,7$  est choisie comme étant la longueur obtenue par l'ajustement du profil analytique par l'équation (5.1) pour  $\theta = 0$ . Les dimensions adoptées ici correspondent à une goutte d'environ  $0,6 \mu\text{L}$  déposée sur une fibre de verre d'une centaine de micromètres de rayon. Les courbes sont arbitrairement décalées pour plus de clarté.

Le profil de l'interface liquide/vapeur décrit par les équations de Carroll (Eqs. (3.6a) – (3.6b)) est particulièrement complexe dans cette géométrie. En particulier, les intégrales elliptiques intervenant dans ces équations limitent la description analytique du présent problème. Par conséquent, pour développer les calculs, nous commençons par modéliser la forme de la goutte par une expression phénoménologique ajustant la solution de Carroll :

$$h(z, t) = h_0(t) \left( 1 - \frac{z^2}{L^2} \right)^2, \quad (5.1)$$

avec  $h_0(t)$  la hauteur du liquide à l'apex, mesurée à partir de la surface de la fibre (cf. Fig. 5.2a). Cette expression polynomiale est choisie de façon à être la plus simple possible tout en respectant les symétries imposées par le système.

Sur la figure 5.2b, nous comparons les profils de gouttes obtenus à partir des équations de Carroll (3.6a) – (3.6b) pour  $L/a = 6,5$  et l'équation (5.1) pour  $\theta = 0, 5, 10$  et  $15^\circ$ .

Pour décrire le profil de la goutte, nous ajustons le profil de Carroll avec l'équation (5.1) avec deux paramètres ajustables,  $L$  et  $h_0$ . Pour imposer une longueur mouillée constante, nous choisissons de fixer  $L$  comme étant la longueur obtenue par l'ajustement pour  $\theta = 0$ , ce qui donne  $L/a \approx 6,7$ . Ensuite, nous utilisons les valeurs de  $h_0$  obtenues par l'ajustement pour calculer le profil de goutte avec l'équation (5.1). Les profils résultants sont représentés en lignes pointillées sur la figure 5.2b.

Comme le montre la figure 5.2b, la description phénoménologique du profil de goutte proposée ici est raisonnablement proche de la solution analytique et décrit ses principales caractéristiques. A partir de l'équation (5.1), on peut calculer le volume de la goutte qui est défini par :

$$\Omega(t) = \int_a^{a+h(z,t)} \int_0^{2\pi} \int_{-L}^L r \, dr \, d\theta \, dz = \frac{32}{315} \pi L h_0(t) (21a + 8h_0(t)). \quad (5.2)$$

En utilisant les équations (5.1) et (5.2), nous pouvons estimer le volume de la goutte et le comparer au volume obtenu avec l'équation (3.9) provenant de la description analytique du profil de la goutte. L'équation (5.2) donne une bonne approximation du volume avec une erreur d'environ 10 % pour le plus grand angle de contact testé,  $\theta = 15^\circ$ , pour lequel la différence entre l'ajustement et le profil analytique est la plus grande (cf. Fig. 5.2b).

## 5.2.2 Hydrodynamique générale

Maintenant que nous sommes capables de décrire le profil de la goutte, nous pouvons écrire les équations de Navier-Stokes (Eqs. (1.84a), (1.84b) et (1.84c)) pour analyser l'écoulement dans la goutte. Les conditions aux limites sont (a) le non-glissement du fluide sur la fibre et (b) une contrainte nulle à l'interface liquide-vapeur, soit respectivement :

$$v_z(r = a, z) = 0, \text{ pour } |z| \leq L, \quad (5.3a)$$

$$\left. \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|_{r=a+h(z,t)} = 0, \text{ pour } |z| \leq L. \quad (5.3b)$$

L'équation (5.3b) signifie que, en raison de leur taille, les traceurs utilisés n'ont pas d'effet tensio-actif.

### Approximation de lubrification

On se place dans l'approximation de lubrification valable si  $\frac{h_0}{L} \frac{\rho h(z,t) v_z}{\eta} \ll 1$  [11]. Expérimentalement, on mesure des vitesses de l'ordre du micromètre par seconde pour des particules en suspension dans une goutte d'eau de volume environ égal à 1  $\mu\text{L}$ , ce qui correspond à des dimensions  $h_0 \approx L \approx 1$  mm.

On peut donc évaluer  $\frac{h_0}{L} \frac{\rho h(z,t) v_z}{\eta} \sim \frac{1 \times 10^3 \cdot 1 \times 10^{-3} \cdot 1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-3}} \sim 1 \times 10^{-3} \ll 1$ . L'approximation de lubrification est donc justifiée.

Dans ce cadre, les équations de conservation de la quantité de mouvement (1.84b) et (1.84c) s'écrivent :

$$\frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad (5.4a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right], \quad (5.4b)$$

## 5.2. Calcul de l'écoulement, induit par l'évaporation, dans une goutte axisymétrique sur une fibre

avec  $p$  la pression dans le liquide. D'après l'équation (5.4a), la pression dans le liquide ne dépend que de  $z$ . L'intégration de l'équation (5.4b) associée aux conditions aux limites des équations (5.3a) et (5.3b) nous permet d'écrire  $v_z(r, z, t)$  en fonction du gradient de pression :

$$v_z(r, z, t) = -\frac{1}{\eta} \frac{dp}{dz} \left[ \frac{(a + h(z, t))^2}{2} \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) - \frac{r^2}{4} \right], \quad (5.5)$$

avec  $r_0 = a \exp(-a^2/(2(a + h(z, t))^2))$ .

Il faut à présent déterminer le gradient de pression. Pour ce faire, on utilise la vitesse moyenne du liquide en direction de la ligne de contact  $\bar{v}_z(r, t)$ .

La vitesse  $\bar{v}_z(r, t)$  est définie comme la moyenne de la vitesse du fluide  $v_z(r, z, t)$  sur une section perpendiculaire à la fibre, de surface  $\pi(h + a)^2 - \pi a^2$  :

$$\bar{v}_z(z, t) = \frac{2}{2ah + h^2} \int_a^{a+h(z,t)} v_z(r, z, t) r dr. \quad (5.6)$$

On peut à présent établir la relation entre  $\bar{v}_z(z, t)$  et  $v_z(r, z, t)$ . On commence par intégrer l'équation (5.6) pour obtenir  $\bar{v}_z$  en fonction du gradient de pression :

$$\bar{v}_z(z, t) = -\frac{1}{\eta} \frac{dp}{dz} \mathcal{G}(a, h(z, t)), \quad (5.7)$$

où la fonction  $\mathcal{G}(a, h(z, t))$  est définie par :

$$\mathcal{G}(a, h(z, t)) = \frac{1}{4(2ah + h^2)} \left( \frac{a^4}{2} + (a + h)^4 \left[ \frac{a^2}{(a + h)^2} \left( \frac{1}{2} - \ln \frac{a}{r_0} \right) + \ln \frac{a + h}{r_0} - 1 \right] \right), \quad (5.8)$$

et ne dépend que de la géométrie du système. En insérant l'expression de  $\frac{dp}{dz}$  ainsi obtenue dans l'équation (5.5) on peut écrire  $v_z(r, z, t)$  en fonction de  $\bar{v}_z(z, t)$  :

$$v_z(r, z, t) = \frac{h\bar{v}_z}{\mathcal{G}(a, h(z, t))} \left[ \frac{(a + h(z, t))^2}{2} \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) - \frac{r^2}{4} \right]. \quad (5.9)$$

La géométrie d'une goutte sur une fibre introduit une dépendance logarithmique de la vitesse  $v_z$  avec la coordonnée perpendiculaire au solide ( $r$ ) qui n'est pas observée dans le cas d'une goutte sessile pour laquelle  $v_r(r, z, t) = \frac{3\bar{v}_r(r, t)}{2h(r, t)^2} (2h(r, t)z - z^2)$  [28, 159].

### Conservation de la masse

Il nous reste à présent à exprimer  $\bar{v}_z(z, t)$  en fonction du flux d'évaporation du liquide. On écrit la conservation de la masse pour une tranche de fluide située entre  $z$  et  $z + dz$  *i.e.* la variation de la hauteur du liquide est due à l'évaporation et à l'écoulement du fluide vers le bord de la goutte :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{2(a + h)} \frac{\partial}{\partial z} \left( (2ah + h^2) \bar{v}_z \right) + v_{\text{ev}}(z) = 0, \quad (5.10)$$

avec  $v_{\text{ev}}(z)$  la vitesse d'évaporation à l'interface liquide/air. Pour déterminer  $\bar{v}_z$  il faut à présent exprimer  $v_{\text{ev}}(z)$  et  $\frac{\partial h}{\partial t}$ .

### 5.2.3 Évaporation du liquide

Il faut donc décrire l'évaporation du liquide. Nous utilisons l'équation phénoménologique obtenue au chapitre 3 pour décrire le flux surfacique d'évaporation (Eq. (3.22)) que nous rappelons ici :

$$v_{\text{ev}} = v_{\text{ev}}^0 \left[ \beta \left( 1 - \frac{z^2}{L^2} \right)^{-\alpha} + (1 - \beta) \right] \quad (5.11)$$

où  $v_{\text{ev}}(z) = j(z)/\rho$  et  $v_{\text{ev}}^0 = v_{\text{ev}}(z = 0)$  est obtenue numériquement avec la méthode expliquée dans le chapitre 3. Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il y avait un bon accord entre le flux d'évaporation obtenu par les simulations numériques et cette équation (cf. Fig. 3.19) et que pour  $\theta \leq 20^\circ$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes indépendantes de l'angle de contact.

Le flux total d'évaporation s'obtient en intégrant  $v_{\text{ev}}$  sur toute la surface de l'interface,  $Q_{\text{ev}}(t) = \int v_{\text{ev}} dS = 2\pi \int_{-L}^L v_{\text{ev}}(z)(a + h(z, t)) dz$  ce qui donne :

$$Q_{\text{ev}}(t) = 2\pi v_{\text{ev}}^0 L (A_1 a + A_2 h_0(t)), \quad (5.12)$$

avec  $A_1 = \sqrt{\pi} \beta \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma(\frac{3}{2}-\alpha)} + 2(1-\beta)$  et  $A_2 = \sqrt{\pi} \beta \frac{\Gamma(3-\alpha)}{\Gamma(\frac{7}{2}-\alpha)} + \frac{16}{15}(1-\beta)$  où  $\Gamma$  est la fonction Gamma [1].

Ici nous faisons la même hypothèse que dans le cas d'une goutte sessile (cf. 1.2.3), à savoir que le flux local d'évaporation ne dépend pas de la variation de volume (*i.e.* de la variation de  $\theta$ ) au cours du temps mais uniquement de la position le long de l'interface liquide/vapeur. Cette hypothèse sera discutée dans la partie 5.3.1.

Si cette hypothèse conduit à un flux total d'évaporation  $Q_{\text{ev}}$  indépendant du temps dans le cas d'une goutte sessile ce n'est pas le cas d'une goutte sur une fibre. En effet, le flux d'évaporation d'une goutte sessile ne dépend que de sa longueur mouillée  $R_c$  pour  $\theta \ll 1$  (cf. Eq. (1.73)), qui est constante dans le régime ancré. En revanche, en raison de sa géométrie particulière, le flux total d'évaporation d'une goutte sur une fibre dépend à la fois de sa longueur mouillée  $L$  et de sa hauteur à l'apex  $h_0$ , qui varie au cours du temps (Eq. (5.12) et Chap. 3, Fig. 3.21) ce qui introduit une complexité supplémentaire.

Écrivons à présent la dérivée temporelle de la hauteur de la goutte à partir de l'équation (5.1) lorsque  $L = \text{cste}$  :

$$\frac{\partial h(z, t)}{\partial t} = \frac{dh_0}{dt} \left( 1 - \frac{z^2}{L^2} \right)^2. \quad (5.13)$$

La diminution du volume au cours du temps est due à l'évaporation du liquide *i.e.*  $\frac{d\Omega}{dt} = -Q_{\text{ev}}(t)$ . Cette équation se réécrit, à partir de la dérivée de l'équation (5.2) combinée à l'équation (5.13) :

$$\frac{dh_0}{dt} = -\frac{315}{32\pi} \frac{Q_{\text{ev}}(t)}{L(21a + 16h_0(t))}, \quad (5.14)$$

ce qui définit complètement la variation temporelle de la hauteur de la goutte donnée par l'équation (5.13).

### 5.2.4 Vitesse moyenne du liquide en direction des lignes triples

Nous pouvons à présent calculer la vitesse moyenne du liquide à partir de l'équation (5.10). En utilisant les équations (5.13) et (5.14), on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{1}{2(a+h)} \frac{\partial}{\partial z} \left( (2ah + h^2) \bar{v}_z \right) = \frac{315}{32\pi} \frac{Q_{\text{ev}}(t)}{L(21a + 16h_0)} \left( 1 - \frac{z^2}{L^2} \right)^2 - v_{\text{ev}}(z). \quad (5.15)$$

L'intégration de cette équation entre 0 et  $z$  donne :

$$(2ah + h^2)\bar{v}_z = \frac{315}{16\pi} \frac{Q_{\text{ev}}(t)}{(21a + 16h_0)} \frac{z}{L} \left[ a P_1 \left( \frac{z}{L} \right) + h_0 P_2 \left( \frac{z}{L} \right) \right] - 2 \int_0^z (a + h)v_{\text{ev}} dz, \quad (5.16)$$

avec  $P_1(x) = 1 - \frac{2}{3}x^2 + \frac{1}{5}x^4$  et  $P_2(x) = 1 - \frac{4}{3}x^2 + \frac{6}{5}x^4 - \frac{4}{7}x^6 + \frac{1}{9}x^8$ . Le plan perpendiculaire à la fibre en  $z = 0$  est un plan de symétrie donc  $\bar{v}_z(z = 0) = 0$ .

À partir de l'équation (5.11), on calcule l'intégrale de l'équation (5.16) :

$$2 \int_0^z (a + h)v_{\text{ev}} dz = 2v_{\text{ev}}^0 z \left[ a \left( \beta {}_2F_1 \left( \frac{1}{2}, \alpha; \frac{3}{2}; \frac{z^2}{L^2} \right) + (1 - \beta) \right) + h_0 \left( \beta {}_2F_1 \left( \frac{1}{2}, \alpha - 2; \frac{3}{2}; \frac{z^2}{L^2} \right) + (1 - \beta) P_1 \left( \frac{z}{L} \right) \right) \right], \quad (5.17)$$

où la fonction hypergéométrique  ${}_2F_1(a, b; c; z)$  s'écrit [1] :

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!} = 1 + \frac{ab}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots$$

La combinaison des équations (5.16) et (5.17) fournit la vitesse moyenne  $\bar{v}_z(z, t)$  qui s'écrit comme le produit de  $v_{\text{ev}}^0$  et d'une fonction qui dépend uniquement de la géométrie du système. Le profil de vitesse  $v_z(r, z, t)$  est ensuite obtenu par une simple substitution dans l'équation (5.9). Cette description de l'écoulement du fluide permet d'analyser le transport des particules par le fluide qui sera discuté dans la section 5.3.

### 5.2.5 Commentaires sur la validité de la description du flux total d'évaporation

Ici, nous apportons un regard critique sur la description du flux d'évaporation proposée. La lecture de ce commentaire n'est pas nécessaire pour poursuivre le chapitre.

#### Validité de la description de l'évaporation d'une goutte sur une fibre

La description phénoménologique de la morphologie de la goutte (5.1) et du flux local d'évaporation (5.11) nous permet de calculer le flux total d'évaporation, dont le résultat est donné dans l'équation (5.12), en intégrant  $v_{\text{ev}}(z)$  sur toute la surface de l'interface liquide/vapeur. En comparant les équations (5.2) et (5.12), on remarque que cette description semble en contradiction avec un des résultats du chapitre 3 qui est que  $Q_{\text{ev}} \propto \Omega^{1/3}$ . N'oublions pas cependant qu'une longueur caractéristique du système se cache dans  $v_{\text{ev}}^0$ . Par exemple, pour une goutte sessile,  $Q_{\text{ev}} = 2\pi v_{\text{ev}}^0 R_c^2$  avec  $v_{\text{ev}}^0 = 2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty}) / (\pi\rho R_c)$ , la vitesse locale d'évaporation au centre de la goutte (Eq. (1.82)).

Or, d'après le chapitre 3, section 3.3, le flux local au centre d'une goutte sur une fibre ne s'exprime pas simplement en fonction d'une des deux dimensions principales de la goutte. De plus, nous ne savons pas non plus réduire la surface de l'interface, donnée par l'équation (3.8) et sur laquelle le flux local est intégré, à une expression simple ne reposant que sur une des deux dimensions de la goutte. Le désaccord formel entre les deux équations ne signifie donc pas un désaccord qualitatif.

Cependant, on peut comparer l'équation (5.12), obtenue à partir de la description phénoménologique du profil de la goutte de l'équation (5.1), au flux total d'évaporation d'une sphère de même volume (Eq. (3.23)). En effet, nous avons vu au chapitre 3 que c'est une très bonne approximation du flux d'évaporation d'une goutte sur une fibre. En faisant l'application numérique, on constate que le flux d'évaporation donné par l'équation (5.12) est environ deux fois plus petit que celui d'une sphère de même volume.

Nous n'avons pas non plus pris en compte le refroidissement du liquide lié à l'évaporation dans la description de la vitesse d'évaporation. Cet effet conduit à une diminution de  $Q_{ev}$ , comme vu dans le chapitre 4, d'un pré-facteur qui dépend de l'humidité relative. Le flux d'évaporation d'une sphère est environ divisé par deux quand  $\mathcal{R}_H \rightarrow 0$  et est égal à celui de la sphère quand  $\mathcal{R}_H \rightarrow 1$ .

La description proposée ici conduit donc potentiellement à une erreur de l'ordre d'un facteur deux sur le flux d'évaporation  $Q_{ev}$  et sur  $v_{ev}^0 \propto Q_{ev}$ . On fait donc une erreur, due à la description simplifiée de l'évaporation du liquide, de l'ordre au plus d'un facteur 2 sur la vitesse moyenne du liquide en direction des lignes triples.

### Validité de la description de l'évaporation d'une goutte sessile

Dans la description des gouttes sessiles utilisée généralement dans la littérature et présentée dans la partie 1.2.3 du chapitre 1, le flux d'évaporation est également surestimé car (a) le refroidissement du liquide n'est pas pris en compte et (b) le flux total d'évaporation est pris comme étant celui d'une goutte ayant un angle de contact nul. Ce dernier effet est négligeable (écart de l'ordre de quelques pourcents pour  $\theta \approx 15^\circ$ ). En revanche, le refroidissement du liquide dépend du liquide considéré et de la facilité avec laquelle il échange de la chaleur avec son environnement *i.e.* de la conductivité du substrat et dans une moindre mesure de sa géométrie. On s'attend donc à ce que le refroidissement du liquide ait un impact du même ordre de grandeur sur le flux d'évaporation d'une goutte sessile que ce qu'on observe pour une goutte sur une fibre.

### Bilan

La description proposée ici ainsi que celle utilisée dans la littérature pour une goutte sessile sous-estiment donc le flux d'évaporation ( $Q_{ev}$  et  $v_{ev}^0$ ) d'un facteur au plus de l'ordre deux en fonction de l'humidité relative. Cette erreur se répercute immédiatement sur la vitesse moyenne de l'écoulement, proportionnelle à  $v_{ev}^0$  dans les deux géométries. Cependant, cette correction peut s'écrire sous la forme d'un facteur multiplicatif et est donc facile à prendre en compte si besoin.

Enfin, nous avons introduit d'autres approximations, comme par exemple celle faite sur la description de la forme de la goutte. Nous avons également négligé d'autres effets qui peuvent avoir un impact significatif sur l'évaporation du liquide et/ou sur les mouvements du liquide dans la goutte comme par exemple les mouvements de l'air dus à la convection naturelle ou aux différences de température qui existent dans une pièce du fait de la présence de climatisation, de fenêtres, de radiateurs etc.

Ici, nous souhaitons discuter de l'ordre de grandeur de la vitesse de l'écoulement et nous nous contentons de la description simplifiée, développée ici pour une goutte sur une fibre, ou adaptée de [28, 62, 105, 123, 159, 230] et résumée dans la partie 1.2.3 pour une goutte sessile. De plus l'intérêt de cette description est qu'elle permet à partir de deux descriptions phénoménologiques de mener tout le calcul analytique pour une goutte sur une fibre.

Dans la suite de ce chapitre, nous voulons comparer les résultats obtenus pour une goutte sur une fibre dans la section 5.2 à ceux obtenus pour une goutte sur un substrat plan rappelés dans la section 1.2.3 du chapitre 1.

## 5.3 Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Transport de particules à la ligne de contact

Afin d'adopter des notations générales pour les deux géométries, nous définissons  $x$  comme étant la coordonnée parallèle à l'interface liquide/solide :  $x = z$  pour une goutte sur fibre ou  $x = r$  pour une goutte sessile. La vitesse moyenne du liquide vers la ligne de contact est notée  $\bar{v}_x$  et la longueur  $\mathcal{L}$  désigne la longueur  $L$  ou  $R_c$  selon la géométrie.

Pour pouvoir comparer les deux géométries, un choix sur les conditions initiales doit être fait. Nous devons choisir de fixer des paramètres parmi :  $\theta_i$  l'angle de contact initial,  $\mathcal{L}$  la longueur mouillée,  $\Omega(t = 0)$  le volume initial, et  $Q_{ev}(t = 0)$ , le taux d'évaporation initial. Une pratique courante pour la comparaison est de considérer le même couple solide/liquide de sorte que l'angle de contact initial  $\theta_i$  soit le même dans les deux géométries. Ici nous considérons de l'eau déposée sur du verre, nous choisissons donc un angle de contact initial  $\theta_i = 15^\circ$ . De plus, le taux d'évaporation  $Q_{ev}$  étant responsable du mouvement du liquide dans la goutte, le choix d'un même taux d'évaporation initial pour les deux systèmes permet d'avoir une force motrice, pour le transport des particules, comparable dans les deux géométries. Pour déterminer les dimensions correspondant à un même flux d'évaporation initial nous calculons  $Q_{ev}$  à partir de l'équation (5.12) pour une goutte sur une fibre de longueur mouillée  $L/a = 6,7$  et d'angle de contact  $\theta = \theta_i = 15^\circ$  dont la géométrie est donnée par l'équation (5.1) (voir Fig. 5.2b). Nous avons donc besoin des valeurs de  $v_{ev}^0$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ . Celles-ci ont été obtenues par simulations numériques dans le chapitre 3 réalisées dans les conditions rassemblées dans la table 5.1.

$c_\infty$	$c_{sat}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mathcal{D}$ (m <sup>2</sup> /s)
0	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,36 \times 10^{-5}$

**Table 5.1** Valeurs des constantes physiques de l'eau s'évaporant dans une atmosphère à  $T_\infty = 20$  °C et  $\mathcal{R}_H = 0$ .

Ces conditions correspondent à de l'eau s'évaporant dans une atmosphère à 20 °C dépourvue de vapeur ( $\mathcal{R}_H = 0$ ) [167]. Pour une goutte dans une géométrie proche de la géométrie initiale décrite ici ( $\theta = 10^\circ$ ,  $L/a \approx 6$ ) nous avons obtenu  $v_{ev}^0 \approx 5 \times 10^{-7}$  m/s,  $\alpha \approx 0,65$  et  $\beta \approx 0,15$ . Nous rassemblons ces valeurs dans la table 5.2.

Sessile	Fibre		
$v_{ev}^0$ (m/s) (Eq. (1.82))	$v_{ev}^0$ (m/s) (Eq. (5.11))	$\alpha$ (Eq. (5.11))	$\beta$ (Eq. (5.11))
$3 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	0,65	0,15

**Table 5.2** Vitesse d'évaporation d'une goutte de longueur  $\mathcal{L}/a \approx 6,7$ . Les valeurs sont obtenues pour une goutte s'évaporant dans les conditions de la table 5.1. Dans le cas de la goutte sessile  $v_{ev}^0$  est obtenue à partir de l'équation (1.82). Pour une goutte sur une fibre, les valeurs sont obtenues par simulations numériques (cf. 3.3) pour une goutte de 0,5  $\mu$ L et d'angle de contact  $\theta = 10^\circ$  placée sur une fibre de rayon  $a = 125$   $\mu$ m.

À partir de l'équation (1.73), nous pouvons calculer la longueur mouillée  $R_c$  qu'a une goutte sessile de même angle de contact initial  $\theta_i$  et de même flux d'évaporation initial dans les mêmes conditions expérimentales (cf. Table 5.1). Nous obtenons  $R_c \approx L$  : la goutte en forme de *perle* sur une fibre de rayon  $a = 125$   $\mu$ m a initialement une longueur mouillée  $L \approx 0,84$  mm et une

goutte sessile s'évaporant avec le même flux total d'évaporation initial a une longueur mouillée  $R_c \approx 0,89$  mm. Dans ce cas, l'équation (1.82) donne  $v_{ev}^0 \approx 3 \times 10^{-7}$  m/s dans les conditions de la table 5.1.

Nous choisissons donc d'effectuer les comparaisons à même longueur mouillée  $L/a \approx 6,7$ . Cette longueur est donnée par l'ajustement des profils de Carroll par l'équation (5.1) comme expliqué au paragraphe 5.2.1, et représenté sur la figure 5.2b. Cette longueur correspond aussi à la longueur mouillée des gouttes étudiées expérimentalement.

En résumé, nous avons choisi de comparer des gouttes ayant la même longueur mouillée et le même angle de contact initial. Cela correspond à des gouttes ayant des volumes initiaux différents mais s'évaporant initialement à la même vitesse lorsqu'elles sont placées dans les mêmes conditions ambiantes. Dans ce cadre de comparaison, nous nous intéressons aux différences dans le transport des particules vers la ligne de contact pour les deux géométries au cours de l'évaporation du liquide.

### 5.3.1 Évolution temporelle du système

Nous commençons par nous intéresser à l'évolution temporelle du système. La morphologie de la goutte évolue au cours du temps ce qui a un impact sur la vitesse d'évaporation du liquide. Ces deux effets sont *a priori* à prendre en compte dans la description de l'évolution de la vitesse du liquide au cours du temps. Premièrement, nous allons étudier la variation de la morphologie du liquide au cours du temps dans le régime ancré. Dans la description développée ici, ainsi que dans celle utilisée usuellement pour les gouttes sessiles (cf. 1.2.3), la variation de la vitesse d'évaporation avec la morphologie de la goutte, et donc avec le temps, n'est pas considérée. Nous discuterons ici également de la validité de cette hypothèse.

#### Évolution du profil des gouttes avec l'angle de contact

Nous analysons l'évolution de la forme de la goutte avec l'angle de contact dans les deux configurations.

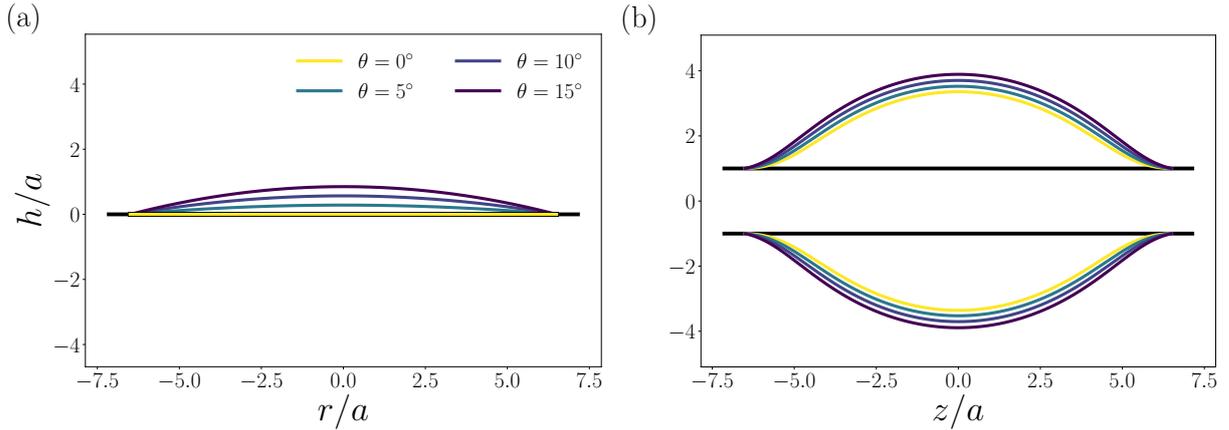
Le profil de la goutte sessile est décrit par l'équation (1.80) avec  $h_0(t) = R_c \theta/2$  et l'évolution de la forme de la goutte pour différents angles de contact à longueur mouillée constante est donnée sur la figure 5.3a.

En raison de l'accumulation de particules au niveau de la ligne de contact qui augmente la force d'ancrage [27, 67, 109], nous considérons que le désancrage de la ligne triple se produit pour un angle de contact nul, ce qui correspond à une goutte sessile de volume nul (cf. Fig. 5.3a).

Considérons à présent une goutte sur une fibre, nous traçons sur la figure 5.3b les profils obtenus à partir des équations de Carroll (3.6a) et (3.6b) pour la même longueur mouillée et les mêmes angles de contact que les gouttes sessiles représentés sur la figure 5.3a. Une différence remarquable entre les deux systèmes est qu'il reste une quantité importante de liquide sur la fibre lorsque  $\theta$  atteint 0 *i.e.* lorsque le désancrage est supposé se produire. Nous pouvons calculer le volume initial ( $\theta = \theta_i = 15^\circ$ ) et le volume restant au moment du désancrage d'une des lignes de contact ( $\theta = 0$ ) avec l'équation (3.9) (Carroll) et nous constatons que seulement 35 % du volume initial s'est évaporé au cours du régime ancré alors que la quasi totalité de la goutte sessile a disparu.

La variation des profils de goutte avec l'angle de contact nous permet également d'obtenir la hauteur à l'apex au moment du désancrage,  $h_0^{\text{dep}}$  définie par  $h_0^{\text{dep}} = h_0(\theta = 0)$ . Dans l'exemple étudié ici, en ajustant le profil de Carroll à  $\theta = 0$  et  $L/a = 6,5$  (en jaune sur la figure 5.3b) avec

### 5.3. Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Transport de particules à la ligne de contact



**Figure 5.3** Évolution du profil de gouttes placées sur différents substrats pour une longueur mouillée fixe. **a** Goutte sessile : les profils sont donnés par l'équation (1.80) valable pour  $Bo \ll 1$  (Eq. (1.59)) et  $\theta \ll 1$ . **b** Goutte axisymétrique sur une fibre : les profils sont donnés par les équations de Carroll (3.6a) et (3.6b) valables pour  $Wo \ll 1$  (Eq. (3.12)). Ici, la comparaison est effectuée pour des gouttes ayant la même longueur mouillée  $\mathcal{L}/a \approx 6,5$  et un angle de contact initial  $\theta_i = 15^\circ$ . Cela correspond à de l'eau sur un substrat en verre de volume initial  $\Omega(t = 0) \approx 0,6 \mu\text{L}$  pour la goutte sur une fibre de rayon  $a = 125 \mu\text{m}$  et  $\Omega(t = 0) \approx 0,1 \mu\text{L}$  pour le cas sessile. Le flux total d'évaporation initial  $Q_{\text{ev}}(t = 0)$  est presque le même pour les deux configurations.

l'ansatz proposé dans l'équation (5.1), on obtient  $h_0^{\text{dep}}/a \approx 2,4$ .

#### Évolution temporelle de la hauteur de la goutte et temps passé dans le régime ancré

Nous voulons à présent calculer la durée du régime ancré  $\tau_{\text{dep}}$  et obtenir une relation entre le temps et l'angle de contact. Pour y parvenir nous exprimons la variation de la hauteur à l'apex d'une goutte sur une fibre au cours du temps à partir de l'équation différentielle (5.14).

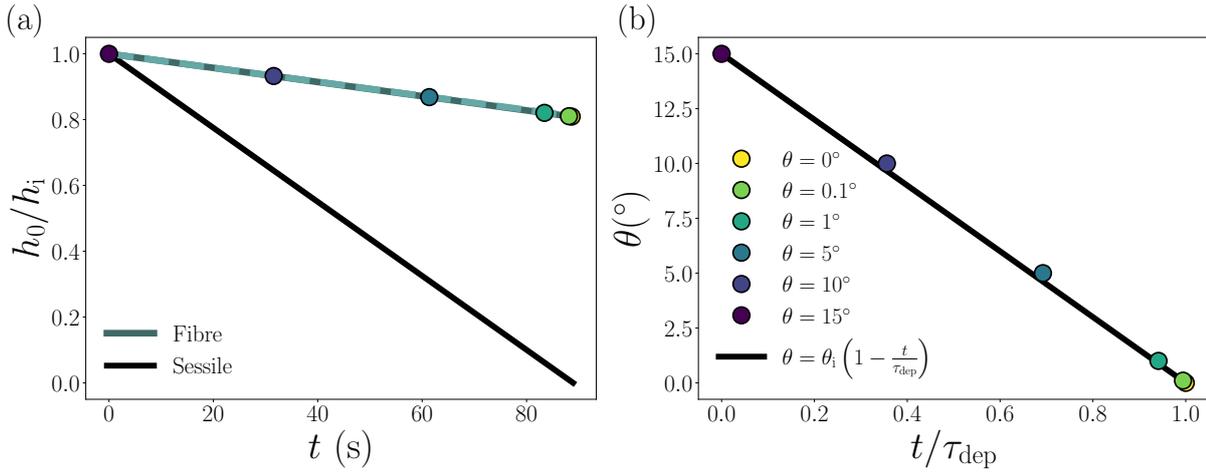
L'intégration de cette équation s'écrit :

$$\frac{16}{A_2}(h_i - h_0(t)) + \frac{a(21A_2 - 16A_1)}{A_2^2} \ln \left( \frac{A_1 a + A_2 h_i}{A_1 a + A_2 h_0(t)} \right) = \frac{315}{16} v_{\text{ev}}^0 t. \quad (5.18)$$

Cette équation fournit  $h_0(t)$  implicitement et peut être inversée numériquement. Elle nous permet d'estimer  $\tau_{\text{dep}}$ , qui est solution de l'équation (5.18) pour  $h_0(\tau_{\text{dep}}) = h_0^{\text{dep}}$ . Dans l'exemple étudié dans ce chapitre et les conditions des tables 5.1 et 5.2, on obtient  $\tau_{\text{dep}} \approx 90$  s.

L'évolution temporelle de la hauteur à l'apex, pendant le régime ancré, calculée à partir de l'équation (5.18) est représentée en ligne bleue continue sur la figure 5.4a. Comme observé expérimentalement et souligné précédemment, le volume d'une goutte sur une fibre et donc sa hauteur à l'apex varient peu au cours du régime ancré. Ce n'est pas le cas d'une goutte sessile (Eq. (1.83)), représentée en noir sur la figure 5.4a, pour laquelle  $h_0$  tend vers 0 quand  $t$  tend vers  $\tau_{\text{dep}} = \tau_{\text{ev}}$ . Le temps  $\tau_{\text{ev}}$  est le temps de vie d'une goutte sessile s'évaporant entièrement en régime ancré défini dans l'équation (1.79).

Comme  $h_0(t) \approx h_i$  pour une goutte sur une fibre, nous proposons d'effectuer un développement de Taylor de l'équation (5.18), afin d'obtenir une expression explicite pour  $h_0(t)$ , qui s'écrit au premier ordre en  $(h_i - h_0)/h_i$  :



**Figure 5.4 Évolution temporelle de la hauteur à l'apex et de l'angle de contact pendant le régime ancré.** **a** Évolution de  $h_0/h_i$  en fonction du temps écoulé depuis l'instant initial. L'équation (1.83) obtenue pour une goutte sessile est représentée en noir. La courbe bleue continue (resp. pointillée) symbolise l'équation (5.18) (resp. (5.19)) dans le cas d'une goutte sur une fibre. **b** Évolution temporelle de l'angle de contact pendant le régime ancré. La courbe noire représente l'équation (5.20) observée pour une goutte sessile. Sur les deux figures, les cercles correspondent aux profils de gouttes décrits par l'équation phénoménologique (5.1) tracés en lignes pointillées sur la figure 5.2b.

$$h_0(t) \approx h_i - \frac{315 A_1 a + A_2 h_i}{16 (21a + 16h_i)} v_{\text{ev}}^0 t. \quad (5.19)$$

Cette équation est représentée en ligne bleue pointillée sur la figure 5.4a et fournit une excellente description de  $h_0(t)$ . La hauteur à l'apex d'une goutte sur une fibre varie donc linéairement avec le temps, pendant le régime ancré, comme ce qui est observé pour une goutte sessile.

Nous voulons établir la relation entre le temps et l'angle de contact. Nous obtenons donc, à partir de l'équation (5.19), les temps correspondant aux profils de gouttes représentés en pointillés sur la figure 5.2b pour lesquels nous connaissons  $h_0$  et  $\theta$ . Nous ajoutons ces points sur la figure 5.4a, et sur la figure 5.4b qui représente l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps. Nous représentons en noir sur la figure 5.4b l'équation :

$$\theta(t) = \theta_i \left(1 - \frac{t}{\tau_{\text{dep}}}\right), \quad (5.20)$$

obtenue pour une goutte sessile (Eq. (1.83)) avec  $\tau_{\text{dep}} = \tau_{\text{ev}}$  (Eq. (1.79)). L'équation (5.20) décrit également très bien l'évolution temporelle de l'angle de contact d'une goutte sur une fibre.

En résumé, pour les deux géométries,  $h_0 \propto \theta \propto t$  pendant le régime ancré. La différence entre les deux géométries réside dans la durée du régime ancré : très court par rapport au temps de vie d'une goutte sur une fibre et représentant la quasi totalité de l'évaporation dans le cas d'une goutte sessile.

Pour finir, on peut comparer les résultats du modèle à ce qui a été mesuré expérimentalement. Dans le cas des gouttes sessiles, dont un exemple est donné sur la figure 5.1b, on mesure  $\tau_{\text{dep}}/\tau_{\text{ev}} \approx 0,8 - 0,9$  ce qui confirme la validité de l'hypothèse  $\tau_{\text{dep}} \approx \tau_{\text{ev}}$  et le fait que la quasi-totalité du liquide s'évapore pendant le régime ancré.

### 5.3. Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Transport de particules à la ligne de contact

---

Dans le cas d'une goutte sur une fibre, la fin du régime ancré est difficile à mesurer expérimentalement à cause de la courbure de la fibre mais on peut estimer que  $\tau_{\text{dep}}/\tau_{\text{ev}} \approx 0,01 - 0,1$ . Pour les dimensions de gouttes correspondant à la situation expérimentale,  $L/a \approx 6,7$  et  $\theta_i = 15$  et dans les conditions des tables 5.1 et 5.2, on obtient à partir de l'équation (5.19),  $\tau_{\text{dep}} \approx 90$  s. On peut estimer le temps de vie total d'une goutte sur une fibre  $\tau_{\text{ev}}$  en utilisant le modèle développé dans le chapitre 4 qui donne dans les conditions étudiées,  $\tau_{\text{ev}} \approx 700$  s, *i.e.*  $\tau_{\text{dep}}/\tau_{\text{ev}} \approx 0,1$  ce qui est en bon accord avec ce qui a été mesuré expérimentalement.

À partir de cette comparaison, nous pouvons conclure que la géométrie du substrat impose des contraintes sur la dynamique du profil de la goutte. En particulier, contrairement à la goutte sessile, seule une petite fraction du volume d'une goutte déposée sur une fibre s'évapore pendant le régime ancré. De plus, sur une fibre, une goutte a deux lignes de contact, de sorte que nous nous attendons à ce que seule une de ces deux lignes se décroche lorsque l'angle de contact de recul est atteint ( $\theta_R = 0$  ici). À cet instant, la grande quantité de liquide restant sur la fibre implique que seule une petite fraction des particules initialement en suspension s'est accumulée au niveau de la position initiale des lignes de contact (cf Fig 5.1a et 5.1c).

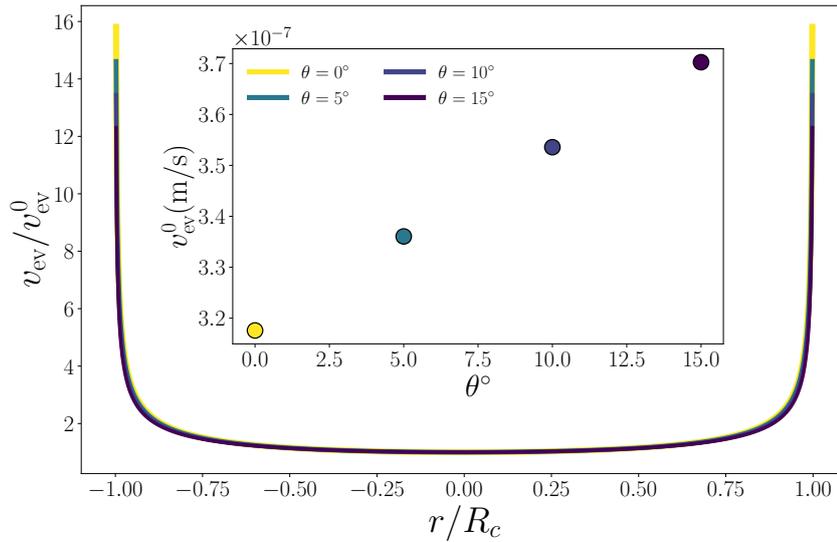
#### Évolution temporelle de la vitesse d'évaporation

La diminution du volume des gouttes a un effet sur la vitesse d'évaporation (locale et globale) du liquide. Dans le calcul développé ici, ainsi que dans les calculs de la littérature pour une goutte sessile, la variation du flux d'évaporation local avec la diminution du volume n'est pas prise en compte. Cette diminution de volume correspond à la diminution de l'angle de contact et donc de la hauteur de la goutte dans le régime ancré. Comme nous venons de le voir, pour une goutte sur une fibre, le volume varie peu au cours de ce régime. On peut donc en bonne approximation considérer que  $v_{\text{ev}}^0 = \text{cste}(\Omega)$ . De plus, pour une goutte macroscopique axisymétrique sur une fibre la variation de l'angle de contact a peu d'effet sur la vitesse d'évaporation à l'interface liquide/vapeur  $v_{\text{ev}}^0 \approx \text{cste}(\theta)$ . L'hypothèse  $v_{\text{ev}}^0 = \text{cste}(t)$  est donc justifiée dans le cas d'une goutte sur une fibre. Ici, on étudie une goutte de longueur mouillée  $\mathcal{L}/a \approx 6,7$  posée sur une fibre de rayon  $a = 125$   $\mu\text{m}$ , la goutte a un volume initial  $\Omega(t = 0) \approx 0,6$   $\mu\text{L}$  et un angle de contact initial  $\theta_i = 15^\circ$  et le désancrage a lieu pour un volume  $\Omega_{\text{dep}} \approx 0,4$   $\mu\text{L}$ . On utilise donc les résultats des simulations numériques, présentés au chapitre 3 et rassemblés dans la table 5.2, obtenus pour une goutte de volume  $\Omega = 0,5$   $\mu\text{L}$  et d'angle de contact  $\theta = 10^\circ$  posée sur une fibre de rayon  $a = 125$   $\mu\text{m}$ .

Dans le cas d'une goutte sessile, les équations (1.69) et (1.70) donnent l'évolution de  $v_{\text{ev}}(r, \theta) = v_{\text{ev}}^0(\theta) (1 - r^2/R_c^2)^{-\alpha_{\text{sess}}(\theta)}$  où  $\alpha_{\text{sess}}(\theta) = (\pi - 2\theta)/(2\pi - 2\theta)$ . Sur la figure 5.5 nous représentons la vitesse d'évaporation adimensionnée  $v_{\text{ev}}/v_{\text{ev}}^0$  pour étudier l'effet de la variation de  $\alpha_{\text{sess}}$  avec  $\theta$  sur la forme du flux surfacique et notamment sur la position de la divergence. Dans l'encart on représente l'évolution de la vitesse d'évaporation au centre de la goutte  $v_{\text{ev}}^0$  en fonction de  $\theta$ .

Les courbes représentées sur la figure 5.5 correspondent aux profils des gouttes de la figure 5.3a et représentent donc l'évolution temporelle du système. La variation de l'angle de contact a peu d'effet sur la loi de puissance décrivant la vitesse locale d'évaporation. La vitesse d'évaporation au centre du liquide diminue de 15% lorsque  $\theta$  passe de  $\theta_i$  à  $\theta = 0$  *i.e.* pendant l'évaporation en régime ancré.

L'hypothèse d'un flux local d'évaporation constant au cours du temps pendant le régime ancré est donc justifiée dans les deux géométries. Pour la goutte sur une fibre, ceci est dû à la courte durée du régime ancré et pour la goutte sessile à la faible dépendance de  $v_{\text{ev}}(r, \theta)$  avec l'angle de contact pour  $\theta \ll 1$ .



**Figure 5.5** Variation de la vitesse locale d'évaporation d'une goutte sessile au cours du temps. La vitesse locale d'évaporation adimensionnée  $v_{ev}/v_{ev}^0$ , calculée à partir de l'équation (1.69), est tracée en fonction de la coordonnée radiale adimensionnée  $r/R_c$  pour différents angles de contact. En encart, la vitesse d'évaporation au centre de la goutte  $v_{ev}^0$ , obtenue à partir de l'équation (1.70) dans les conditions données dans la table 5.1, est représentée en fonction de l'angle de contact  $\theta$ . La longueur mouillée des gouttes est celle de la figure 5.3a,  $R_c = 6,7a \approx 0,8$  mm.

### 5.3.2 Écoulement du liquide et transport des particules en direction de la ligne de contact

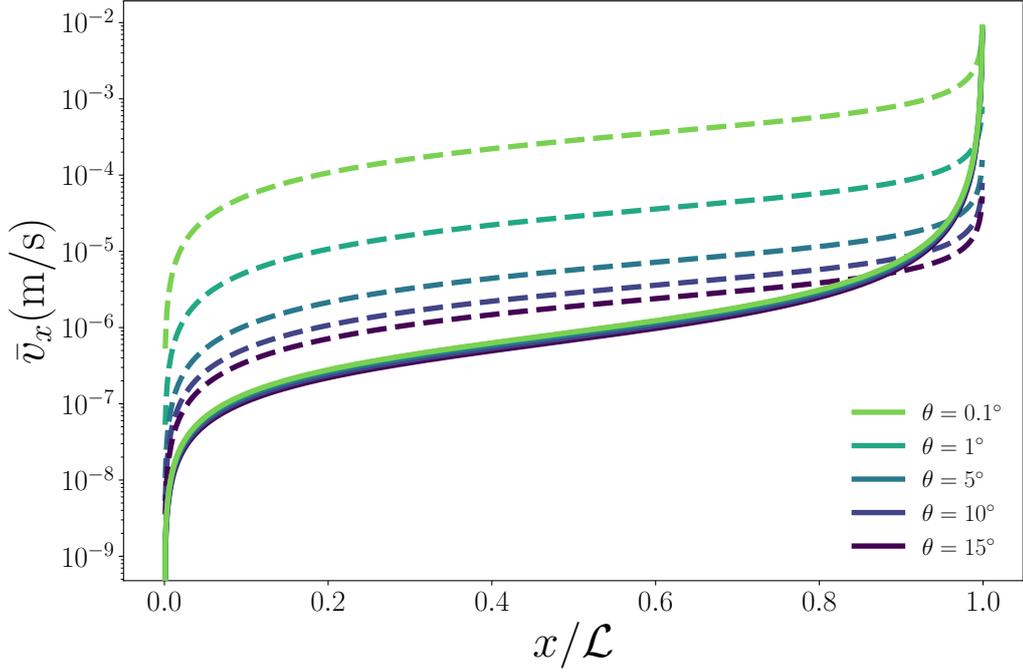
Maintenant que nous avons obtenu l'expression de la vitesse moyenne de l'écoulement et que nous avons décrit l'évolution temporelle du système, nous proposons de discuter de l'efficacité du transport des particules par l'écoulement jusqu'aux bords de la goutte.

#### Vitesse moyenne en direction de la ligne de contact

Sur la figure 5.6, nous traçons  $\bar{v}_x$  pour les deux géométries. Au centre de la goutte *i.e.* en  $x = 0$ , la vitesse du fluide est égale à zéro par symétrie.

La vitesse  $\bar{v}_x$  est calculée à partir de l'équation (1.85) pour une goutte sessile et des équations (5.16) et (5.17) pour une goutte sur une fibre. La longueur mouillée est dans les deux géométries  $\mathcal{L}/a = 6,7$ . Le profil des gouttes, nécessaire au calcul de  $\bar{v}_x$ , est obtenu pour chaque angle de contact à partir de l'équation (1.80) avec  $h_0(t) = R_c\theta(t)/2$  pour la goutte sessile. Pour la goutte sur fibre, nous utilisons l'expression phénoménologique donnée dans l'équation (5.1) avec la procédure décrite dans le paragraphe 5.2.1. Les paramètres utilisés dans les calculs sont rassemblés dans les tables 5.1 et 5.2.

Nous observons sur la figure 5.6, qu'au début de l'évaporation, *i.e.* pour  $\theta = 15^\circ$ , la vitesse du liquide en direction la ligne de contact est environ dix fois plus élevée dans une goutte sessile que dans une goutte sur fibre, sauf très proche du bord de la goutte ( $x/\mathcal{L} \rightarrow 1$ ). Près de la ligne de contact, la vitesse moyenne du liquide diverge car la hauteur de liquide tend vers 0 dans les deux géométries. Lorsque le liquide s'évapore, l'angle de contact diminue, ce qui entraîne une forte augmentation de  $\bar{v}_r$  dans la goutte sessile. Cette accélération est connue sous le nom de



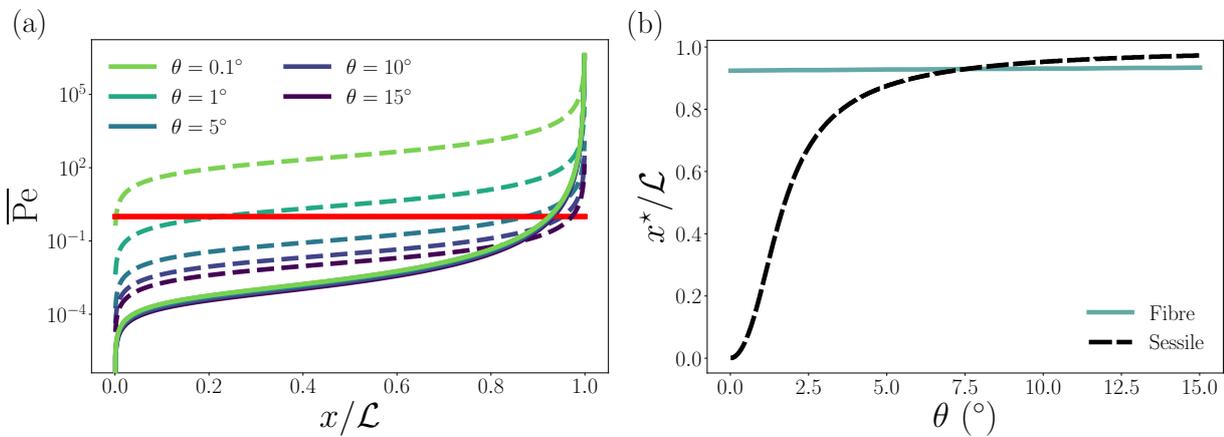
**Figure 5.6** Vitesse moyenne de l'écoulement dans la goutte vers la ligne de contact. Vitesse moyenne  $\bar{v}_x$  en fonction de la position adimensionnée  $x/\mathcal{L}$  le long de l'interface liquide/solide. La comparaison est effectuée pour des gouttes d'eau dans les deux géométries avec la même longueur mouillée sans dimension  $\mathcal{L}/a \approx 6,7$  et différents angles de contact (voir légende). Les lignes pointillées correspondent à  $\bar{v}_r$  (Eq. (1.85)), la vitesse moyenne du fluide vers la ligne de contact dans les gouttes sessiles. Les lignes pleines représentent  $\bar{v}_z$ , la vitesse moyenne du fluide dans la goutte sur la fibre, donnée par les équations (5.16) et (5.17). La dépendance de  $\bar{v}_z$  avec  $\theta$  est implicite pour une goutte sur une fibre. En effet, elle est contenue dans la variation des dimensions de la goutte. Ces dimensions résultent de l'ajustement des équations de Carroll (Eqs. (3.6a) et (3.6b)) par l'équation (5.1) pour chaque angle de contact en utilisant la procédure expliquée dans le paragraphe 5.2.1. En résumé, les dimensions utilisées sont celles des courbes pointillées de la figure 5.2b. Pour les deux géométries, les conditions d'évaporation du liquide sont celles des tables 5.1 et 5.2.

*rush-hour effect* [100, 134]. En revanche, dans une goutte sur une fibre,  $\bar{v}_z$  reste constante au cours du temps. Cette différence, comme déjà souligné à plusieurs reprises dans ce manuscrit, est due à la courbure du substrat qui permet l'existence de la morphologie particulière de *perle* axisymétrique, pour laquelle la diminution de  $\theta$  n'a quasiment pas d'effet sur la forme de la goutte (cf. Figs. 3.16a et 5.3b) contrairement au cas de la calotte sphérique sur un substrat plan (cf. Figs. 3.16b et 5.3a). Les profils de vitesses moyennes obtenus pour les gouttes sessiles sont confirmés expérimentalement par [28, 123, 144].

En revanche, pour la goutte sur fibre, expérimentalement, on observe le système en vue de côté. À cause de la courbure de l'interface eau/air, on ne peut suivre les particules que dans une zone nette très proche de la ligne triple. On mesure donc les vitesses des particules uniquement dans une zone où leurs vitesses divergent à cause de la singularité au bord et où les vitesses sont comparables dans les deux géométries. Nous n'arrivons donc pas à conclure expérimentalement quant à la différence de vitesse entre les particules dans une goutte sessile et dans une goutte sur une fibre, ni sur la variation de la vitesse au cours du temps.

### Advection vs diffusion Brownienne, les particules sont-elles effectivement transportées par l'écoulement du fluide ?

Pour décrire le transport effectif des particules vers la ligne de contact, il faut comparer l'action de l'écoulement du liquide sur les particules à leur mouvement brownien. Les particules sont transportées par l'écoulement de cisaillement dans la goutte caractérisé par un taux de cisaillement moyen  $\bar{\gamma} = \bar{v}(x, t)/h(x, t)$  ainsi que par la diffusion brownienne  $\mathcal{D}_p = k_B T / (6\pi\eta b)$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Pour comparer ces deux forces concurrentes, nous introduisons un nombre de Péclet moyen  $\overline{\text{Pe}}$  défini comme  $\overline{\text{Pe}} = \bar{\gamma} b^2 / \mathcal{D}_p$  [25]. Sur la figure 5.7a, nous traçons ce nombre de Péclet moyen  $\overline{\text{Pe}}$  en fonction de la position adimensionnée le long de la surface solide  $x/\mathcal{L}$ . La méthode de calcul des profils des gouttes et des vitesses ainsi que les conditions d'évaporation sont les mêmes que celles décrites dans le paragraphe précédent (cf. Tables 5.1 et 5.2).



**Figure 5.7 Transport des particules par l'écoulement en direction de la ligne de contact.** **a** Nombre de Péclet moyen  $\overline{\text{Pe}}$  en fonction de la position sans dimension le long de l'interface solide/liquide. Le nombre de Péclet est calculé à partir des profils de vitesses de la figure 5.6 et des profils de gouttes calculés à partir des équations (5.1) (fibre) et (1.80) (sessile). Les lignes continues correspondent aux gouttes sur fibres et les lignes pointillées aux gouttes sessiles. Les deux systèmes ont la même longueur mouillée  $\mathcal{L}/a \approx 6,7$ . La ligne rouge symbolise  $\overline{\text{Pe}} = 1$ . **b**  $x^*/\mathcal{L}$  en fonction de  $\theta$ .  $x^*/\mathcal{L}$  est la position le long du solide pour laquelle  $\overline{\text{Pe}} = 1$ . Les gouttes sessiles sont représentées par la ligne noire pointillée et le cas d'une goutte sur une fibre est symbolisé par la courbe bleue en trait plein.

Nous observons sur la figure 5.7a qu'initialement, le nombre de Péclet moyen est comparable dans les deux géométries et diverge au voisinage de la ligne triple où la hauteur du liquide s'annule. Lorsque le liquide s'évapore, le nombre de Péclet moyen augmente fortement dans le cas d'une goutte sessile alors qu'il reste constant pour la goutte en forme de *perle* sur une fibre. Encore une fois, nous attribuons ces observations à la différence de morphologie entre les gouttes, due à la courbure du substrat.

De plus, nous pouvons commenter la valeur du nombre de Péclet pour lequel un seuil autour de l'unité correspond au passage d'un transport dominé par l'agitation thermique à un transport effectif des particules par l'écoulement. Nous définissons  $x^*$  comme la position le long de la surface solide pour laquelle le nombre de Péclet est égal à un,  $\overline{\text{Pe}}(x^*) = 1$ .

Pour  $x > x^*$ ,  $\overline{\text{Pe}} > 1$  ce qui signifie que l'advection des particules par l'écoulement surpasse leur diffusion brownienne. Les particules contenues dans le volume de liquide compris entre  $x = x^*$

## 5.4. Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Nombre de particules accumulées à la ligne de contact

et  $x = L$  sont advectées par l'écoulement et transportées vers la ligne triple. Sur la figure 5.7b, on trace  $x^*/\mathcal{L}$  en fonction de l'angle de contact pour les deux géométries.

Pour  $\theta = \theta_i = 15^\circ$ ,  $x^*/L$  est proche de l'unité pour les deux géométries. Au début de l'évaporation, la région sur laquelle les particules sont transportées par le mouvement du liquide *i.e.* la région comprise entre  $x = x^*$  et  $x = L$ , est localisée au voisinage immédiat de la ligne de contact. On constate même que cette région est initialement plus petite pour une goutte sessile que pour une goutte sur une fibre :  $r^*/R_c < z^*/L$ . Ainsi, au début de l'évaporation, la zone sur laquelle les particules sont advectées par l'écoulement vers la ligne de contact est plus importante dans la goutte sur une fibre.

Cependant, au fur et à mesure que la goutte sessile s'évapore,  $\theta$  diminue, la limite de la zone d'attraction  $r^*/R_c$  diminue continuellement pour atteindre zéro lorsque  $\theta = 0$ . Sur la fibre en revanche,  $z^*/L$  reste constante, proche de l'unité. En d'autres termes, la zone d'attraction croît au fur et à mesure de l'évaporation d'une goutte sessile pour envahir progressivement tout le profil de la goutte. Ceci conduit au transport de la plupart des particules en suspension vers la ligne de contact. Comme nous sommes dans le régime ancré la ligne de contact se trouve encore à sa position initiale et donc c'est à cet endroit que la majorité des particules s'accumulent. Ce n'est pas le cas pour la goutte sur une fibre pour laquelle les zones dans lesquelles les particules sont effectivement transportées par l'écoulement vers les lignes de contact restent peu étendues et situées au voisinage immédiat de la ligne triple.

Pour finir, ajoutons que les principales différences dégagées entre les deux géométries concernant la durée du régime ancré par rapport au temps de vie de la goutte, l'effet de l'angle de contact sur le système et la localisation du transport sont aussi observées, expérimentalement et théoriquement, lorsque la comparaison est effectuée pour des gouttes de même volume initial plutôt que de même longueur mouillée ou flux total d'évaporation initial.

## 5.4 Comparaison entre une goutte sessile et une goutte sur une fibre – Nombre de particules accumulées à la ligne de contact

Pour finir, nous calculons le nombre de particules accumulées à la ligne de contact à partir des profils de vitesse déterminés dans la partie précédente (5.2). Les systèmes étudiés ici sont les mêmes que précédemment, à savoir  $\mathcal{L}/a = 6,7$ ,  $\theta_i = 15^\circ$  dans les conditions des tables 5.1 et 5.2. Nous utilisons l'approche employée par plusieurs auteurs pour une goutte sessile [17, 28, 62, 144, 159], détaillée dans le paragraphe 1.2.3 du chapitre 1, dont le principe est représenté schématiquement dans l'encart de la figure 1.11d et qui fournit une solution analytique vérifiée expérimentalement [17, 28, 62, 144].

### 5.4.1 Advection d'une tranche de fluide jusqu'à la ligne de contact

Nous considérons une tranche de fluide initialement à une position  $x_0$  d'une largeur infinitésimale, qui est advectée vers la ligne de contact à une vitesse  $\bar{v}_x(x_0, t)$ . Pendant le temps  $t$ , cette tranche se déplace de  $x_0$  à  $\mathcal{L}$ .

L'advection d'une couche fluide est décrite par sa position  $x_0(t)$  qui satisfait :

$$\frac{dx_0}{dt} = \bar{v}_x(x_0, t), \quad (5.21)$$

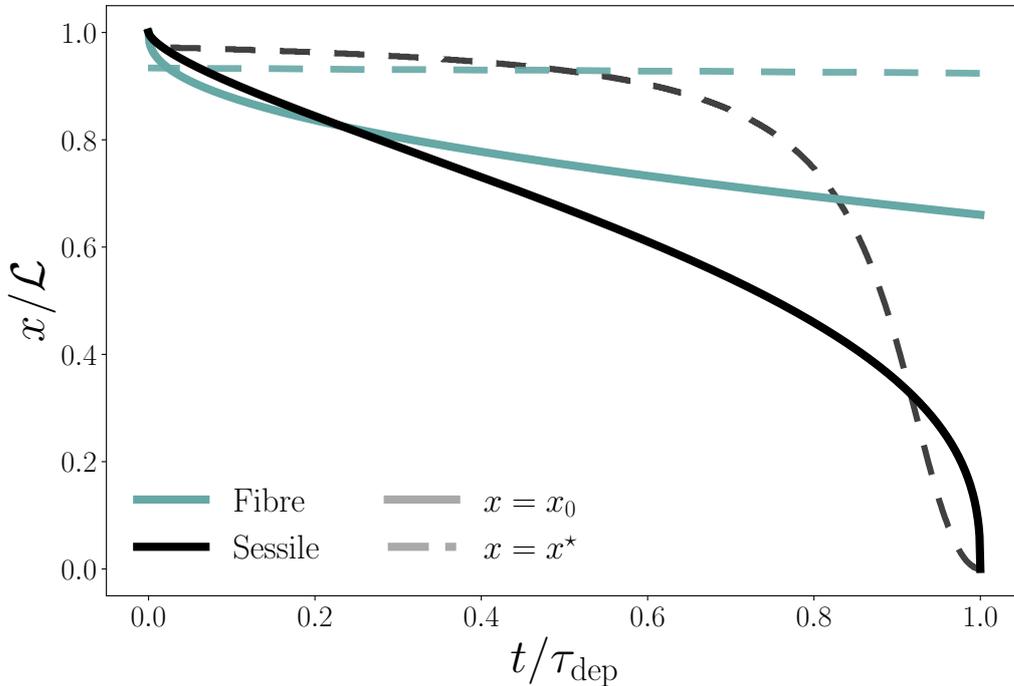
Dans le cas d'une goutte sessile on obtient l'équation (1.88) :

$$\frac{r_0(t)}{R_c} = \sqrt{1 - \left(1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_{ev}}\right)^{3/4}\right)^{2/3}}. \quad (5.22)$$

qui est représentée en ligne noire continue sur la figure 5.8.

Dans le cas d'une goutte sur une fibre, la complexité des équations (5.16) et (5.17) définissant  $\bar{v}_z$  nous empêche de résoudre analytiquement l'équation différentielle (5.21). Nous intégrons donc numériquement l'équation (5.21) avec `odeint` de Scipy [110] où  $h_0(t)$  est obtenue en utilisant l'approximation linéaire de l'équation (5.19).

Le résultat obtenu pour  $z_0$  est représenté en ligne bleue continue sur la figure 5.8.



**Figure 5.8 Évolution des positions  $x^*$  et  $x_0$  au cours du temps.** Les lignes continues représentent l'évolution temporelle de  $x_0$ , solution de l'équation différentielle (5.21). La courbe noire représente le cas d'une goutte sessile défini dans l'équation (5.22) et la courbe bleue symbolise la position  $z_0(t)$  obtenue numériquement pour une goutte sur une fibre. Les lignes pointillées représentent les valeurs de  $x^*$  de la figure 5.7b. Les pointillés noirs sont utilisés pour la goutte sessile et les pointillés bleus pour la goutte sur fibre.

Nous ajoutons également en lignes pointillées l'évolution temporelle de  $x^*$  pour les deux géométries, courbe bleue pour la fibre et noire pour la goutte sessile, obtenue dans la partie précédente (Fig. 5.7b).

On constate que  $x^* > x_0$ , dans les deux géométries, pendant la majeure partie (sessile) ou l'intégralité (fibre) du régime ancré.

### 5.4.2 Calcul du nombre de particules accumulées à la ligne de contact

Pour calculer le nombre de particules accumulées à la ligne triple, il y a deux cas de figures à traiter selon les valeurs relatives de  $x^*$  et  $x_0$ .

#### Accumulation des particules dans les zones où $\overline{Pe} > 1$ – Cas où $x_0 \geq x^*$

Dans le premier cas de figure  $x_0 > x^*$  ce qui signifie que  $\overline{Pe} > 1$  dans le fluide contenu entre  $x_0$  et  $\mathcal{L}$ . Les particules en suspension dans le volume de liquide contenu entre  $x_0$  et  $\mathcal{L}$  sont effectivement transportées par l'écoulement en direction de la ligne triple pendant le temps  $t$ . Dans ce cas, le nombre de particules  $N_{CL}(t)$  s'accumulant au niveau de la ligne de contact en un temps  $t$  est égal à la somme des particules en suspension dans le volume contenu entre  $x_0$  et  $\mathcal{L}$ , défini dans l'équation (1.89) pour une goutte sessile et par :

$$N_{CL}^{\text{fibre}}(t) = c_i \int_a^{a+h(z,t=0)} \int_0^{2\pi} \int_{z_0(t)}^L r dr d\theta dz, \quad (5.23)$$

pour une goutte sur une fibre. La concentration  $c_i$  est la concentration initiale en particules et on note  $N_{\text{tot}}$ , le nombre de particules initialement contenues dans la goutte,  $N_{\text{tot}} = c_i \Omega(t=0)$ .

Pour une goutte sessile, comme discuté au chapitre 1 (Eq. (1.90)), l'intégration de l'équation (1.89) donne :

$$N_{CL}^{\text{sessile}}(t) = 2\pi c_i h_i R_c^2 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \frac{r_0(t)^2}{R_c^2} + \frac{1}{4} \frac{r_0(t)^4}{R_c^4} \right). \quad (5.24)$$

qui est tracée en noir sur la figure 5.9. Cette figure représente l'évolution temporelle de  $N_{CL}/N_{\text{tot}}$  au cours du régime ancré, dans l'hypothèse où toutes les particules contenues entre  $x_0$  et  $\mathcal{L}$  sont transportées par l'écoulement jusqu'à la ligne triple.

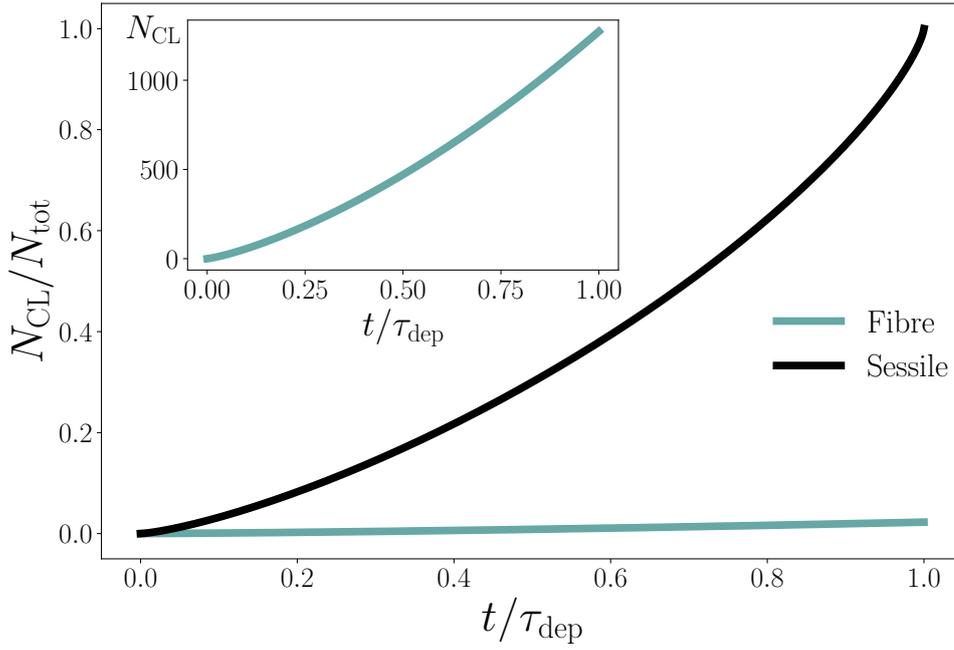
La figure 5.9, montre que pour une goutte sessile toutes les particules sont transportées et déposées au niveau de la position initiale de la ligne de contact pendant le séchage, ce qui correspond à une densité d'environ 2 particules/ $\mu\text{m}$  dans le dépôt final.

Pour une goutte sur une fibre on obtient

$$N_{CL}^{\text{fibre}}(t) = \pi c_i h_i L \left( h_i \mathcal{P}_1 \left( \frac{z_0}{L} \right) + 2a \mathcal{P}_2 \left( \frac{z_0}{L} \right) \right) \quad (5.25)$$

avec  $\mathcal{P}_1(x) = -\frac{x^9}{9} + \frac{4x^7}{7} - \frac{6x^5}{5} + \frac{4x^3}{3} - x + \frac{128}{315}$  et  $\mathcal{P}_2(x) = -\frac{x^5}{5} + \frac{2x^3}{3} - x + \frac{8}{15}$ . On retrouve bien les limites attendues :  $N_{CL} = 0$  pour  $z_0 = L$  et  $N_{CL} = N_{\text{tot}}/2$  pour  $z_0 = 0$ . Le résultat est représenté en bleu sur la figure 5.9. En encart de la figure 5.9, on trace le nombre de particules accumulées à la ligne triple au cours du temps pour la concentration initiale étudiée expérimentalement,  $c_i = 1 \times 10^8$  particules/mL.

D'après la figure 5.9, environ 1000 particules sont accumulées au niveau d'une des deux lignes de contact d'une goutte sur une fibre pendant le régime ancré ce qui correspond à 2 % du nombre total de particules contenues initialement dans la goutte. Le nombre de particules accumulées au niveau des positions initiales des lignes triples d'une goutte sur une fibre est donc très faible ce qui corrobore les observations expérimentales. En revanche, la longueur de la ligne triple est beaucoup plus petite dans le cas d'une goutte sur une fibre ( $2\pi a$ ) que dans le cas d'une goutte sessile ( $2\pi R_c$ ), si bien que la densité du dépôt au niveau de la ligne de contact calculé avec cette méthode est similaire à celle obtenue dans une goutte sessile au moment du désancrage (environ 2 particules/ $\mu\text{m}$ ).



**Figure 5.9** Nombre de particules accumulées à la ligne triple dans le cas  $x^* \leq x_0$ . Évolution temporelle de  $N_{\text{CL}}(t)/N_{\text{tot}}$  pendant le régime ancré pour les deux géométries. La courbe noire représente l'équation (5.24) obtenue pour une goutte sessile et la courbe bleue l'équation (5.25) pour une goutte sur une fibre. L'encart montre le nombre de particules accumulées au niveau de la position initiale d'une des lignes triples d'une goutte sur une fibre ayant une concentration initiale en particule  $c_i = 1 \times 10^8$  particules/mL.

Cependant comme le montre la figure 5.8, pendant la majeure partie du séchage on a  $x_0 < x^*$ , et ce, pour les deux géométries. Le calcul que nous avons effectué surestime donc le nombre de particules accumulées à la ligne triple.

### Accumulation des particules dans les zones où $\overline{Pe} < 1$ et $\overline{Pe} > 1$ – Cas où $x_0 < x^*$

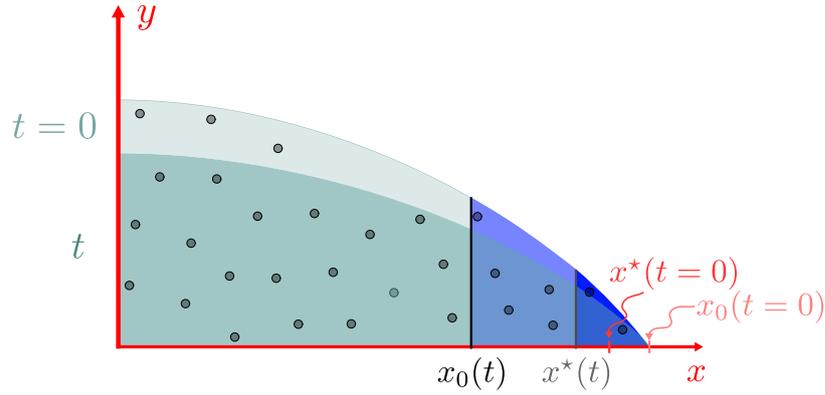
Ici, on considère la situation pour laquelle  $x_0 < x^*$ , représentée schématiquement sur la figure 5.10.

Le nombre de particules accumulées à la ligne triple, dans le cas d'une goutte sessile dans laquelle  $r_0 < r^*$  s'écrit donc :

$$N_{\text{CL}}^{\text{sessile}}(t) = c_i \int_{r^*}^{R_c} \int_0^{2\pi} \int_0^{h(r,t=0)} r dr d\theta dz + c_i \int_{r_0}^{r^*} \int_0^{2\pi} \int_0^{h(r^*,t=0)} r dr d\theta dz. \quad (5.26)$$

Les particules contenues dans le volume de fluide entre  $x^*$  et  $\mathcal{L}$  sont effectivement transportées par l'écoulement jusqu'à la ligne triple ce qui signifie que la concentration augmente dans cette zone au cours du temps (première intégrale de l'équation (5.26)). En revanche, dans le volume contenu entre  $x_0$  et  $x^*$  la diffusion brownienne domine et la concentration reste constante égale à  $c_i$  (deuxième intégrale de l'équation (5.26)).

L'intégration de l'équation (5.26) donne :



**Figure 5.10** Représentation schématique de la situation dans laquelle  $x_0(t) < x^*(t)$ . Les particules contenues dans le liquide entre  $x^*$  et  $\mathcal{L}$  à l'instant initial (zone bleue foncée) sont transportées jusqu'à la ligne triple pendant le temps  $t$ . Les particules contenues dans le liquide entre  $x_0(t)$  et  $x^*(t)$  (zone bleue claire) sont soumises à l'agitation thermique et la concentration en particules est constante au cours du temps, égale à  $c_i$ .

$$N_{\text{CL}}^{\text{sessile}}(t) = 2\pi c_i h_i R_c^2 \left[ \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \frac{r^*(t)^4}{R_c^4} - \frac{1}{2} \frac{r_0^2(t)}{R_c^2} \left( 1 - \frac{r^*(t)^2}{R_c^2} \right) \right]. \quad (5.27)$$

Dans le cas d'une goutte sur une fibre dans laquelle  $z_0 < z^*$ , le nombre de particules qui s'accumulent au niveau d'une des deux lignes de contact est défini par :

$$N_{\text{CL}}^{\text{fibre}}(t) = c_i \int_a^{a+h(z,t=0)} \int_0^{2\pi} \int_{z^*}^L r dr d\theta dz + c_i \int_a^{a+h(z^*,t=0)} \int_0^{2\pi} \int_{z_0(t)}^{z^*} r dr d\theta dz \quad (5.28)$$

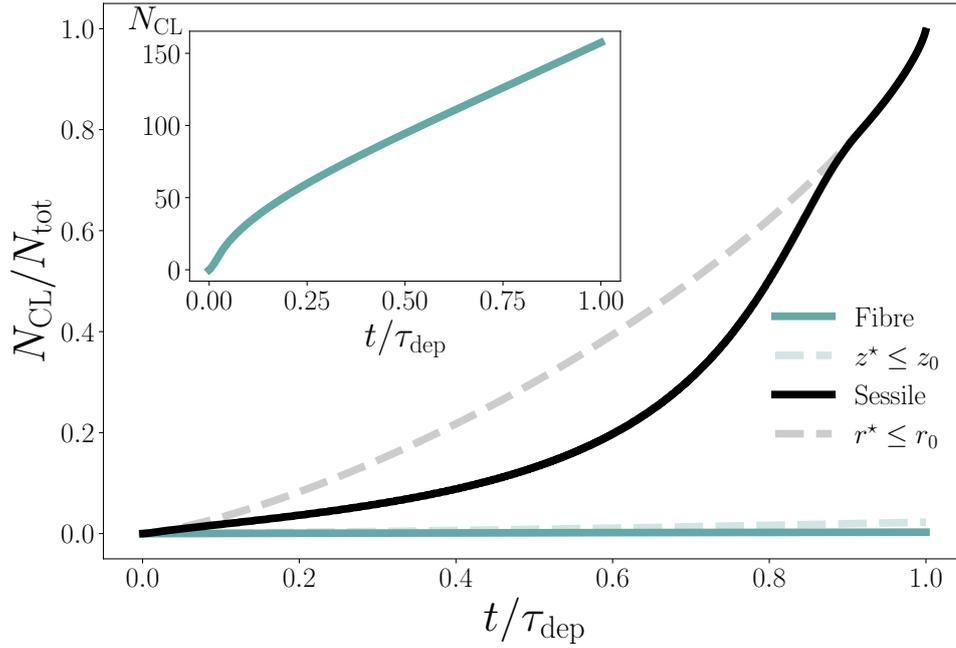
qui s'écrit après intégration :

$$N_{\text{CL}}^{\text{fibre}}(t) = \pi c_i h_i L \left[ h_i \left( \mathcal{P}_1 \left( \frac{z^*}{L} \right) + \left( 1 - \left( \frac{z^*}{L} \right)^2 \right)^4 \left( \frac{z^*}{L} - \frac{z_0}{L} \right) \right) + 2a \left( \mathcal{P}_2 \left( \frac{z^*}{L} \right) + \left( 1 - \left( \frac{z^*}{L} \right)^2 \right)^2 \left( \frac{z^*}{L} - \frac{z_0}{L} \right) \right) \right]. \quad (5.29)$$

Finalement, à partir des résultats de la figure 5.8, on peut calculer, pour les deux géométries, le nombre de particules accumulées à la ligne triple pendant le régime ancré, à partir des équations (5.24) (sessile) et (5.25) (fibre) lorsque  $x_0 \geq x^*$  ou des équations (5.26) (sessile) et (5.29) (fibre) lorsque  $x_0 < x^*$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.11 en lignes continues, noire pour une goutte sessile et bleue pour une goutte sur une fibre.

Les lignes pointillées tracées sur la figure 5.11 représentent les résultats obtenus dans la partie précédente en considérant que toutes les particules contenues entre  $x_0$  et  $\mathcal{L}$  sont advectées par l'écoulement et transportées jusqu'à la ligne triple pendant le temps  $t$ .

La figure 5.11 montre que le calcul classique effectué dans la littérature pour une goutte sessile, valable si toutes les particules contenues entre  $x_0$  et  $\mathcal{L}$  sont transportées par l'écoulement, conduit à surestimer le nombre de particules accumulées à la ligne triple pendant la première partie du régime ancré. Cependant, à la fin du séchage la hauteur du liquide tend vers 0 ce qui



**Figure 5.11** Nombre de particules accumulées à la ligne triple au cours du temps.

La ligne continue noire (resp. bleue) représente le nombre de particules accumulées au niveau de la ligne triple d'une goutte sessile (resp. sur une fibre) calculé à partir des équations (5.24) (resp. (5.25)) lorsque  $r_0 \geq r^*$  (resp.  $z_0 \geq z^*$ ) ou de l'équation (5.26) (resp. (5.29)) lorsque  $r_0 < r^*$  (resp.  $r_0 < r^*$ ). Les lignes pointillées représentent les résultats obtenus dans l'hypothèse où toutes les particules contenues entre  $x_0$  et  $\mathcal{L}$  sont transportées jusqu'à la ligne de contact, Eq. (5.24) pour une goutte sessile (pointillés gris) et Eq.(5.25) pour une goutte sur une fibre (pointillés bleus). L'encart représente le nombre de particules accumulées au niveau de la position initiale d'une des lignes triples d'une goutte sur une fibre ayant une concentration initiale en particules  $c_i = 1 \times 10^8$  particules/mL.

conduit à  $\overline{Pe} > 1$  dans la quasi totalité de la goutte (cf. Fig. 5.7b et Fig 5.8) *i.e.*  $r^* \leq r_0 \rightarrow 0$  : la quasi-totalité des particules est transportée jusqu'à la position initiale de la ligne de contact.

Pour une goutte sur une fibre en revanche,  $z^* = \text{cste}(t)$  et donc pendant la majeure partie du régime ancré,  $z^* > z_0$  ce qui signifie que le calcul classique surestime le nombre de particules accumulées à la ligne de contact. En effet, en prenant en compte le fait que la diffusion brownienne domine dans la zone comprise entre  $z_0$  et  $z^*$  on obtient un nombre de particules accumulées en bord de goutte dix fois plus faible que celui obtenu en considérant que toutes les particules comprises entre  $z_0$  et  $z^*$  sont advectées par l'écoulement. La densité du dépôt au niveau de la position initiale des lignes triples ainsi obtenue est d'environ 0,2 particules/ $\mu\text{m}$ .

Notons cependant que ce résultat dépend fortement de la taille des particules considérées. En effet, le nombre de Péclet dépend du rayon des particules au cube. Ce résultat dépend également de la valeur seuil du nombre de Péclet à partir de laquelle on considère que l'advection domine l'agitation thermique. Ici, nous avons choisi de fixer le seuil à  $\overline{Pe} = 1$ .

Pour finir, ce calcul montre qu'il y a bien une accumulation de particules au niveau des lignes triples pour une goutte sur une fibre même si elle est assez faible au début du séchage. Après le régime ancré, on observe des succession d'ancrage/désancrage des lignes triples ce qui explique les bandes plus concentrées observées dans le dépôt final (Fig. 5.1c). Celles-ci correspondent aux endroits où une des deux lignes de contact est ancrée et au niveau de laquelle les particules

s'accumulent, pendant que l'autre ligne triple est en reculée et glisse le long de la fibre. De plus, à mesure que le volume diminue, la hauteur de la goutte  $h_0$  diminue et donc le confinement dans la goutte augmente ce qui signifie que la taille de la zone sur laquelle les particules sont entraînées vers les bords de goutte va augmenter. À la fin du séchage on observe expérimentalement que de nombreuses particules sont transportées vers la ligne triple immobile.

En guise de conclusion, ajoutons simplement que ce que nous avons observé dans ce chapitre est valable pour des volumes de gouttes relativement importants devant le rayon de la fibre. En effet, si le volume initial  $\Omega(t=0)^{1/3}/a$  tend vers 1 alors la variation de l'angle de contact a un impact sur la morphologie de la goutte (cf Fig. 3.24), la hauteur de la goutte varie significativement au cours du régime ancré et le transport de particules vers la ligne triple est beaucoup plus efficace.

## 5.5 Conclusion et perspectives

Pour résumer, dans ce chapitre, nous avons cherché à expliquer les différences observées expérimentalement entre le séchage d'une goutte, contenant des particules, placée sur un substrat plan ou sur une fibre. Nous nous sommes concentrés sur l'accumulation de particules aux niveaux des positions initiales des lignes de contact et sur les morphologies de dépôts finales (cf. figure 5.1).

Pour y parvenir, nous avons étudié théoriquement l'accumulation des particules au niveau des lignes de contact d'une goutte axisymétrique sur une fibre pendant le régime d'évaporation à longueur mouillée constante. Tout d'abord, afin de dériver les calculs analytiques de l'écoulement du liquide, nous avons proposé une équation phénoménologique pour décrire la forme de la goutte que nous avons comparée à la solution exacte obtenue par Carroll [45]. Nous avons également utilisé un résultat expérimental, discuté dans le chapitre 3, pour modéliser la vitesse d'évaporation locale et sa variation le long de l'interface liquide-vapeur. Dans le cadre de l'approximation de lubrification, nous avons ensuite calculé la vitesse moyenne de l'écoulement en direction de la ligne de contact. Comme l'advection des particules par le fluide est en compétition avec le mouvement brownien, nous avons comparé l'importance de ces deux effets en définissant un nombre de Péclet qui nous permet de quantifier l'efficacité du transport des particules par l'écoulement. Nous avons conclu le chapitre en proposant un calcul du nombre de particules accumulées au niveau des lignes de contact en considérant les zones où les particules sont effectivement advectées par l'écoulement et les zones où la diffusion brownienne domine.

Notre analyse nous a permis, encore une fois, de souligner la différence profonde des morphologies des gouttes entre les deux géométries, en raison de la seconde courbure introduite par la présence de la fibre, égale à l'inverse de son rayon  $a$ . Il en résulte deux conséquences.

Premièrement, le régime ancré est beaucoup plus court, par rapport au temps de vie, dans le cas d'une goutte sur une fibre. Il reste une quantité importante de liquide sur la fibre au moment où une des deux lignes de contact se décroche alors que la quasi-totalité de la goutte sessile s'est évaporée au cours du régime ancré.

Une deuxième conséquence concerne la variation du flux d'évaporation local le long de l'interface liquide/vapeur. Le flux local diverge au niveau de la ligne de contact pour les deux géométries mais la divergence est plus localisée en bord de goutte pour une goutte sur une fibre.

À partir de ces deux observations et de nos calculs, nous avons montré que la vitesse d'écoulement du liquide est 10 fois plus petite dans la goutte sur fibre, bien que le taux d'évaporation initial soit le même dans les deux géométries. Néanmoins, la description du champ de vitesse

dans le liquide n'est pas suffisante pour comprendre finement le transport des particules. En effet, le mouvement des particules est soumis à une compétition entre leur advection par l'écoulement et leur diffusion brownienne. Pour quantifier l'importance de ces effets nous avons introduit un nombre de Péclet dont la valeur indique l'efficacité du transport des particules par l'écoulement. Dans une goutte sessile, le domaine où l'advection domine sur l'agitation thermique croît avec le temps, jusqu'à envahir totalement la goutte à la fin du régime d'évaporation à ligne de contact ancrée. Ceci est en parfait accord avec l'observation expérimentale d'un mouvement radial de la majorité des particules en direction des bords de la goutte. Sur la fibre, la situation est radicalement différente : au cours du régime ancré l'advection reste localisée dans une région peu étendue à proximité immédiate des lignes triples, et ce, pour la même variation de l'angle de contact que dans le cas de la goutte sessile.

Ainsi, on constate, théoriquement et visuellement lors des expériences, que le mouvement de la plupart des particules dans une goutte sur une fibre est dominé par la diffusion brownienne jusqu'au moment où une des lignes de contact se décroche du solide. Ce comportement est significativement différent de ce qu'on observe dans une goutte sessile. Par conséquent, le nombre de particules accumulées au niveau de la position initiale des lignes de contact d'une goutte sur une fibre est plus faible et la dynamique d'évaporation se poursuit avec une succession d'ancrage/désancrage des lignes triples, ce qui conduit au motif illustré sur la figure 5.1c. La description fine de la morphologie du dépôt final nécessite la modélisation de l'écoulement lorsque la ligne de contact recule comme ce qui a été fait dans une goutte sessile par Freed-Brown *et al.* [84]. Une caractéristique unique et riche de la géométrie de la fibre est l'existence de deux lignes de contact déconnectées topologiquement. L'une d'entre elles reste ancrée sur le solide et les particules continuent de s'y accumuler au cours du temps, tandis que l'autre recule, ce qui entraîne une dynamique plus complexe que celle qui est observée dans une goutte sessile. La modélisation de la dynamique de recul des lignes de contact et sa conséquence sur l'écoulement dans la goutte ainsi que sur le dépôt des particules sera donc essentielle pour compléter la description du dépôt de particules contenues dans une goutte de liquide volatil placée sur une fibre.

Jusqu'ici nous ne nous sommes intéressés qu'au régime d'évaporation purement diffusif. Dans le chapitre suivant nous allons nous concentrer sur le séchage de gouttes, placées sur une ou deux fibres croisées, s'évaporant en convection forcée.

# Chapitre 6

## Perspectives - Séchage convectif de gouttes placées sur un réseau de fibres

### Sommaire

---

<b>6.1</b>	<b>Évaporation en convection forcée d'une goutte placée sur un milieu fibreux</b>	<b>152</b>
6.1.1	Montage expérimental	152
6.1.2	Évaporation d'une goutte sur une fibre en convection forcée	153
6.1.3	Évaporation d'une goutte sur deux fibres croisées	156
<b>6.2</b>	<b>Écoulement dans une goutte posée soumise à un flux d'air externe – effet de la géométrie du substrat</b>	<b>158</b>
6.2.1	Montage expérimental et principe des mesures	158
6.2.2	Résultats expérimentaux	159
6.2.3	Modélisation du problème en loi d'échelle	162
6.2.4	Discussion	165
<b>6.3</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>167</b>

---

Dans ce dernier chapitre, nous présentons les résultats préliminaires que nous avons obtenus pour des gouttes séchant en convection forcée. Dans une première partie, nous commençons par étudier l'évaporation de gouttes de liquide pur, placées sur une fibre ou sur deux fibres croisées en contact. Tout d'abord, nous présentons le montage expérimental développé au cours de cette thèse pour réaliser les expériences d'évaporation de gouttes soumises à un écoulement d'air contrôlé. Nous discutons ensuite des résultats obtenus dans le cas d'une fibre unique puis de deux fibres croisées.

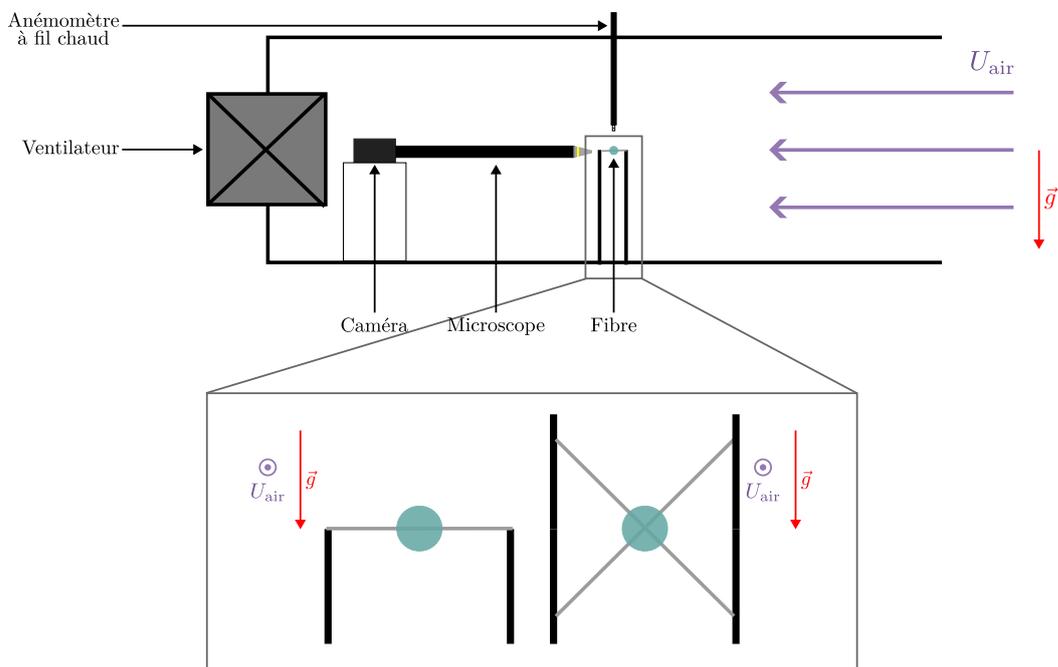
Dans une deuxième partie, nous nous intéressons à l'écoulement généré dans la goutte par le mouvement de l'air et notamment à l'effet de la géométrie du substrat sur cet écoulement. Nous comparons donc le cas d'une goutte posée sur un substrat plan et celui d'une goutte sur une fibre en observant le séchage de solution contenant des particules fluorescentes qui nous renseignent sur les mouvements au sein du liquide. Nous discutons les différences observées en termes de morphologie de dépôt final et de vitesses typiques de l'écoulement dans la goutte et nous proposons un modèle en loi d'échelle pour tenter de rationaliser ces observations. Les

résultats expérimentaux de cette deuxième partie ont été obtenus par Félix Keil au cours de son stage de L3 dans le cadre de la double licence Physique-Chimie de l'université Paris-Saclay.

## 6.1 Évaporation en convection forcée d'une goutte placée sur un milieu fibreux

### 6.1.1 Montage expérimental

Pour réaliser les expériences en convection forcée, j'ai construit, au cours de ma thèse, une soufflerie « maison » dont le principe est représenté schématiquement sur la figure 6.1.



**Figure 6.1** Représentation schématique du montage expérimental (haut) et des géométries étudiées (bas) lors des expériences de séchage en convection forcée.

L'air, mis en mouvement par un ventilateur (S&P France 5310 m<sup>3</sup>/h 230 V), est aspiré au sein d'une boîte transparente, ouverte à l'entrée (droite de la figure 6.1), de dimensions 110 × 40 × 40 cm<sup>3</sup>. La vitesse de l'écoulement est mesurée à l'aide d'un anémomètre à fil chaud (Radiospare AM-4204 RS PRO) permettant de mesurer des vitesses de 0,2 à 20 m/s avec une résolution de 0,1 m/s. Le ventilateur utilisé est branché sur un transformateur variable permettant d'imposer une tension comprise en 0 et 260V (CONATEX Transformateur variable 0 à 260V/3A AC) ce qui permet d'explorer des vitesses d'air  $U_{\text{air}}$  comprises entre 0,1 et 10 m/s ce qui correspond à des nombres de Reynolds entre 10 et 1000 pour des gouttes millimétriques.

Avant d'effectuer les expériences de séchage, nous avons mesuré la vitesse de l'air à différents endroits dans la soufflerie et nous avons constaté que la vitesse est à peu près constante au centre de la boîte dans une zone située à environ 30 cm de l'entrée et éloignée d'une dizaine de centimètres des bords latéraux, supérieur et inférieur. Nous en avons conclu que l'écoulement dans cette zone est relativement laminaire et c'est donc à cet endroit que nous avons placé les

gouttes pour réaliser toutes les expériences de mesures de temps de vie, que ce soit en diffusion simple ( $U_{\text{air}} = 0$ ) (cf. Chap. 4) ou en convection forcée. Les gouttes sont placées sur la (ou les) fibre(s) dans le plan perpendiculaire à l'écoulement comme représenté schématiquement sur la figure 6.1. Dans le cas des fibres croisées, nous avons effectué des expériences pour des fibres en contact et des angles inter-fibres de 10 et 60°. L'observation est effectuée principalement en vue latérale à l'aide d'un microscope que j'ai construit pendant ma thèse équipé d'un objectif de grossissement 2x à longue distance de travail (Mitutoyo) (cf Fig. 6.1). Certaines mesures effectuées à la fin de ma thèse ont été réalisées en vue de dessus avec le même microscope. Les images sont capturées à intervalles de temps réguliers (1 image par seconde) par une caméra Basler monochrome de résolution 20 MP (acA5472-17um).

Nous avons également réalisé des expériences d'évaporation en convection forcée dans une soufflerie commerciale utilisée pour les travaux pratiques du département de physique de l'université Paris-Saclay. Dans ce cas, les observations sont réalisées en vue de dessus avec la même caméra Basler équipée d'un objectif à focale fixe ( $f = 50$  mm, F2.8).

Les fibres utilisées ont toutes un diamètre  $2a = 250$   $\mu\text{m}$  et sont soit des fibres de verre fournies par Saint-Gobain, soit des capillaires en verre (diamètre intérieur 150  $\mu\text{m}$ , VitroCom #CV1525), soit des fibres de cuivre achetées chez Goodfellow (CU005270). On prélève à la pipette (Eppendorf 0,1 – 2,5  $\mu\text{L}$ ) une goutte d'eau de volume 1  $\mu\text{L}$  qui est déposée sur la (ou les) fibre(s) préalablement activée(s) par un générateur de plasma (Electro-Technics Product). Comme expliqué dans la partie 4.3 du chapitre 4, le volume effectivement déposé est  $\Omega(t = 0) \approx 0,8$   $\mu\text{L}$ . Nous mesurons le temps de vie des gouttes en utilisant la méthode présentée au chapitre 4 (cf. 4.3). La température et l'humidité relative ( $T_{\text{exp}}, \mathcal{R}_{\text{H}}^{\text{exp}}$ ) sont mesurées à l'aide d'un hygromètre commercial (le même que pour les expériences du chapitre 4 en diffusion simple) pour chaque expérience. Le dépôt se fait à  $U_{\text{air}} = 0$  puis une fois la mise au point faite, la soufflerie est allumée. Nous estimons que l'incertitude sur la mesure du temps de vie est de l'ordre de 30 s pour les expériences réalisées dans la soufflerie « maison » et de 60 s pour celles effectuées dans la soufflerie commerciale dont le réglage était plus délicat. De ce fait, les incertitudes relatives sur la mesure du temps de vie à haute vitesse ( $\tau_{\text{exp}} \sim 100 - 200$  s) sont relativement importantes.

### 6.1.2 Évaporation d'une goutte sur une fibre en convection forcée

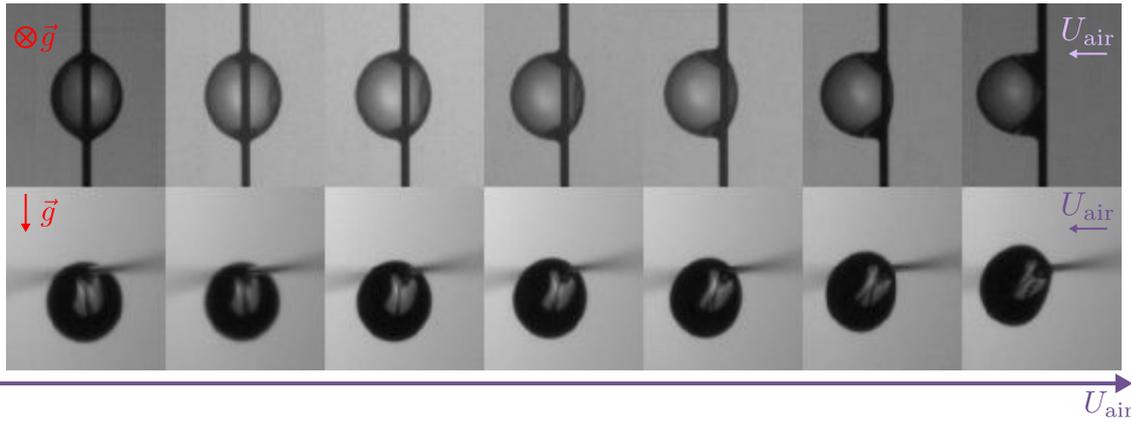
Commençons par nous intéresser à l'évaporation convective de gouttes d'eau placées sur une fibre unique. Tous les résultats ont été obtenus pour des gouttes initialement en morphologie *perle*. Cependant pour  $U_{\text{air}} > 5$  m/s, la goutte adopte une forme de goutte « soufflée » décrite par Bintein [19, 20] et représentée sur la figure 6.2.

Bintein [19] explique dans sa thèse que l'écoulement provoque un mouvement de rotation de la goutte autour de la fibre mais que celle-ci n'est quasiment pas déformée par le flux d'air. Ses mesures indiquent notamment que les gouttes ont toujours la même surface apparente au vent ce qui nous permet de comparer les mesures effectuées à haute et basse vitesses.

#### Résultats « bruts »

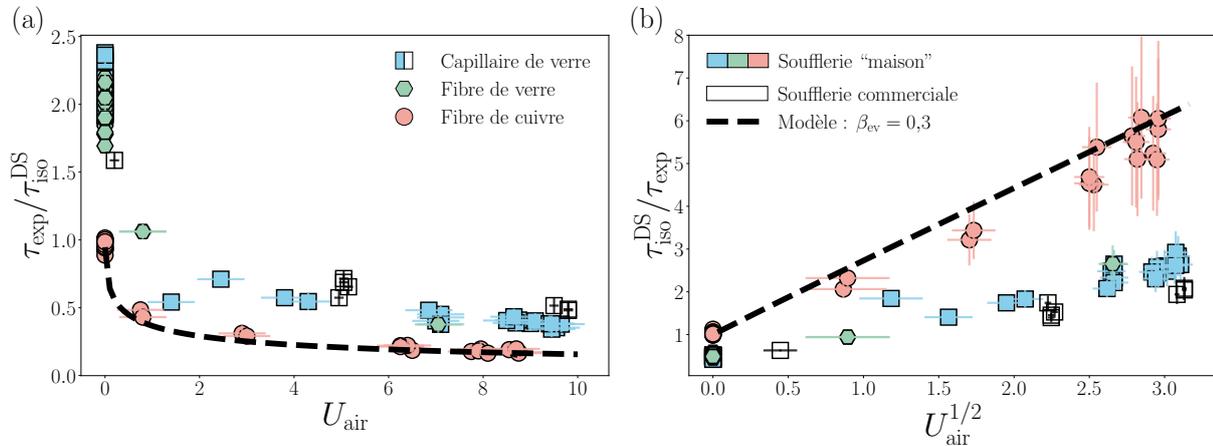
Les temps de vie expérimentaux sont représentés en fonction de la vitesse de l'air  $U_{\text{air}}$  sur la figure 6.3a. Les temps de vie mesurés sont adimensionnés par  $\tau_{\text{iso}}^{\text{DS}}$  :

$$\tau_{\text{iso}}^{\text{DS}} = \frac{\rho R_0^2}{\mathcal{D}(T_{\text{exp}})c_{\text{sat}}(T_{\text{exp}})(1 - \mathcal{R}_{\text{H}}^{\text{exp}})}, \quad (6.1)$$



**Figure 6.2** Effet de l'écoulement d'air sur la morphologie des gouttes mouillantes placées sur des fibres micrométriques. La figure représente une goutte mouillante de volume  $1 \mu\text{L}$  placée sur une fibre de rayon  $a = 75 \mu\text{m}$  dans un écoulement laminaire d'air dont la vitesse varie de  $U_{\text{air}} = 0$  à gauche à  $U_{\text{air}} \approx 7 \text{ m/s}$  à droite. La figure est adaptée de [19].

le temps de vie adiabatique d'une goutte sphérique (Eq. (1.8)) de rayon initial  $R_0$  afin de pouvoir comparer les expériences réalisées à différentes températures et humidité. La méthode de calcul de  $\mathcal{D}(T)$ , le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air et  $c_{\text{sat}}(T)$ , la concentration de vapeur saturante, est la même que celle expliquée au chapitre 4 (cf. 4.3, Eqs. (4.1) et (4.3)). La densité de l'eau vaut  $\rho = 998,2 \text{ kg/m}^3$ . La figure 6.3b représente l'inverse de ces temps de vie adimensionnés en fonction de la racine carrée de la vitesse de l'air.



**Figure 6.3** Effet de la vitesse de l'air sur le temps de vie de gouttes d'eau sur une fibre unique. **a** Évolution des temps de vie mesurés, adimensionnés par le temps de vie isotherme d'une goutte sphérique  $\tau_{\text{iso}}^{\text{DS}} = \rho R_0^2 / (\mathcal{D}(T_{\text{exp}}) c_{\text{sat}}(T_{\text{exp}}) (1 - \mathcal{R}_{\text{H}}^{\text{exp}}))$  en fonction de la vitesse de l'air  $U_{\text{air}}$  mesurée par l'anémomètre à fil chaud. **b** Évolution de l'inverse du temps de vie expérimental adimensionné par  $\tau_{\text{iso}}^{\text{DS}}$  en fonction de  $U_{\text{air}}^{1/2}$ . Sur les deux figures, le courbe noire pointillée représente l'équation (6.2) combinée à l'équation (6.3) pour  $T_i = T_{\text{exp}}$ . Les incertitudes sur le temps de vie sont propagées à partir de l'incertitude de mesure expérimentale du temps de vie, estimée à  $\pm 30 \text{ s}$  dans la soufflerie « maison » et  $\pm 60 \text{ s}$  dans la soufflerie commerciale. Les incertitudes sur la vitesse de l'air sont estimées à partir de la variation de la vitesse lors des expériences et sont de l'ordre de  $\pm 0,5 \text{ m/s}$  dans la soufflerie « maison » et de  $\pm 0,1 \text{ m/s}$  dans la soufflerie commerciale.

Comme nous pouvions nous y attendre, la figure 6.3 montre que les gouttes placées sur les fibres de cuivre, qui s'évaporent de manière quasi-isotherme, sèchent plus rapidement que les gouttes placées sur du verre. Pour ces dernières, nous ne notons pas de différences significatives entre les substrats pleins (fibres de verre) et creux (capillaires). Nous observons également, sur la figure 6.3b, que l'inverse du temps de vie est proportionnel à  $U_{\text{air}}^{1/2}$ .

Pour modéliser le système, nous supposons que la goutte sur la fibre est sphérique et a un rayon initial  $R_0 = (3\Omega(t=0)/(4\pi))^{1/3} \approx 0,6$  mm. Comme discuté dans le chapitre 1, le temps de vie d'une goutte sphérique s'évaporant en convection forcée s'écrit (Eq. (1.52)) :

$$\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}} = \frac{\rho}{\mathcal{D}(c_{\text{sat}}(T_i) - c_{\infty})} I, \quad (6.2)$$

avec  $T_i$  la température du liquide et  $I$  défini dans l'équation (1.53) :

$$\begin{cases} I = \frac{R_0^2}{2} & \text{si } B = 0, \\ I = \frac{2R_0^{3/2}}{3B} - \frac{R_0}{B^2} + \frac{2R_0^{1/2}}{B^3} - \frac{2 \ln(BR_0^{1/2}+1)}{B^4} & \text{si } B > 0. \end{cases} \quad (6.3)$$

Le paramètre  $B$  est  $B = \beta_{\text{ev}} \text{Sc}^{1/3} \sqrt{2U_{\text{air}}/\nu_{\text{air}}}$  où  $\text{Sc} = \nu_{\text{air}}/\mathcal{D} \approx 0,6$  est le nombre de Schmidt de l'écoulement,  $\nu_{\text{air}} = 1,5 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s la viscosité cinématique de l'air et  $\beta_{\text{ev}} \approx 0,3$  pour une sphère [85, 86, 168, 169].

Pour  $U_{\text{air}}$  supérieure à quelques centimètres par seconde et  $R_0 \sim 1$  mm, on obtient en effectuant un développement de Taylor  $I \approx 2R_0^{3/2}/(3B)$  *i.e.*  $\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}} \propto U_{\text{air}}^{-1/2}$  ce qui est en accord avec ce qui est observé sur la figure 6.3b.

La courbe noire pointillée de la figure 6.3 symbolise l'équation (6.2) combinée à l'équation (6.3) (et adimensionnée par  $\tau_{\text{iso}}^{\text{DS}}$ ) dans le cas où l'évaporation est isotherme *i.e.*  $T_i = T_{\text{exp}}$ . Le modèle sphérique adiabatique décrit de façon très satisfaisante l'évaporation de gouttes d'eau sur des fibres de cuivre.

### Prise en compte du refroidissement des gouttes placées sur des fibres de verre

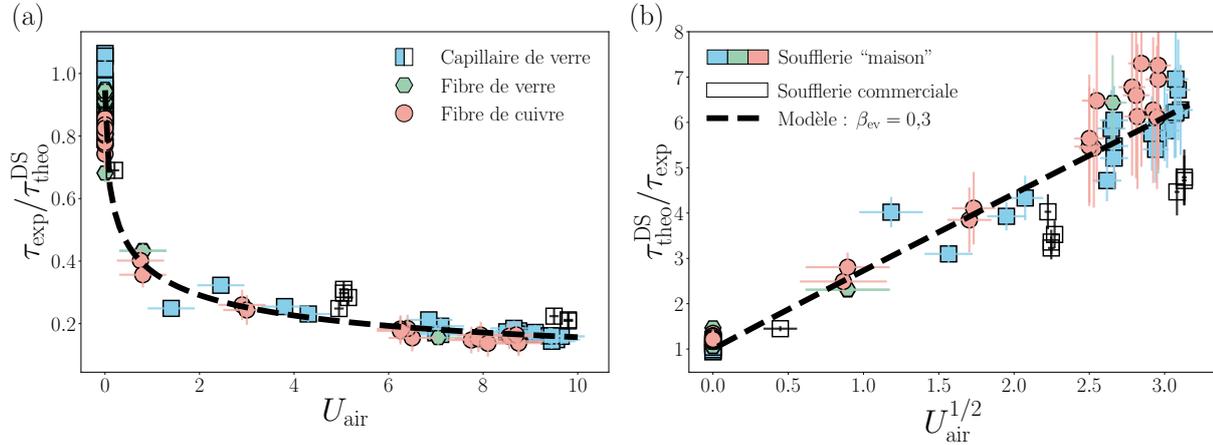
Pour prédire le temps de vie des gouttes posées sur les fibres de verre, nous devons prendre en compte le refroidissement du liquide induit par l'évaporation.

Dans le cas où la température du liquide  $T_i$  est indépendante de la vitesse de l'air, le rapport entre le temps de vie en convection forcée  $\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}}$  et le temps de vie en diffusion simple (prenant en compte le refroidissement)  $\tau_{\text{ev}}^{\text{DS}}$  (Eq.(1.13)) est indépendant de  $T_i$  et s'écrit :

$$\frac{\tau_{\text{ev}}^{\text{CF}}}{\tau_{\text{ev}}^{\text{DS}}} = \frac{2I}{R_0^2}. \quad (6.4)$$

Ceci n'est valide que si la température du liquide ne varie pas avec  $U_{\text{air}}$  et est égale à la température de la goutte s'évaporant en diffusion simple. Dans le cas d'une sphère, comme discuté au chapitre 1, la température de la goutte ne dépend quasiment pas de la vitesse de l'air. Cependant, dans le cas d'une goutte sur une fibre, le gradient de température dans la fibre, et donc le flux de chaleur  $Q'_h$  apporté à la goutte par le solide, dépendent de la vitesse de l'air. Comme mentionné dans le paragraphe 1.3.2 de l'état de l'art, ce flux de chaleur diminue avec la vitesse de l'air, ce qui signifie que la température diminue avec la vitesse de l'air, et  $Q'_h$  devient négligeable par rapport au flux de chaleur échangé entre la goutte et l'air à haut Reynolds [194, 195, 223]. Cependant, la variation de  $Q'_h$  avec  $U_{\text{air}}$  agit comme un pré-facteur multiplicatif sur le temps de vie ce qui signifie que nous devrions pouvoir expliquer raisonnablement les données

expérimentales en traçant les temps de vie mesurés divisés par les temps de vie purement diffusifs d'une goutte sur une fibre  $\tau_{\text{theo}}^{\text{DS}}$ . Ce dernier est obtenu pour chaque mesure en utilisant le modèle développé dans le chapitre 4. Le résultat est tracé sur la figure 6.4, représentant  $\tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{theo}}^{\text{DS}}$  en fonction de  $U_{\text{air}}$  (Fig. 6.4a) et  $\tau_{\text{theo}}^{\text{DS}}/\tau_{\text{exp}}$  en fonction de  $\sqrt{U_{\text{air}}}$  (Fig. 6.4b).



**Figure 6.4 Prédiction du temps de vie d'une goutte sur une fibre en convection forcée.** **a** Évolution de  $\tau_{\text{exp}}$  adimensionnés par le temps de vie d'une goutte sphérique sur une fibre en régime diffusif  $\tau_{\text{theo}}^{\text{DS}}$  obtenu à partir du modèle développé dans le chapitre 4 en fonction de  $U_{\text{air}}$ . **b** Évolution de l'inverse du temps de vie expérimental adimensionné par  $\tau_{\text{theo}}^{\text{DS}}$  en fonction de  $U_{\text{air}}^{1/2}$ . Sur les deux figures, le courbe noire pointillée représente l'équation (6.4) combinée à l'équation (6.3). Les incertitudes sont calculées de la même manière que sur la figure 6.3.

Les données sont rassemblées sur une courbe maîtresse qui est en très bon accord avec l'équation (6.4) représentée par la ligne noire pointillée.

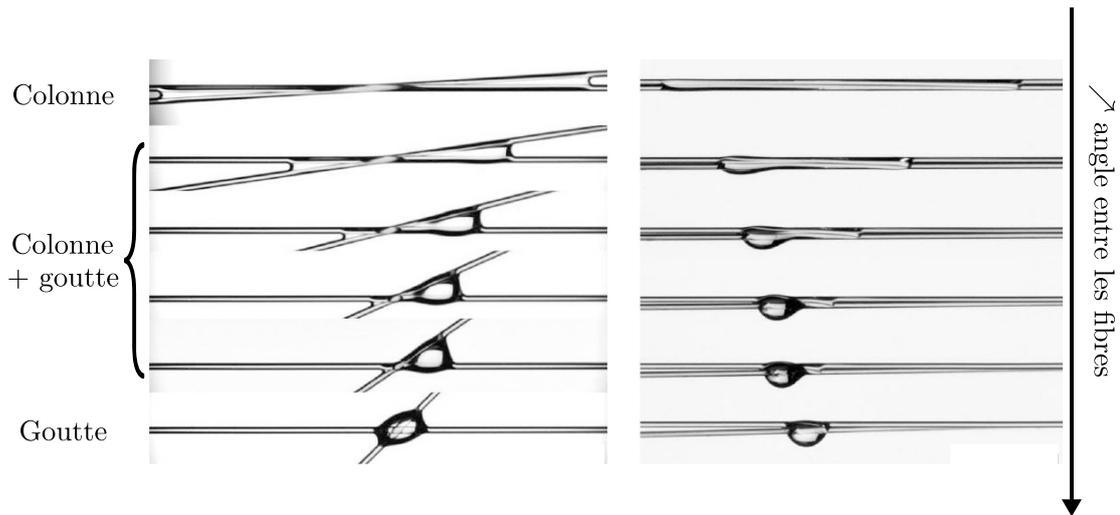
Nous remarquons que l'évaporation des gouttes sur les capillaires de verre semblent être plus rapide dans la soufflerie « maison » que dans la soufflerie commerciale ce qui peut être une signature de la non laminarité de l'écoulement dans la soufflerie « maison ». En effet notre montage expérimental n'est ni équipé d'un convergent ni d'un nid d'abeille qui sont des pièces cruciales dans la conception des souffleries pour assurer la laminarité de l'écoulement. Cependant, les barres d'erreurs nous empêchent de conclure de manière définitive. Une perspective de ce travail serait donc de déterminer le volume de la goutte au moment où la soufflerie est allumée et ainsi diminuer les incertitudes sur la mesure du temps de vie. En effet dans cette étude, nous négligeons l'évaporation du liquide entre le dépôt de la goutte et la mise en route du ventilateur ainsi que le temps mis pour atteindre la vitesse  $U_{\text{air}}$  dans la soufflerie. Si cette observation était confirmée, cela signifierait que la turbulence de l'écoulement augmente la vitesse de séchage du liquide. Il serait alors intéressant d'effectuer des mesures dans un écoulement où la turbulence est complètement développée pour mieux comprendre cet effet.

### 6.1.3 Évaporation d'une goutte sur deux fibres croisées

Nous avons également étudié l'évaporation de gouttes posées à la jonction de deux fibres croisées en contact.

### Morphologie de liquide sur deux fibres

Un liquide déposé sur deux fibres, qui peuvent être croisées ou parallèles, peut adopter une riche variété de morphologies d'équilibre [74, 161, 162, 181–184]. Dans le cas d'une goutte totalement mouillante déposée sur deux fibres rigides croisées et en contact, on observe, à mesure que l'angle inter-fibre augmente, des colonnes de liquide, des gouttes coexistant avec des colonnes et des gouttes au centre de la jonction. Ces morphologies ont été étudiées en détail par Sauret *et al.* [181, 183] et sont représentées sur la figure 6.5.



**Figure 6.5 Morphologie d'une goutte déposée sur deux fibres croisées.** Morphologie adoptée par une goutte d'huile de silicone de volume  $\Omega = 2 \mu\text{L}$  placée à la jonction de deux fibres de nylon ( $a = 150 \mu\text{m}$ ) croisées en contact. Le mouillage est total et l'angle entre les fibres augmente du haut vers le bas. La figure est adaptée de [183].

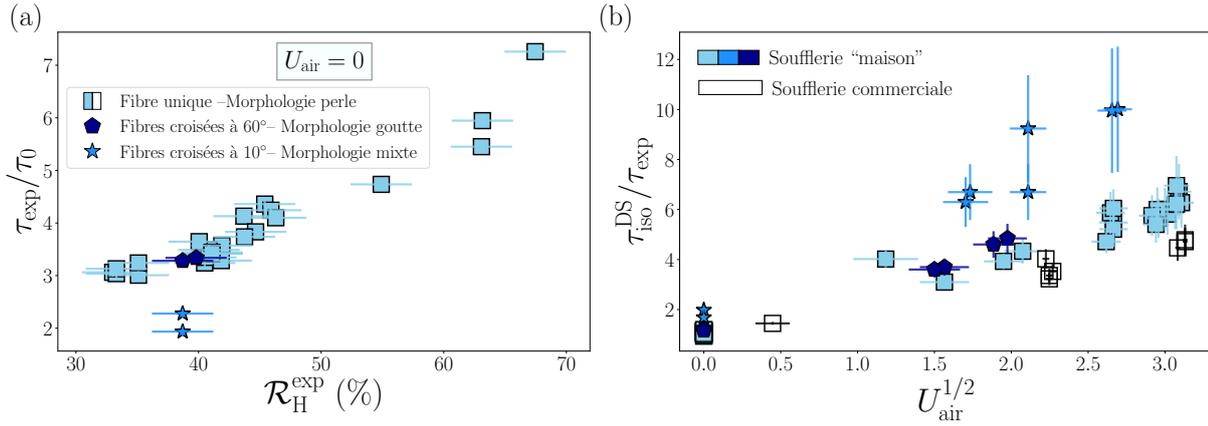
Boulogne *et al.* [30] ont étudié expérimentalement l'évaporation, en régime diffusif ( $U_{\text{air}} = 0$ ), d'un liquide totalement mouillant sur deux fibres croisées en contact. Ils ont montré que le liquide sèche d'autant plus vite que l'angle entre les fibres est petit *i.e.* que le liquide s'étale entre les fibres. Ils ont également observé que la morphologie « goutte » s'évapore à la même vitesse qu'une goutte axisymétrique sur une fibre, toutes choses égales par ailleurs.

### Résultats

Nous avons mesuré les temps de vie de gouttes d'eau déposées à la jonction de deux capillaires en verre croisés en contact pour deux angles inter-fibres : 10 et 60°. Dans le premier cas, la goutte adopte une morphologie mixte de coexistence entre une goutte et une colonne de liquide. Dans le deuxième cas, on observe la morphologie « goutte » au centre de la jonction. Les résultats sont représentés sur la figure 6.6a pour les expériences réalisées en diffusion simple et sur la 6.6b pour celles effectuées en convection forcée.

Ces expériences confirment les résultats obtenus par Boulogne *et al.* [30] dans le cas d'un liquide partiellement mouillant. Que ce soit en régime diffusif ou convectif, le liquide sèche plus rapidement en morphologie « mixte » qu'en morphologie « goutte » et cette dernière s'évapore de manière similaire à une goutte axisymétrique sur une fibre unique.

Cette étude bien que préliminaire permet d'ouvrir la voie à une meilleure compréhension de l'évaporation de gouttes placées sur un réseau de fibres correspondant à une situation observée



**Figure 6.6 Évaporation d’une goutte placée à la jonction de deux fibres croisées en contact.** **a** Évolution de  $\tau_{\text{exp}}$  adimensionné par  $\tau_0 = \rho R_0^2 / [2\mathcal{D}(T_{\text{exp}})c_{\text{sat}}(T_{\text{exp}})]$  (Eq. (1.9)) en fonction de l’humidité relative  $\mathcal{R}_H^{\text{exp}}$ . Le temps  $\tau_0$  correspond à la durée de vie d’une goutte sphérique s’évaporant de manière adiabatique en diffusion simple dans une atmosphère dépourvue de vapeur ( $\mathcal{R}_H = 0$ ). **b** Évolution de l’inverse du temps de vie expérimental adimensionné par  $\tau_{\text{iso}}^{\text{DS}}$  (Eq. (6.1)) en fonction de  $U_{\text{air}}^{1/2}$ . L’humidité relative est mesurée avec une précision de l’ordre de  $\pm 2,5$  % et les incertitudes sur le temps de vie et la vitesse de l’air sont calculées de la même manière que dans la figure 6.3.

dans de nombreuses applications industrielles. Cependant, dans la plupart des cas, les liquides considérés sont des solutions complexes dont le séchage peut générer des effets multiples comme des effets de peau ou l’apparition de fracture dans le matériau [178]. Dans le but de mieux comprendre le séchage de solutions, nous nous sommes intéressés, dans les derniers mois de ma thèse, au séchage convectif de gouttes d’eau contenant des particules dont les résultats font l’objet de la dernière partie de ce chapitre.

## 6.2 Écoulement dans une goutte posée soumise à un flux d’air externe – effet de la géométrie du substrat

### 6.2.1 Montage expérimental et principe des mesures

#### Matériel et méthode

Nous étudions des gouttes d’eau contenant des particules fluorescentes micrométriques (Life-technologies,  $2b = 1 \mu\text{m}$ ) déposées sur un substrat plan ou sur une fibre de verre et soumises à un écoulement externe d’air.

Les substrats utilisés ainsi que les étapes préalables au dépôt de la goutte sont les mêmes que ceux qui ont été décrits dans le chapitre 5. Les dimensions des lames de microscope sont  $L_{\text{sub}} \times \ell_{\text{sub}} \times e_{\text{sub}} = 8 \times 4 \times 0,1 \text{ cm}^3$  et le rayon des fibres est  $a = 125 \mu\text{m}$ .

Les volumes initiaux sont de  $0,8 \mu\text{L}$  dans les deux géométries et la concentration initiale en particules est  $c_i = 1 \times 10^7$  particules/mL soit dix fois moins que les suspensions étudiées dans le chapitre 5.

Les dimensions initiales des gouttes sessiles ont été mesurées à l’aide d’un appareil commercial

de la marque Kruss (Drop Shape Analyzer DSA 40 avec le logiciel Advanced). Sur 46 mesures effectuées sur deux lames de microscope différentes, on obtient  $\Omega = 0,8 \pm 0,1 \mu\text{L}$ ,  $R_c = 1,3 \pm 0,2 \text{ mm}$  et  $\theta = 24 \pm 2^\circ$ .

Les expériences sont toutes réalisées dans la soufflerie « maison » représentée sur la figure 6.1 mais le microscope est à présent un microscope de fluorescence que j'ai construit pendant ma thèse qui est placé verticalement au-dessus des gouttes pour les observer en vue de dessus. Il est équipé d'un objectif de grossissement 5x (Mitutoyo) et les images sont acquises à l'aide d'une caméra Hamamatsu (ORCA-Flash4.0). Nous utilisons un objectif à longue distance de travail de façon à être assez éloigné pour que la couche limite qui se développe autour de l'objectif perturbe au minimum l'écoulement au niveau de la goutte.

### Principe de la mesure

Le but de la mesure est de déterminer la vitesse de l'écoulement dans le liquide généré par le flux d'air externe. Nous supposons donc que les particules sont des traceurs des lignes de courant *i.e.* que leur vitesse est égale à celle de l'écoulement dans le liquide. Nous mesurons la vitesse des particules  $V_p$  au niveau de l'interface liquide/air à l'apex de la goutte. Pour ce faire, nous acquérons des images à intervalles de temps réguliers, de 1 à 50 images par secondes selon la vitesse des particules et celle de l'air et nous réalisons ensuite un suivi manuel des particules image après image sur ImageJ. Les positions des particules au cours du temps ainsi mesurées nous permettent de déterminer l'évolution de  $V_p$  au cours du temps. Ici, nous nous intéressons uniquement à la vitesse des particules à l'instant initial *i.e.* dans les dix premières secondes de l'expérience pendant lesquelles nous supposons que le volume de la goutte est constant, égal à  $\Omega(t = 0) \approx 0,8 \mu\text{L}$ . Pour les gouttes sessiles, nous faisons varier la position de la goutte dans la dimension parallèle à l'écoulement notée  $x$  (cf.Fig 6.11) *i.e.* selon la largeur du substrat  $\ell_{\text{sub}} = 4 \text{ cm}$ . Dans la direction perpendiculaire à l'écoulement (*i.e.* selon la longueur  $L_{\text{sub}}$ ), la goutte est centrée. Nous étudions une goutte placée au niveau du bord d'attaque du substrat ( $x = 0$ ), au centre du substrat ( $x = \ell_{\text{sub}}/2$ ) et au niveau bord arrière du substrat ( $x = \ell_{\text{sub}}$ ) (cf.Fig. 6.11).

Les expériences ont toutes été effectuées par Félix Keil au cours de son stage de L3 que j'ai co-encadré avec François Boulogne.

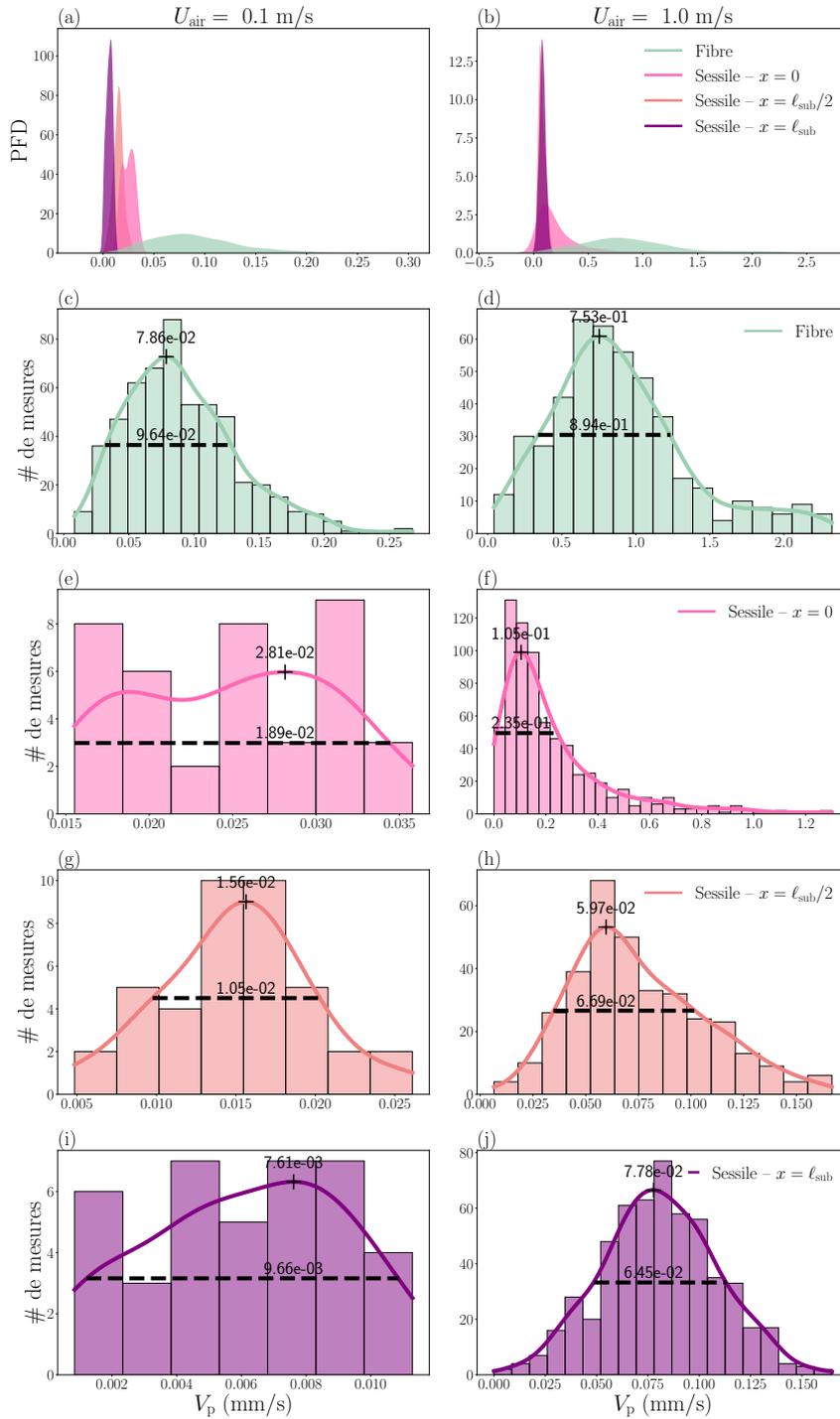
## 6.2.2 Résultats expérimentaux

### Écoulement dans le liquide généré par le flux d'air externe.

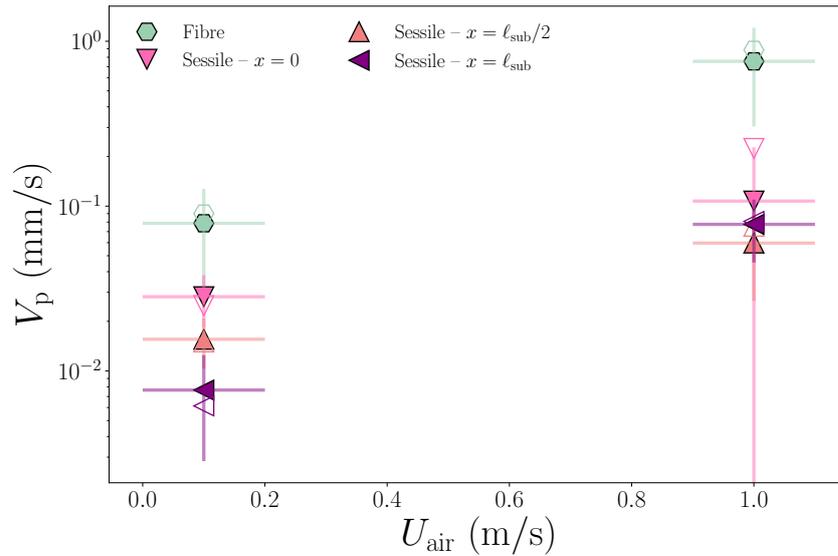
Les distributions des vitesses des particules  $V_p$  mesurées au niveau de l'apex de la goutte sont représentées sur la figure 6.7 pour toutes les configurations testées.

La figure 6.7 nous permet d'évaluer la valeur la plus fréquemment mesurée que nous utilisons pour estimer la vitesse des particules. Nous évaluons l'incertitude de mesure comme la largeur à mi-hauteur de la fonction de densité de probabilité (PDF) divisée par 2. Ces résultats sont représentés sur la figure 6.8 par les symboles colorés. Les symboles vides représentent la moyenne de chaque série de données qui est comparable à notre estimation.

Comme nous nous y attendions, nous constatons sur les figures 6.7 et 6.8, que lorsque la vitesse de l'air augmente, la vitesse des particules et donc de l'écoulement dans le liquide augmente. Nous observons également qu'à vitesse d'air constante, l'écoulement est environ cinq fois plus rapide dans une goutte sur une fibre que dans une goutte sessile de même volume. Enfin, à basse vitesse, l'écoulement dans une goutte sessile est deux fois plus rapide lorsqu'elle est placée au niveau du bord d'attaque du substrat par rapport au cas où elle est placée plus en aval de l'écoulement.



**Figure 6.7 Vitesses des particules (mm/s) mesurées expérimentalement au niveau de l'interface liquide/air à l'apex pour les différentes géométries testées.** Les figures de gauche représentent les résultats obtenus pour  $U_{\text{air}} = 0,1$  m/s et celles de droite pour  $U_{\text{air}} = 1$  m/s. **a – b** Fonction de densité de probabilité (PDF) des vitesses des particules mesurées pour toutes les configurations testées. **c – j** Histogramme et PDF des vitesses des particules **c – d** dans une goutte sur une fibre ( $\Omega = 0,8 \mu\text{L}$ ,  $a = 125 \mu\text{m}$ ) et **e – j** dans une goutte sessile ( $\Omega = 0,8 \mu\text{L}$ ,  $\theta \approx 25^\circ$ ) placée **e – f** à l'avant de la lame, **g – h** au milieu de la lame et **i – j** à l'arrière de la lame.



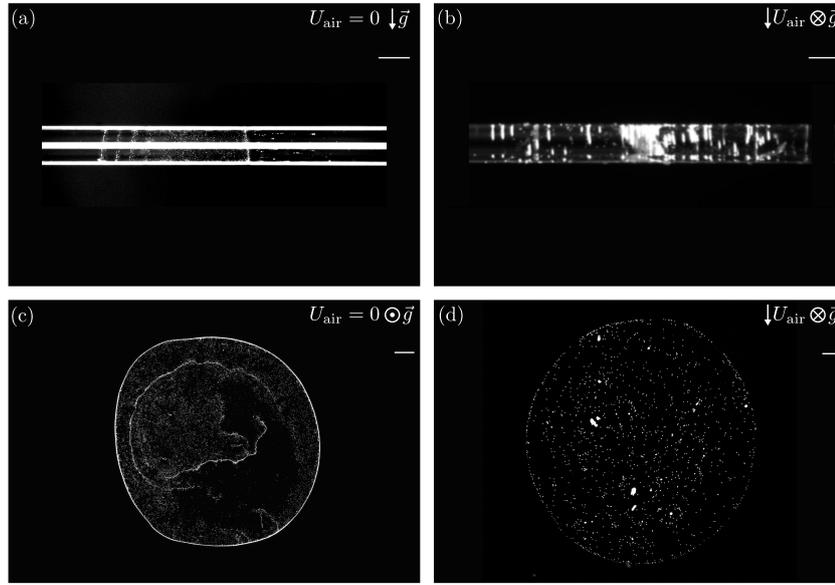
**Figure 6.8 Vitesses typiques de l'écoulement dans le liquide généré par le flux d'air externe.** Les symboles pleins représentent la valeur la plus fréquemment mesurée estimée à partir de la figure 6.7 et les symboles vides la moyenne des mesures effectuées. L'incertitude de mesure sur la vitesse correspond à la largeur à mi-hauteur des PFD de la figure 6.7 divisée par 2.

Les vitesses mesurées dans le liquide pour  $U_{air} = 0,1$  m/s sont 10 fois (sessile) ou 100 fois (fibre) plus élevées que celles de l'écoulement capillaire responsable du dépôt en anneau observé lors de l'évaporation en régime diffusif. Ceci signifie que l'écoulement d'air génère un écoulement dans le liquide qui devrait limiter voir supprimer l'effet *tache de café*, notamment dans une goutte sessile.

### Conséquences sur le dépôt final

C'est effectivement ce que nous observons sur la figure 6.9 qui montre des photographies de dépôt après séchage d'une goutte en régime diffusif (Figs. 6.9a et 6.9c) et en convection forcée (Figs. 6.9b et 6.9d). Les dépôts obtenus après séchage en convection forcée sont plus uniformes que ce qui est observé dans le cas d'un séchage diffusif. Cet effet est d'autant plus marqué pour la goutte sessile dans laquelle l'effet *tache de café* est très important pour  $U_{air} = 0$ . Notons que la convection forcée ne change pas les modes d'évaporation des gouttes ce qui signifie que la suppression de l'effet *tache de café* est bien la conséquence de l'écoulement dans la goutte généré par le flux d'air externe.

La concentration initiale en particules est la même pour toutes les configurations de la figure 6.9 mais le microscope utilisé ainsi que le grossissement de l'objectif diffère selon les photographies ce qui explique les différences de contraste observées. La figure 6.9b a notamment été obtenue avec un objectif de grossissement 2x ce qui ne permet pas d'observer nettement le dépôt comme c'est le cas sur figure 6.9a où nous avons utilisé un objectif de grossissement 5x. La photographie 6.9b mériterait d'être refaite dans de meilleures conditions d'imagerie.



**Figure 6.9** Dépôts de particules après évaporation du liquide en diffusion simple (gauche) ou en convection forcée (droite). **a – b** Dépôt observé après séchage d’une goutte sur une fibre ( $a = 125 \mu\text{m}$ ) **a** en régime diffusif ( $\Omega(t = 0) \approx 0,6 \mu\text{L}$ , objectif x5) et **b** en convection forcée ( $U_{\text{air}} = 1 \text{ m/s}$ ,  $\Omega(t = 0) \approx 0,8 \mu\text{L}$ , objectif x2). **c – d** Dépôt observé après séchage d’une goutte sessile placée au centre d’une lame de verre **c** en régime diffusif ( $\Omega(t = 0) \approx 0,6 \mu\text{L}$ , objectif x4) et **d** en convection forcée ( $U_{\text{air}} = 1 \text{ m/s}$ ,  $\Omega(t = 0) \approx 0,8 \mu\text{L}$ , objectif x2). Dans toutes les expériences  $c_1 = 1 \times 10^7$  particules/mL et la direction de la gravité et de la vitesse de l’air est indiquée sur les photographies. Les barres d’échelles font  $0,2 \text{ mm}$ .

### 6.2.3 Modélisation du problème en loi d’échelle

Pour modéliser le système, nous considérons une goutte posée sur un substrat placé dans un écoulement d’air laminaire de vitesse  $U_{\text{air}}$ . La situation est représentée schématiquement pour une goutte sphérique sur une fibre sur la figure 6.10 et pour une goutte sessile sur la figure 6.11. Nous désignons la viscosité dynamique, la densité et la viscosité cinématique de l’air respectivement par  $\eta_{\text{air}}$ ,  $\rho_{\text{air}}$  et  $\nu_{\text{air}} = \eta_{\text{air}}/\rho_{\text{air}}$ . La viscosité du liquide est notée et  $\eta_L$ . La table 6.1 rassemble les valeurs de ces paramètres pour l’air et l’eau à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$\eta_L$ (Pa·s)	$\eta_{\text{air}}$ (Pa·s)	$\rho_{\text{air}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\nu_{\text{air}}$ (m <sup>2</sup> /s)
$1,00 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-5}$	1,20	$1,54 \times 10^{-5}$

**Table 6.1** Valeurs des constantes physiques de l’air et de l’eau à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , extraites de [167].

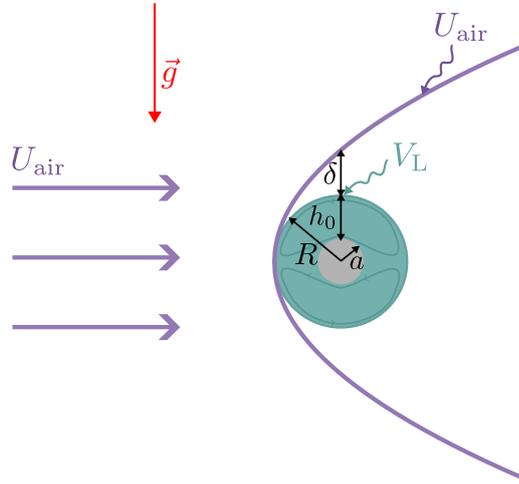
La condition aux limites d’égalité des contraintes au niveau de l’interface liquide/air ( $L/V$ ) s’écrit :

$$\eta_{\text{air}} \left. \frac{dv_{\text{air}}}{dr} \right|_{L/V} = \eta_L \left. \frac{dv_L}{dr} \right|_{L/V}, \quad (6.5)$$

où  $v_{\text{air}}$  et  $v_L$  sont les composantes des vitesses de l’air et du liquide parallèles à l’interface.

### Modèle en loi d'échelle – Gouttes sur fibres

Commençons par nous intéresser au cas d'une goutte sur une fibre. Nous considérons une goutte sphérique de rayon  $R = h_0 + a$  déposée sur une fibre de rayon  $a$  placée dans l'écoulement d'air (cf. Fig. 6.10). Le nombre de Reynolds associé s'écrit  $Re_R = RU_{\text{air}}/\nu_{\text{air}}$ .



**Figure 6.10** Représentation schématique d'une goutte sur une fibre placée dans un écoulement d'air laminaire.

Comme représenté sur la figure 6.10, une couche limite hydrodynamique d'épaisseur  $\delta$  se développe autour de la goutte. C'est sur cette épaisseur  $\delta$  que le gradient de vitesse dans l'air s'établit entre  $U_{\text{air}}$ , la vitesse de l'écoulement loin de la goutte, et  $V_L$  la vitesse du liquide à l'interface liquide/air. Dans le liquide, nous imposons une condition de non glissement *i.e.* de vitesse nulle au niveau de la surface de la fibre. Nous pouvons alors réécrire l'équation (6.5) en loi d'échelle :

$$\eta_{\text{air}} \frac{U_{\text{air}} - V_L}{\delta} \sim \eta_L \frac{V_L}{h_0}, \quad (6.6)$$

En supposant  $V_L \ll U_{\text{air}}$  (validé expérimentalement) et  $a \ll h_0$  *i.e.*  $R \approx h_0$ , l'équation précédente se réécrit :

$$V_L \sim \frac{\eta_{\text{air}} R}{\eta_L \delta} U_{\text{air}}. \quad (6.7)$$

La couche limite s'élargit par diffusion de la quantité de mouvement :  $\delta \sim \sqrt{\nu_{\text{air}} R / U_{\text{air}}}$  *i.e.*

$$\frac{\delta}{R} \sim Re_R^{-1/2} \quad (6.8)$$

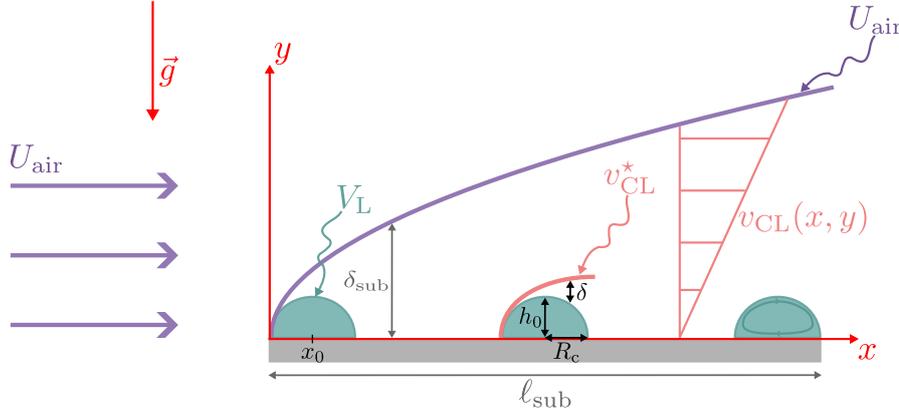
ce qui permet d'écrire la vitesse du liquide au niveau de l'interface :

$$V_L \sim \frac{\eta_{\text{air}}^{1/2} \rho_{\text{air}}^{1/2}}{\eta_L} R^{1/2} U_{\text{air}}^{3/2}. \quad (6.9)$$

Pour une goutte d'eau de 1  $\mu\text{L}$  et  $U_{\text{air}} = 1$  m/s l'équation (6.9) donne  $V_L \approx 10$  cm/s. Cette loi d'échelle a été validée expérimentalement par Bintein [19] pour des gouttes d'huile silicone de volume  $\Omega = 1,4$   $\mu\text{L}$  et de viscosité variable ( $\eta_L \in [5; 3500]$  mPa·s) placées sur des fibres de rayon  $a = 75$   $\mu\text{m}$  soumises à un écoulement d'air de vitesse comprise entre 1,5 et 6 m/s.

### Modèle en loi d'échelle – Gouttes sessiles

Considérons à présent une goutte sessile placée sur un substrat plan en  $x = x_0$ . La situation est représentée schématiquement sur la figure 6.11 pour les trois positions étudiées expérimentalement dans ce chapitre.



**Figure 6.11** Représentation schématique d'une goutte sessile placée dans un écoulement d'air laminaire.

Une couche limite d'épaisseur  $\delta_{\text{sub}}$  se développe au-dessus du substrat et une couche limite d'épaisseur  $\delta$  au-dessus de la goutte. D'après Blasius, l'épaisseur  $\delta_{\text{sub}}$  est définie par [98] :

$$\delta_{\text{sub}}(x) \approx 5 \frac{x}{\sqrt{\text{Re}_x}}. \quad (6.10)$$

Le profil de vitesse dans la couche limite est linéaire en première approximation :

$$v_{\text{CL}}(x, y) \approx U_{\text{air}} \frac{y}{\delta_{\text{sub}}(x)}. \quad (6.11)$$

La vitesse au bord de la couche limite se développant au niveau de la **goutte** (en orange sur la figure 6.11) est égale à  $v_{\text{CL}}^* = v_{\text{CL}}(x_0, h_0 + \delta) \approx v_{\text{CL}}(x_0, h_0)$  (cf. Fig. 6.11). On obtient donc, en combinant les équations (6.10) et (6.11) :

$$v_{\text{CL}}^*(x_0) = \frac{1}{5\nu_{\text{air}}^{1/2}} \frac{h_0}{x_0^{1/2}} U_{\text{air}}^{3/2}. \quad (6.12)$$

Nous imposons également  $v_{\text{CL}}^*(x_0 = 0) = U_{\text{air}}$  pour les gouttes placées au niveau du bord d'attaque du substrat.

L'égalité des contraintes au niveau de l'interface liquide/air (Eq. (6.5)) s'écrit en loi d'échelle :

$$\eta_{\text{air}} \frac{v_{\text{CL}}^*}{\delta} \sim \eta_{\text{L}} \frac{V_{\text{L}}}{h_0}. \quad (6.13)$$

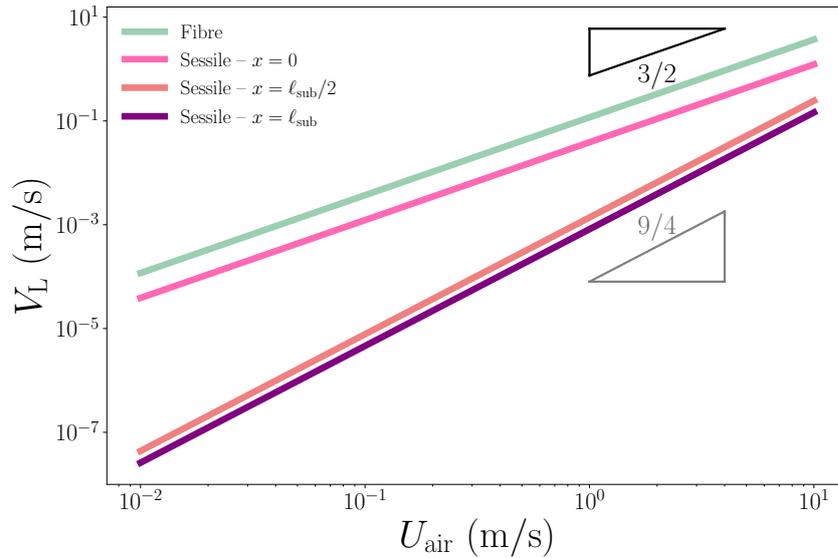
De plus, on a  $\delta/R_c \sim \left(\frac{v_{\text{CL}}^* R_c}{\nu_{\text{air}}}\right)^{-1/2}$  (Eq. (6.8)) ce qui nous permet d'écrire l'expression de la vitesse du liquide au niveau de l'apex des gouttes :

$$\begin{cases} V_{\text{L}}(x_0) \sim \frac{\eta_{\text{air}}^{1/2} \rho_{\text{air}}^{1/2}}{\eta_{\text{L}}} \frac{h_0}{R_c^{1/2}} U_{\text{air}}^{3/2} & \text{si } x_0 = 0, \\ V_{\text{L}}(x_0) \sim \frac{1}{5^{3/2}} \frac{\rho_{\text{air}}^{5/4}}{\eta_{\text{air}}^{1/4} \eta_{\text{L}}} \frac{h_0^{5/2}}{R_c^{1/2} x_0^{3/4}} U_{\text{air}}^{9/4} & \text{si } x_0 > 0. \end{cases} \quad (6.14)$$

## 6.2.4 Discussion

### Analyse qualitative des différences entre les géométries testées

Les vitesses typiques obtenues à partir des équations (6.9) (fibre) et (6.14) (sessile) sont représentées en fonction de la vitesse de l'air sur la figure 6.12 pour une goutte d'eau de  $0,8 \mu\text{L}$  placée sur un substrat en verre ( $\theta \approx 25^\circ$ ). Pour tracer les courbes du modèle, nous fixons les dimensions à  $R = (3\Omega/(4\pi))^{1/3} \approx 0,6 \text{ mm}$  pour les gouttes sur fibres et  $\theta = 25^\circ$  pour les gouttes sessiles ce qui correspond à  $R_c = 1,3 \text{ mm}$  (Eq. (1.78)) et  $h_0 = R_c\theta/2 = 0,3 \text{ mm}$ .



**Figure 6.12 Effet de la géométrie du substrat sur la vitesse de l'écoulement dans la goutte, généré par le flux d'air externe.** Vitesse du liquide au niveau de l'interface liquide/air de l'apex des gouttes en fonction de la vitesse de l'écoulement d'air externe obtenue à partir des équations (6.9) (fibre –  $a = 125 \mu\text{m}$ ) et (6.14) (sessile) pour des gouttes d'eau de  $0,8 \mu\text{L}$  sur des substrats en verre ( $\theta = 25^\circ$ ). Les dimensions des gouttes sont les suivantes :  $R = (3\Omega/(4\pi))^{1/3} \approx 0,6 \text{ mm}$  pour la goutte sur fibre et  $R_c \approx (4\Omega/(\pi\theta))^{1/3} = 1,3 \text{ mm}$  et  $h_0 = R_c\theta/2 \approx 0,3 \text{ mm}$  pour les gouttes sessiles.

Commençons par comparer le cas d'une goutte sur une fibre et d'une goutte sessile placée à l'avant du substrat ( $x_0 = 0$ ). Comme le montre la figure 6.12, le modèle développé ici prédit que la vitesse de l'écoulement dans le liquide, généré par le flux d'air externe, est plus importante dans une goutte sur une fibre que dans une goutte sessile (à volume constant) ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux. Pour un même volume et un même matériau (ici de l'eau sur du verre,  $\theta \approx 25^\circ$ ), une goutte mouillante sur une fibre est proche d'une sphère alors qu'une goutte sessile adopte une forme de calotte sphérique dont la géométrie est fixée par l'angle de contact et le volume. Sur un substrat mouillant et à volume fixé, la hauteur d'une goutte sessile est inférieure à celle d'une goutte sur une fibre ce qui explique que la vitesse de l'écoulement dans la goutte sessile soit inférieure, à celle dans une goutte sur une fibre. La différence de vitesse entre les deux systèmes, obtenue avec le modèle en loi d'échelle, est de l'ordre d'un facteur 4 ce qui est en accord avec les différences mesurées expérimentalement (cf. Figs. 6.7 et 6.8).

La figure 6.11 montre également que la goutte sessile est protégée par la couche limite développée sur le substrat contrairement au cas d'une goutte sur une fibre (cf. Fig. 6.10). Une goutte sessile est donc soumise à une vitesse d'air effective inférieure à  $U_{\text{air}}$  qui diminue quand  $x$  augmente, ce qui explique que la vitesse dans le liquide diminue lorsque  $x$  augmente (cf. Fig. 6.12).

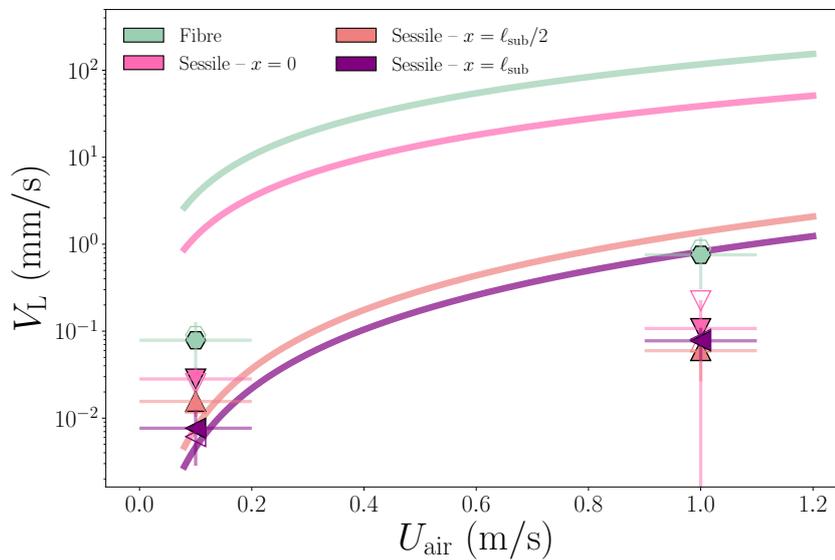
Cette diminution de vitesse selon la position le long du substrat a également été observée expérimentalement comme le montrent les figures 6.7 et 6.8.

Enfin la figure 6.12 montre que, comme l'épaisseur de la couche limite du substrat augmente en racine de la position, la vitesse  $v_{CL}^*$  (et donc  $V_L$ ) diminue significativement lorsque la position  $x_0$  devient non nulle mais il y a peu de différence, en termes de vitesses typiques dans le liquide, entre une goutte placée au milieu du substrat ou au niveau du bord arrière. Ceci est en bon accord avec ce qui a été observé expérimentalement (cf. Figs. 6.7 et 6.8).

Le modèle en loi d'échelle et les résultats expérimentaux sont donc en accord qualitatif.

### Comparaison quantitative des vitesses typiques prévues par le modèle et des vitesses mesurées

Sur la figure 6.13, nous comparons les résultats expérimentaux de la figure 6.8 et les courbes du modèle de la figure 6.12.



**Figure 6.13** Évolution de la vitesse dans le liquide en fonction de la vitesse de l'air : comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux. Les courbes sont celles de la figure 6.12 et les points sont les résultats expérimentaux représentés sur la figure 6.8.

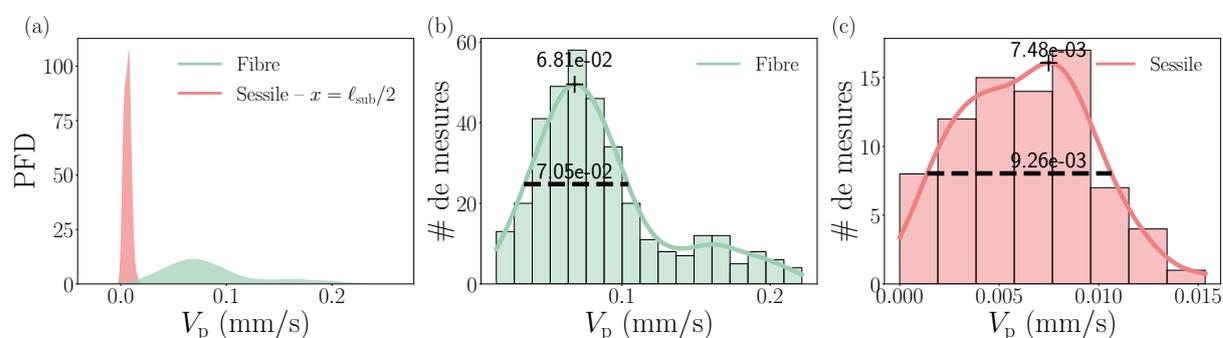
Comme le montre la figure 6.13, il y a un facteur 100 entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle pour les gouttes sur fibres et les gouttes sessiles placées à l'avant du substrat. Le modèle semble décrire correctement les vitesses mesurées dans les gouttes sessiles pour  $x_0 \geq \ell_{sub}/2$  pour  $U_{air} = 0,1$  m/s mais on observe un écart de l'ordre d'un facteur 10 entre les mesures et la description en loi d'échelle pour  $U_{air} = 1$  m/s. Notre description en loi d'échelle ne permet donc de décrire quantitativement ni les résultats expérimentaux ni leur variation avec la vitesse de l'air. De plus, les écarts observés sont très importants. Nous ne pouvons pas non plus valider les lois de puissances reliant la vitesse dans le liquide et la vitesse de l'air car nous n'avons fait varier la vitesse de l'air que sur un ordre de grandeur.

La loi d'échelle proposée ici pour une goutte sur une fibre avait été validée expérimentalement par Bintein [19] pour des gouttes sur des fibres, placées dans une soufflerie commerciale, dans une géométrie proche de la nôtre. Nous envisageons donc que les différences observées sont à mettre sur le compte de la turbulence de l'écoulement dans notre soufflerie « maison ». Si cette hypothèse était validée par des études ultérieures cela signifierait que l'écoulement dans une goutte posée

sur un substrat placé dans un écoulement d'air est plus lent si l'écoulement est turbulent que si l'écoulement est laminaire. Ceci signifie que le mélange dans la goutte est moins efficace lorsque la goutte est placée dans un écoulement non contrôlé. Cette observation permettrait de mieux comprendre le cas d'application industrielle où des solutions complexes sont placées dans des écoulements d'air non contrôlés pour augmenter la vitesse de séchage du matériau. Augmenter l'efficacité du mélange permettrait notamment de limiter les effets de peau qui peuvent apparaître au cours du séchage.

### Remarque sur le cas $U_{\text{air}} = 0$

Pour finir, nous avons mesuré la vitesse des particules au niveau de l'interface liquide/air à l'apex d'une goutte posée, séchant à l'air libre dans la pièce. L'expérience a été réalisée en enlevant les parois latérales et supérieures de la soufflerie. Les résultats obtenus pour une goutte sur une fibre et une goutte sessile placée au centre du substrat sont représentés sur la figure 6.14.



**Figure 6.14 Effets des mouvements de l'air dans la pièce sur la goutte en fonction de la géométrie** Vitesses typiques de l'écoulement dans une goutte sur une fibre de verre ( $\Omega = 0,8 \mu\text{L}$ ,  $a = 125 \mu\text{m}$ ) et une goutte sessile placée au centre d'une lame de microscope ( $\Omega = 0,8 \mu\text{L}$ ) séchant à l'air libre dans la pièce où sont réalisées les expériences de convection forcée.

Nous constatons que dans les deux géométries, la goutte est sensible aux mouvements de l'air de la pièce. Ceci signifie que pour réaliser des expériences d'évaporation en régime diffusif, il faut protéger le système en l'enfermant dans une boîte.

Enfin, les vitesses mesurées dans la goutte sur fibre sont dix fois plus élevées que celles observées dans la goutte sessile. La goutte sessile est en partie protégée des mouvements d'air dans la pièce par le substrat ce qui n'est pas le cas de la goutte sur fibre qui est donc plus sensible à la convection naturelle qui existe en intérieur.

## 6.3 Conclusions et perspectives

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux préliminaires obtenus pour le séchage convectif de gouttes placées sur des fibres.

Dans un premier temps, nous avons décrit le montage expérimental développé au cours de cette thèse pour réaliser les expériences en convection forcée. Nous avons ensuite étudié l'évaporation de gouttes de liquide pur, placées sur une fibre ou à la jonction de deux fibres croisées en contact, soumises à un flux d'air externe. Cette première étude nous a permis de confirmer deux résultats

de la littérature.

Premièrement, le temps de vie d'une goutte sur une fibre s'évaporant en convection forcée est inversement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de l'air et proportionnel au temps de vie de la goutte en régime purement diffusif. En utilisant les travaux de Frössling [85] et de Fuchs [86] ainsi que le modèle développé dans le chapitre 4 pour calculer le temps de vie en régime diffusif, nous avons montré que nous sommes capables de prédire le temps de vie des gouttes pour toutes les fibres testées.

Deuxièmement, dans le cas d'une goutte sur deux fibres croisées, le liquide peut adopter trois morphologies d'équilibre variant, à mesure que l'angle entre les fibres augmente, d'une colonne de liquide à une morphologie mixte, où coexistent une goutte et une colonne de liquide, jusqu'à une morphologie de goutte centrée au niveau de la jonction. Nous avons confirmé les résultats obtenus par Boulogne *et al.* [30] à savoir que le liquide s'évapore d'autant plus rapidement que l'angle entre les fibres est petit et que la morphologie « goutte » s'évapore de manière similaire à une goutte axisymétrique sur une fibre unique.

Nous avons également effectuée des expériences d'évaporation dans une soufflerie commerciale dont les résultats nous ont amenés à penser que l'écoulement dans la soufflerie développée au cours de cette thèse n'est pas totalement laminaire. Ceci expliquerait qu'une goutte d'eau sur une fibre de verre s'évapore plus rapidement dans notre soufflerie que dans l'installation commerciale. Ceci signifierait que la turbulence de l'écoulement augmente la vitesse d'évaporation d'une goutte. Des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette observation.

Pour finir, nous nous sommes intéressés au séchage convectif de gouttes contenant des particules fluorescentes et notamment à l'effet de la géométrie du substrat sur l'écoulement généré dans la goutte par le flux d'air externe. Le suivi des particules fluorescentes, situées proche de la surface à l'apex de la goutte, nous a permis de mesurer les vitesses typiques de l'écoulement dans le liquide pour une goutte sur une fibre et une goutte sessile. Nous avons montré que les vitesses typiques de l'écoulement dans une goutte sessile sont significativement inférieures à celles mesurées dans une goutte sur une fibre ce qui est dû à deux effets.

Premièrement, à volume et mouillage constants, comme souligné tout au long de ce manuscrit, la géométrie de la goutte est fondamentalement différente lorsque celle-ci est posée sur un substrat plan ou sur un substrat courbé.

Deuxièmement, la goutte sessile est protégée par la couche limite qui se développe sur le substrat et est donc soumise à des vitesses d'air moins importantes que la goutte sur fibre. Enfin, la convection forcée ne semble pas modifier le mode d'évaporation des gouttes et les vitesses typiques de l'écoulement mesurées dans les gouttes sont significativement supérieures à celle de l'écoulement radial, responsable du dépôt en anneau. La convection forcée devrait donc fortement limiter voire supprimer l'effet *tache de café*. Ceci est en accord avec les observations expérimentales, notamment pour une goutte sessile où le dépôt est beaucoup plus homogène après séchage sous flux d'air que ce qui est observé en régime diffusif.

Nous avons proposé un modèle simple en loi d'échelle pour décrire le système mais, même s'il est en accord qualitatif avec les observations expérimentales, il ne permet pas de décrire quantitativement les résultats des mesures. Ce modèle avait été validé expérimentalement dans une autre étude [19] pour des gouttes sur des fibres dans une géométrie proche de celle testée ici. Ceci nous conduit à penser que les différences observées entre le modèle et les expériences peuvent être dues à la turbulence de l'écoulement ce qui signifierait que le mélange dans la goutte, généré par le flux d'air externe, est moins efficace dans un écoulement turbulent que dans un écoulement laminaire. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait pouvoir améliorer la qualité de l'écoulement dans la soufflerie construite pendant ma thèse, en ajoutant, par exemple, un convergent et un nid d'abeille à l'entrée.

Cette étude, bien que préliminaire, permet d'ouvrir des pistes intéressantes pour la compréhension des procédés industriels dans lesquels des gouttes de solutions complexes sont placées sur des réseaux de fibres désordonnés mis à sécher dans des écoulements d'air turbulents.



# Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous nous sommes attachés à mieux comprendre l'évaporation de gouttes placées sur des fibres. L'évaporation est un phénomène hors équilibre complexe couplant le transport de matière et de chaleur. L'intensité du refroidissement du liquide induit par l'évaporation dépend notamment du rapport entre la pression partielle en vapeur dans l'air et la pression de vapeur saturante du liquide considéré, aussi appelée *humidité relative*. La mesure de la température de l'eau qui s'évapore permet donc de mesurer l'humidité relative de l'air. Cette méthode de mesure est appelée psychrométrie et sa compréhension mobilise de nombreuses notions de base de thermodynamique et de mécanique des fluides. C'est pourquoi nous avons proposé dans le **chapitre 2** d'appliquer l'état de l'art de manière pédagogique, en construisant un sujet de travaux pratiques à destination d'étudiants en licence de physique. Ce travail repose sur le montage expérimental d'un psychromètre et le développement d'un modèle simple en géométrie sphérique qui permet de comprendre son fonctionnement.

Dans le cas d'une goutte posée sur un substrat, la géométrie du liquide et son évolution temporelle sont contraintes par les propriétés de mouillage du couple liquide/solide considéré. De plus, comme le liquide refroidit en s'évaporant, les propriétés thermiques du substrat ont également un effet significatif sur la vitesse d'évaporation de la goutte. Dans ce manuscrit, nous avons donc étudié en détails l'effet de la courbure du substrat et de ses propriétés thermiques sur l'évaporation, dans le cas de gouttes mouillantes placées sur des fibres. Notre étude se limite à des conditions normales de pression et de températures et à des liquides modérément volatils ( $p_{\text{sat}} \leq$  quelques kPa).

Dans le **chapitre 3**, nous nous sommes intéressés à l'effet de la courbure sur la géométrie du liquide et sur le flux d'évaporation des gouttes. Nous avons commencé en proposant une revue de la littérature concernant le mouillage des fibres.

Nous avons ensuite étudié l'évaporation, en régime diffusif, d'un manchon de liquide enrobant une fibre. Nous avons développé un modèle analytique asymptotique pour décrire le flux d'évaporation d'un manchon de liquide dans les limites des petits et des grands rapports d'aspect. Les résultats du modèle sont corroborés par des calculs d'éléments finis. Nous avons montré que la géométrie cylindrique ne se réduit pas à une seule dimension contrairement au cas d'une goutte sphérique ou d'une goutte sessile. Le flux d'évaporation dépend donc de manière complexe du rapport d'aspect *i.e.* des deux dimensions principales du manchon. Pour les petits rapports d'aspect, la variation du flux local d'évaporation le long de l'interface liquide/air suit la même loi de puissance que dans le cas d'une goutte sessile en mouillage total. Pour les grands rapports d'aspect, le rôle des bords devient peu à peu négligeable et le flux local d'évaporation est presque uniforme le long de la gaine de liquide. Au niveau des lignes de contact, nous retrouvons une divergence du flux en loi de puissance d'exposant  $-1/2$  comme ce qui est observé pour des gouttes sessiles à faible angle de contact.

Nous nous sommes finalement intéressés à l'évaporation d'une goutte mouillante axisymétrique sur une fibre. Nous avons effectué des simulations numériques basées sur des calculs d'éléments

finis dans le but de comprendre l'effet de la géométrie du liquide, imposée par la présence de la fibre, sur le flux d'évaporation. Pour des volumes de liquide suffisamment grands devant le rayon de la fibre, du fait de la courbure du substrat, la morphologie d'équilibre et le flux d'évaporation du liquide ne dépendent quasiment pas de l'angle de contact. De plus, nous avons montré que le flux local d'évaporation est constant le long de l'interface liquide/air sauf très proche des bords où il diverge du fait de la singularité à la ligne de contact. Il ne peut donc plus être décrit comme une loi de puissance comme ce qui est observé pour une goutte sessile. Nous proposons une expression phénoménologique composée de la somme d'un terme constant et d'un terme en loi de puissance pour décrire sa variation le long de l'interface liquide/air qui décrit très bien les résultats numériques. Pour finir, cette étude montre qu'une goutte sur une fibre peut être décrite, pendant la majorité de son évaporation, comme une goutte sphérique.

Ces résultats ont été intégrés dans un modèle analytique, développé dans le **chapitre 4**, prenant en compte le refroidissement du liquide induit par l'évaporation et les échanges de chaleur entre la goutte et son environnement. Ce modèle repose sur le calcul de la température de la goutte qui dépend des propriétés physico-chimiques du liquide, de la conductivité thermique de la fibre et du rapport entre la taille de la goutte et la taille de la fibre. En nous inspirant des travaux de Fuchs [86] et de Netz et Eaton [146, 147] nous avons proposé une description quadratique de la variation de la concentration de vapeur saturante avec la température nous permettant de calculer la température d'une goutte sphérique isolée avec une bonne précision. Nous avons ensuite étendu le modèle d'une goutte sphérique isolée à celui d'une goutte sphérique posée au centre d'une fibre. En nous appuyant sur les travaux de Fuchs [86] et sur les résultats obtenus dans le chapitre 3, nous avons calculé le flux de chaleur échangé entre la goutte et la fibre pour obtenir la température de la goutte. Notre analyse fait ressortir un nombre sans dimension permettant de quantifier le rôle de la fibre dans les échanges de chaleur en comparant les flux de chaleur échangés entre la goutte et l'air environnant et entre la goutte et la fibre. Lorsque ce nombre est grand devant l'unité, comme par exemple dans le cas d'une fibre métallique, le flux de chaleur apporté à la goutte par la fibre est important et le liquide s'évapore de manière quasi-isotherme, peu importe ses propriétés physico-chimiques (dans la limite des liquides modérément volatils). Nous avons également montré que, pour des fibres isolantes comme des fibres de verre, ce nombre sans dimension est proche de l'unité et le flux de chaleur apporté à la goutte par la fibre n'est pas négligeable. La goutte ne peut donc pas être considérée comme une sphère isolée dans l'air. Les temps de vie calculés à partir de notre modèle sont en très bon accord avec les mesures expérimentales que nous avons effectuées pour des gouttes d'eau, de cyclohexane et d'octane placées sur des fibres de cuivre ou de verre.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évaporation, en régime diffusif, de gouttes contenant des particules. Dans le **chapitre 5**, nous avons notamment étudié l'effet de la courbure du substrat sur le transport de particules induit par l'évaporation d'une goutte. Les résultats établis dans le chapitre 3 ont été utilisés pour développer un modèle analytique, valable au début du séchage pendant que les lignes triples sont ancrées, permettant de décrire l'évolution temporelle du système et de calculer le champ de vitesse dans la goutte et le nombre de particules accumulées à la ligne de contact au cours du temps. Les résultats obtenus ont été validés qualitativement par des expériences et comparés à ce qui est observé dans le cas d'une goutte sessile ayant le même taux d'évaporation initial. Cette comparaison permet de souligner encore une fois les différences fondamentales de morphologie entre les gouttes dans les deux géométries. Contrairement à une goutte sessile, une goutte sur une fibre a une morphologie d'équilibre qui varie très peu avec l'angle de contact (pour  $\theta \ll 1$ ) et son flux local d'évaporation est quasiment constant le long de l'interface liquide/air sauf très proche des lignes de contact où il diverge. Ces différences ont des

conséquences sur la durée du régime ancré, qui est beaucoup plus court, comparé au temps de vie, dans le cas d'une goutte sur une fibre que dans le cas d'une goutte sessile, et sur le transport des particules qui est moins efficace dans une goutte sur une fibre. Par conséquent, le nombre de particules accumulées au niveau des lignes triples d'une goutte sur une fibre à la fin du régime ancré, est considérablement plus faible que dans le cas d'une goutte sessile. Ceci conduit à un dépôt plus homogène que la « tache de café » classiquement observée sur un substrat plan. Contrairement à une goutte sessile, une goutte sur une fibre possède deux lignes de contact indépendantes. Après la première phase d'évaporation à longueur mouillée constante, une des deux lignes triple reste ancrée sur le solide et les particules continuent de s'y accumuler, tandis que l'autre recule, ce qui entraîne une dynamique plus complexe que celle qui est observée dans une goutte sessile. La modélisation de la dynamique de recul des lignes de contact et sa conséquence sur l'écoulement dans la goutte ainsi que sur le dépôt des particules sera donc essentielle pour compléter la description du dépôt de particules contenues dans une goutte de liquide volatil placée sur une fibre.

Pour finir, dans le **chapitre 6**, nous avons présenté les résultats expérimentaux préliminaires concernant l'évaporation de gouttes en convection forcée. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'évaporation convective de gouttes de liquides purs déposées sur des fibres. Nous avons présenté le dispositif expérimental développé pendant cette thèse pour effectuer les expériences de convection forcée ainsi que les résultats obtenus. Nous avons montré que le modèle développé dans le chapitre 4, associé aux travaux de Frossling [85] nous permet de prédire le temps de vie d'une goutte sur une fibre s'évaporant dans un écoulement d'air. Nous avons notamment déterminé que la durée de vie des gouttes en convection forcée est proportionnelle au temps de vie en régime diffusif et à l'inverse de la racine carrée de la vitesse de l'air. La comparaison des résultats obtenus avec les mesures effectuées dans une soufflerie commerciale nous laisse penser que l'écoulement dans la soufflerie que nous avons construite n'est pas totalement laminaire et que la turbulence de l'écoulement semble accélérer l'évaporation des gouttes. Pour finir, nous avons validé les résultats expérimentaux obtenus par Boulogne *et al.* [30] concernant l'évaporation d'un liquide sur deux fibres croisées à savoir qu'un liquide mouillant s'évapore d'autant plus vite que l'angle entre les fibres est faible. De plus, à partir d'un certain angle, le liquide adopte une morphologie de « goutte » centrée sur la jonction qui s'évapore de manière similaire à une goutte axisymétrique sur une fibre. Ces résultats permettent d'ouvrir la voie à la compréhension de l'évaporation de gouttes sur des réseaux de fibres qui est une perspective de ce travail.

Dans une seconde partie, nous avons étudié expérimentalement des gouttes contenant des particules déposées sur une fibre de verre ou une lame de microscope placées dans un écoulement d'air. En mesurant la vitesse des particules à l'apex des gouttes, nous avons montré que le flux d'air externe génère des mouvements dans le liquide de vitesse 10 (sessile) à 100 (fibre) fois plus élevés que les écoulements responsables de l'effet *tache de café* ce qui permet d'obtenir un dépôt de particules homogène. Nous avons également observé qu'une goutte sessile est protégée de l'écoulement par la couche limite qui se développe sur le substrat et est donc soumise à des vitesses d'air effectives moins importantes qu'une goutte sur une fibre. Nous avons tenté de rationaliser les vitesses typiques des écoulements dans les gouttes en proposant un modèle en loi d'échelle écrit à partir de l'égalité des contraintes de part et d'autre de l'interface liquide/air. Ce modèle, validé expérimentalement par Bintein [19] pour des gouttes sur des fibres placées dans une soufflerie commerciale, ne nous permet pas de décrire quantitativement les résultats expérimentaux et les écarts observés sont de l'ordre d'un facteur 100. Ceci nous conduit à penser que les différences observées entre le modèle et les expériences peuvent être dues à la turbulence de l'écoulement ce qui signifierait que le mélange dans la goutte, généré par le flux d'air externe,

est moins efficace dans un écoulement turbulent que dans un écoulement laminaire. Cette hypothèse reste à confirmer par des travaux ultérieurs à cette thèse. Cette étude permet d'ouvrir des pistes intéressantes pour la compréhension des procédés industriels dans lesquels des gouttes de solutions complexes sont placées sur des réseaux de fibres désordonnés mis à sécher dans des écoulements d'air turbulents.

# Annexe A

## Calculs de la morphologie d'une goutte axisymétrique sur une fibre

Pour des systèmes où la gravité est négligeable ( $Wo \ll 1$ ) et où le liquide adopte une forme de perle axisymétrique, Carroll a développé dans son article de 1976 [45] une méthode analytique permettant d'exprimer la longueur de fibre mouillée  $L$ , le volume de la goutte  $\Omega$ , les aires de contact liquide/solide  $A_{SL}$  et liquide/air  $A_{LV}$  et la différence de pression de part et d'autre de l'interface (Laplace)  $\Delta P$  en fonction de trois paramètres caractéristiques du système : la hauteur de la goutte à l'apex  $h_0$ , le rayon de la fibre  $a$  et l'angle de contact  $\theta$ . Le système est représenté schématiquement sur la figure A.1.

La gravité étant négligeable :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \text{cste.} \quad (\text{A.1})$$

Si la tension de surface est constante on obtient donc :

$$\left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = K, \quad (\text{A.2})$$

avec  $K$  une constante. On définit  $X = h + a$  la hauteur du liquide à partir du centre la fibre ( $r = 0$ ). On note  $X_0 = h_0 + a$  la hauteur de l'apex. Les « tildes » représentent les paramètres de la goutte adimensionnés par le rayon de la fibre  $a$ . La goutte est axisymétrique, il est donc possible d'exprimer les deux rayons de courbures principaux,  $R_1 = AM$  (dans le plan de la figure A.1) et  $R_2 = AN$  (dans le plan perpendiculaire à la figure A.1) en fonction de  $X$  et de  $\phi$  :

$$R_1 = \frac{d\phi}{ds} = \frac{dx}{d\phi \cos \phi}, \quad (\text{A.3})$$

$$R_2 = \frac{X}{\sin \phi}. \quad (\text{A.4})$$

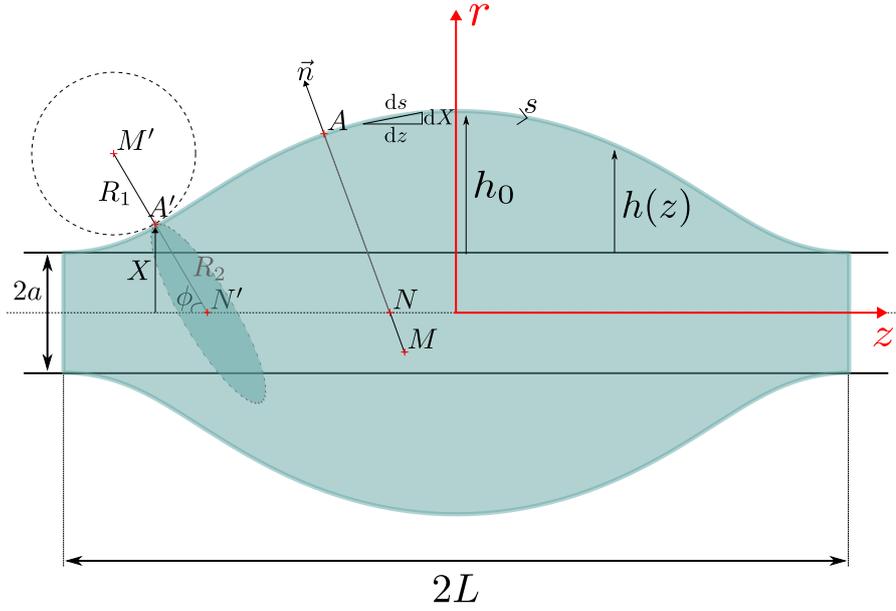
On peut alors réécrire l'équation (A.2) dans le système de coordonnées choisi :

$$\frac{1}{X} \frac{d}{dX} (X \sin \phi) = K. \quad (\text{A.5})$$

Cette équation s'intègre et les valeurs des constantes  $K$  et de la constante d'intégration sont déterminées grâce aux conditions aux limites :

$$X = a : \phi = \frac{\pi}{2} - \theta \quad (\text{A.6})$$

$$X = h_0 : \phi = \frac{\pi}{2}. \quad (\text{A.7})$$



**Figure A.1 Représentation schématique d'une goutte sur une fibre et notations utilisées.** La figure est adaptée de [45, 60]

On peut alors exprimer  $\frac{dz}{dX}$  en fonction de  $h_0$ ,  $a$  et  $\theta$  ce qui, après intégration, nous donne l'expression du profil de la goutte  $z(X)$ .

En définissant :

$$\zeta = \frac{\tilde{X}_0 \cos \theta - 1}{\tilde{X}_0 - \cos \theta} \quad (\text{A.8a})$$

$$k^2 = 1 - \frac{\zeta^2}{\tilde{X}_0^2} \quad (\text{A.8b})$$

$$\sin^2 \phi_0 = \frac{1}{k^2} \left( 1 - \frac{1}{\tilde{X}_0^2} \right) \quad (\text{A.8c})$$

on obtient le profil de la goutte qui est donné par [45] :

$$X^2 = X_0^2 (1 - k^2 \sin^2 \varphi) \quad (\text{A.9a})$$

$$z = \pm \zeta a F(\varphi, k) + X_0 E(\varphi, k) \quad (\text{A.9b})$$

où  $\varphi$  varie entre  $-\pi/2$  et  $\pi/2$  et où  $F(\varphi, k)$  et  $E(\varphi, k)$  sont des intégrales elliptiques respectivement de première et de seconde espèce.

A partir des équations ci-dessus, on peut notamment écrire la longueur mouillée  $L$ ,

$$\tilde{L} = 2 \left[ \zeta F(\phi_0, k) + \tilde{X}_0 E(\phi_0, k) \right], \quad (\text{A.10})$$

l'aire de contact liquide/air  $A_{LV}$

$$\tilde{A}_{LV} = 4\pi \tilde{X}_0 (\zeta + \tilde{X}_0) E(\phi_0, k), \quad (\text{A.11})$$

et le volume de la goutte  $\Omega$  :

---

$$\tilde{\Omega} = \frac{2\pi\tilde{X}_0}{3} \left[ (2\zeta^2 + 3\zeta\tilde{X}_0 + 2\tilde{X}_0^2) E(\phi_0, k) - \zeta^2 F(\phi_0, k) + \sqrt{(\tilde{X}_0^2 - 1)(1 - \zeta^2)} \right] - \pi\tilde{L}. \quad (\text{A.12})$$

Les « tildes » représentent les paramètres adimensionnés par le rayon de la goutte (ex :  $\tilde{\Omega} = \Omega/a^3$ ).



# Annexe B

## Calculs de l'évaporation d'un manchon de liquide

Dans cette annexe, nous proposons le détail du calcul analytique de l'évaporation, limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air, d'un cylindre de liquide dont les résultats sont discutés dans le chapitre 3. Ces calculs ont été effectués par Julien Dervaux.

### Problème posé

Le problème physique considéré est un problème de diffusion pour lequel le champ de concentration de vapeur est invariant par rotation autour de l'axe de la fibre. Dans un système de coordonnées cylindriques centré sur l'axe de la fibre et dont l'origine est prise au niveau de la demi-longueur de la goutte, le champ de concentration  $c$  est uniquement fonction des coordonnées radiales et axiales ( $r$  et  $z$  respectivement), *i.e.*  $c = c(r, z)$ . Puisque le problème est également invariant sous la transformation  $z \rightarrow -z$  dans ce système de coordonnées, nous pouvons nous limiter au demi-espace supérieur  $z > 0$ . Toutes les longueurs sont normalisées par le rayon  $a$  de la fibre. La longueur sans dimension de la goutte est notée  $2\lambda$ . En unités physiques, sa longueur totale est donc de  $2\lambda a$ . La situation considérée est représentée schématiquement sur la figure B.1

Le champ de concentration en vapeur dans l'air  $c(r, z)$  est solution de l'équation de Laplace  $\Delta c = 0$ , qui s'écrit en coordonnées cylindriques :

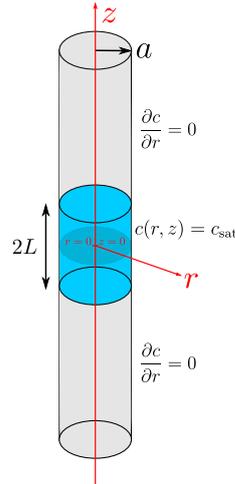
$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0. \quad (\text{B.1})$$

Cette équation différentielle aux dérivées partielles doit être accompagnée de conditions aux limites appropriées. Loin de la fibre, la concentration en vapeur est constante :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c = c_\infty. \quad (\text{B.2})$$

À la surface du liquide, l'atmosphère est saturée en vapeur, la concentration est également constante mais égale à la valeur de saturation  $c_{\text{sat}}$  :

$$c(r = 1, z) = c_{\text{sat}} \text{ pour } z < \lambda. \quad (\text{B.3})$$



**Figure B.1** Représentation schématique du système étudié, conditions aux limites et notations utilisées.

Au niveau de la surface du solide (hors du liquide) le flux de vapeur est nul :

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=1} = 0, \text{ pour } z > \lambda. \quad (\text{B.4})$$

Pour simplifier l'analyse, nous introduisons la concentration adimensionnée  $\tilde{c} = (c - c_\infty)/(c_{\text{sat}} - c_\infty)$  qui appartient maintenant à l'intervalle  $[0, 1]$ . Le problème aux limites (BVP) à résoudre devient :

$$\Delta \tilde{c} \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \tilde{c}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \tilde{c} = 0 \quad (\text{B.6})$$

$$\tilde{c}(r = 1, z) = 1 \text{ pour } z < \lambda \quad (\text{B.7})$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}}{\partial r} \right|_{r=1} = 0, \text{ pour } z > \lambda. \quad (\text{B.8})$$

La difficulté associée à ce problème linéaire aux limites réside dans la discontinuité de la condition aux limites en  $r = 1$ . Plus précisément, deux types différents de conditions aux limites, à savoir une condition aux limites de type Dirichlet (B.7) et une condition aux limites de type Neumann (B.8), sont appliqués sur des sous-domaines complémentaires disjoints de la surface définie en  $r = 1$ . Cette difficulté empêche l'utilisation de l'analyse classique de Fourier-Hankel et une approche intégrale duale doit être employée.

## Réduction à une seule équation intégrale

Commençons par introduire la transformée en cosinus  $\bar{c}(k, r)$  du champ de concentration sans dimension  $\tilde{c}(r, z)$  :

$$\tilde{c}(r, z) \equiv \int_0^\infty \bar{c}(k, r) \cos(kz) dk. \quad (\text{B.9})$$

En insérant la transformation (B.9) dans l'équation de Laplace (B.5), on obtient une équation différentielle ordinaire pour  $\bar{c}(k, r)$  :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \bar{c}}{\partial r} \right) - k^2 \bar{c} = 0. \quad (\text{B.10})$$

Cette équation peut être résolue par une séparation de variables et possède deux solutions indépendantes de type Bessel, mais seulement une d'entre elles s'annule dans la limite  $r \rightarrow \infty$  et satisfait donc (B.6). Cette solution peut être écrite sous la forme :

$$\bar{c}(k, r) = C(k)K_0(kr), \quad (\text{B.11})$$

où  $K_0$  est la fonction de Bessel modifiée de deuxième espèce d'ordre 0. Il faut à présent trouver la fonction  $C(k)$  telle que (B.7) et (B.8) soient satisfaites. En insérant la transformation (B.9) et la solution (B.11) dans les deux conditions aux limites (B.7) et (B.8), on obtient le système suivant, connu sous le nom d'équations intégrales duales :

$$\int_0^\infty C(k)K_0(k) \cos(kz) dk = 1, \text{ pour } z < \lambda, \quad (\text{B.12})$$

$$\int_0^\infty kC(k)K_1(k) \cos(kz) dk = 0, \text{ pour } z > \lambda, \quad (\text{B.13})$$

où  $K_1$  est la fonction de Bessel modifiée de deuxième espèce d'ordre 1.

En introduisant la fonction,

$$\kappa(k) = \frac{K_0(k)}{K_1(k)}, \quad (\text{B.14})$$

et la fonction  $D(k) = kC(k)K_1(k)$ , les équations intégrales duales (B.12, B.13) peuvent être exprimées sous forme canonique :

$$\int_0^\infty \frac{\kappa(k)}{k} D(k) \cos(kz) dk = 1 \text{ pour } z < \lambda, \quad (\text{B.15})$$

$$\int_0^\infty D(k) \cos(kz) dk = 0, \text{ pour } z > \lambda. \quad (\text{B.16})$$

Afin de résoudre (B.15, B.16), nous choisissons une approche d'équation intégrale singulière et commençons par remarquer que la deuxième équation (B.16) est automatiquement satisfaite si nous définissons la fonction auxiliaire  $g(u)$  comme suit :

$$D(k) = \int_0^\lambda g(u) \cos(ku) du \quad (\text{B.17})$$

$$= \int_0^1 \lambda \bar{g}(u) \cos(\lambda ku) du, \quad (\text{B.18})$$

avec  $\bar{g}(u) = g(\lambda u)$ . Le résultat ci-dessus découle directement du théorème d'inversion de Fourier. L'insertion de (B.18) dans (B.15) mène à une équation intégrale double, qui s'écrit, après avoir inversé l'ordre d'intégration et introduit la variable réduite  $z' = \lambda z$  :

$$\int_0^1 \bar{g}(u) \left( \int_0^\infty \frac{\kappa(k)}{k} \cos(\lambda k z') \cos(\lambda ku) dk \right) du = \frac{1}{\lambda}, \text{ pour } z' < 1. \quad (\text{B.19})$$

En utilisant les relations trigonométriques usuelles et le fait que  $g$  est une fonction paire, on peut réécrire (B.19) sous la forme :

$$\int_{-1}^1 \bar{g}(u) \mathcal{L}(\lambda(z' - u)) = \frac{2}{\lambda} \text{ pour } |z'| < 1. \quad (\text{B.20})$$

où le noyau  $\mathcal{L}(x)$  est donné par l'intégrale :

$$\mathcal{L}(x) = \int_0^\infty \frac{\kappa(k)}{k} \cos(kx) dk. \quad (\text{B.21})$$

Malheureusement, le noyau (B.21) ne peut être exprimé sous une forme fermée. Pour continuer le calcul nous nous concentrons sur le comportement asymptotique des équations (B.20)-(B.21).

## Manchon en forme d'anneau – $\lambda \ll 1$

Dans la limite  $\lambda \ll 1$ , on a  $\lambda(z' - u) \ll 1$  car  $\{z', u\} \in [-1, 1]$ . Nous pouvons donc utiliser une approximation de  $\mathcal{L}(x)$  valide à petit  $x$ . Afin d'obtenir une telle approximation, nous divisons d'abord le noyau (B.21) en deux intégrales :

$$\mathcal{L}(x) = \int_0^1 \frac{\kappa(k)}{k} \cos(kx) dk + \int_1^\infty \frac{\kappa(k)}{k} \cos(kx) dk. \quad (\text{B.22})$$

On remplace ensuite  $\kappa(k)$  par son approximation à petit (resp. grand)  $k$  dans la première (resp. la deuxième) intégrale ci-dessus.

À l'aide des approximations suivantes à petit et grand  $k$  :

$$\begin{aligned} \kappa(k) &= -\gamma_e - \ln \frac{k}{2} + \mathcal{O}(k^2 \ln k^2) \text{ pour } k \rightarrow 0, \\ \kappa(k) &= 1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{k}\right) \text{ pour } k \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

on obtient l'expansion approchée du noyau  $\mathcal{L}(x)$

$$\mathcal{L}(x) \approx -\ln|x| + \sum_{n=0}^{n=\infty} b_n |x|^n \text{ pour } x \ll 1, \quad (\text{B.23})$$

où les premiers termes du développement sont

$$\begin{aligned} b_0 &= 1 - 2\gamma_e + \ln 2, \\ b_1 &= 0, \\ b_2 &= \frac{7 + 6\gamma_e - 6 \ln 2}{36}, \\ b_3 &= 0, \\ b_4 &= \frac{-21 - 20\gamma_e + 20 \ln 2}{2400}, \end{aligned}$$

et  $\gamma_e = 0,577 \dots$  est la constante d'Euler. Il faut noter que les valeurs des coefficients  $b_n$  dépendent de l'approximation faite sur  $\kappa$ . Nous cherchons maintenant une solution en séries de (B.20), sous la forme suivante :

$$\bar{g}(x) = \frac{1}{\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \bar{g}_n(x, \ln \lambda) \quad (\text{B.24})$$

En insérant les relations précédentes (B.23) et (B.24) dans l'équation intégrale singulière, nous obtenons une chaîne récurrente d'équations intégrales définie dans le domaine  $|z'| < 1$  :

$$\int_{-1}^1 \bar{g}_n(u, \ln \lambda) (\ln |z' - u| - b_0 + \ln \lambda) du = f_n(z', \ln \lambda), \quad (\text{B.25})$$

où le membre de droite de l'équation (B.25) est donné par :

$$\begin{aligned} f_0(z', \ln \lambda) &= -2, \\ f_n(z', \ln \lambda) &= \sum_{m=1}^n \int_{-1}^1 b_m |z' - u|^m \bar{g}_{n-m}(u, \ln \lambda) du. \end{aligned}$$

En définissant le paramètre  $\beta = -b_0 + \ln \lambda$  et la transformation suivante :

$$\begin{aligned} z' &= e^{-\beta} w, \\ u &= e^{-\beta} \tau, \\ \bar{g}_n(u, \ln \lambda) &= G_n(\tau, \ln \lambda), \\ f_n(z', \ln \lambda) &= e^{-\beta} F_n(w, \ln \lambda), \end{aligned}$$

on obtient la chaîne récurrente d'équations intégrales singulières définies ci-dessous pour tout  $w$  dans l'intervalle  $[-e^{-\beta}, e^{-\beta}]$  :

$$\int_{-e^{-\beta}}^{e^{-\beta}} G_n(\tau, \ln \lambda) \ln |w - \tau| du = F_n(w, \ln \lambda) \quad (\text{B.26})$$

que nous reconnaissons comme étant l'équation intégrale de Carman utilisée dans divers problèmes d'hydrodynamique, d'élasticité, etc.

La solution de cette équation est :

$$\begin{aligned} G_n(\tau, \ln \lambda) &= \frac{1}{\pi^2 \sqrt{(\tau + e^{-\beta})(e^{-\beta} - \tau)}} \\ &\times \left\{ \int_{-e^{-\beta}}^{e^{-\beta}} \frac{\sqrt{(s + e^{-\beta})(e^{-\beta} - s)} \frac{\partial F_n}{\partial w} \Big|_{w=s}}{s - \tau} ds + \frac{1}{\ln(2e^{-\beta}/4)} \int_{-e^{-\beta}}^{e^{-\beta}} \frac{F_n(s, \ln \lambda)}{\sqrt{(s + e^{-\beta})(e^{-\beta} - s)}} ds \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

En passant les détails des calculs, nous trouvons que les premiers termes de la solution des équations originales (B.20)-(B.21) sont donnés par :

$$\begin{aligned}
 \bar{g}(z') &= \frac{2}{\lambda\pi(1 - 2\gamma_e - \ln(\frac{\lambda}{4}))\sqrt{1 - z'^2}} \\
 &+ \lambda \frac{(7 + 6\gamma_e - 6 \ln 2)((2z'^2 - 1)(2\gamma_e + \ln \frac{\lambda}{4}) - 2z'^2)}{18\pi\sqrt{1 - z'^2} \left(1 - 2\gamma_e - \ln\left(\frac{\lambda}{4}\right)\right)^2} \\
 &+ \mathcal{O}(\lambda^3).
 \end{aligned} \tag{B.28}$$

Nous ne fournissons ici que les deux premiers termes de la solution car les termes d'ordre supérieur donnent rapidement des expressions assez lourdes. Cependant, nous notons que la valeur de l'exposant de la divergence du flux près du bord du manchon est préservée dans le développement. Nous pouvons maintenant déterminer la fonction  $D(k)$  en utilisant (B.18) :

$$\begin{aligned}
 D(k) &= \frac{J_0(\lambda k)}{1 - 2\gamma_e - \ln\left(\frac{\lambda}{4}\right)} \\
 &- \lambda^2 \frac{(7 + 6\gamma_e - 6 \ln 2)(J_0(\lambda k) \frac{2 - 2\gamma_e - \ln(\frac{\lambda}{4})}{1 - 2\gamma_e - \ln(\frac{\lambda}{4})} - \frac{2J_1(\lambda k)}{\lambda k})}{36 \left(1 - 2\gamma_e - \ln\left(\frac{\lambda}{4}\right)\right)} \\
 &+ \mathcal{O}(\lambda^3).
 \end{aligned} \tag{B.29}$$

Ce qui nous intéresse c'est d'obtenir le flux d'évaporation intégré sur toute la surface de l'interface. Le flux d'évaporation par unité de surface  $j_{\text{small}}(z)$  (dimensionné) s'écrit :

$$j_{\text{small}}(z) = \frac{\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})}{a} \int_0^{\infty} D(k) \cos\left(k \frac{z}{a}\right) dk, \tag{B.30}$$

qui devient, après intégration (nous ne donnons ici que l'intégration du premier terme du développement de  $D(k)$ ) :

$$j_{\text{small}}(z) = \frac{\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})}{\left(1 - 2\gamma_e - \ln\left(\frac{\lambda}{4}\right)\right) \sqrt{\lambda^2 a^2 - z^2}}. \tag{B.31}$$

On calcule ensuite le flux total d'évaporation  $Q_{\text{small}}$  en intégrant le flux par unité de surface sur toute la longueur du manchon :

$$Q_{\text{small}} = \int_{-\lambda a}^{\lambda a} dz \int_0^{2\pi} a j_{\text{small}}(z) d\theta, \tag{B.32}$$

d'où

$$Q_{\text{small}} = \frac{2\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_{\infty})a\pi^2}{1 - 2\gamma_e - \ln\left(\frac{\lambda}{4}\right)}. \tag{B.33}$$

## Manchon de liquide très long – $\lambda \gg 1$

Le résultat asymptotique pour le flux total diffusif dans la limite des grands manchons  $\lambda \gg 1$  peut être déterminé de manière approximative. Introduisons d'abord les variables réduites  $u' = \lambda u$  et  $z'' = \lambda z'$  et réécrivons (B.20) :

---


$$\int_0^1 \bar{g}(u'/\lambda) \mathcal{L}(z'' - u') du' + \int_1^\lambda \bar{g}(u'/\lambda) \mathcal{L}(z'' - u') du' = 1 \text{ pour } |z''| < \lambda \quad (\text{B.34})$$

En remarquant que le noyau  $\mathcal{L}(x)$  peut-être développé à petit et grand  $x$  de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(x) &\approx 1 - 2\gamma_e - \ln \frac{|x|}{2} \text{ pour } x \rightarrow 0 \\ \mathcal{L}(x) &\approx \frac{\pi}{2|x|} \text{ pour } x \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

on remplace le noyau  $\mathcal{L}(x)$  dans la première (resp. seconde) intégrale ci-dessus par son approximation à petit (resp. grand)  $x$  et on obtient :

$$\int_0^1 \bar{g}(u'/\lambda) \left( 1 - 2\gamma_e - \ln \left( \frac{|z'' - u'|}{2} \right) \right) du' + \int_1^\lambda \frac{\pi \bar{g}(u'/\lambda)}{2|z'' - u'|} du' = 1 \text{ pour } |z''| < \lambda. \quad (\text{B.35})$$

Dans la limite d'un manchon infiniment long,  $\lambda \rightarrow \infty$ , on s'attend à ce que le flux local d'évaporation soit invariant par translation le long de l'axe de la fibre. Afin de trouver cette constante, nous imposons  $z'' = 0$  dans (B.35) et nous cherchons une solution constante pour  $\bar{g}$ . Celle-ci s'écrit simplement après intégration :

$$\bar{g}(z') = \frac{1}{2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \frac{\pi}{2} \ln \lambda}. \quad (\text{B.36})$$

En insérant cette solution dans (B.18) on obtient la fonction  $D(k)$  dans la limite des manchons infiniment longs

$$D(k) = \frac{\lambda \operatorname{sinc}(\lambda k)}{2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \frac{\pi}{2} \ln \lambda}, \quad (\text{B.37})$$

où  $\operatorname{sinc}(x) = \sin(x)/x$  est la fonction sinus cardinal.

On en déduit l'expression suivante pour le flux d'évaporation constant :

$$j_{\text{large}}(z) = \frac{\mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_\infty)\pi}{2a(2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \frac{\pi}{2} \ln \lambda)}. \quad (\text{B.38})$$

En intégrant le flux par unité de surface sur toute la surface de l'interface liquide/air du manchon on trouve finalement le flux total dans la limite des manchons très longs :

$$Q_{\text{large}} = \frac{2\lambda \mathcal{D}(c_{\text{sat}} - c_\infty) a \pi^2}{2 - 2\gamma_e + \ln 2 + \frac{\pi}{2} \ln \lambda}. \quad (\text{B.39})$$



## Annexe C

# Propriétés physico-chimiques de l'eau, du cyclohexane et de l'octane

### Constantes physiques des liquides considérés

Dans le tableau C.1 on donne les valeurs des constantes physiques, extraites de la littérature, de l'eau, du cyclohexane et de l'octane.

	Eau	Cyclohexane	Octane	Réf.
$M$ (kg/mol)	$18 \times 10^{-3}$	$84 \times 10^{-3}$	$114 \times 10^{-3}$	[167]
$T_{\text{fus}}$ (°C)	0	6,7	- 57	[167]
$h_{\text{ev}}$ (J/kg)	$2,44 \times 10^6$	$3,93 \times 10^5$	$3,64 \times 10^5$	[167]
$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	998,2	779	702,5	[167]
$V$ (cm <sup>3</sup> /mol)	13,1	104,8	168,7	[87]

**Table C.1** Constantes physiques des liquides considérés. La valeur de la masse volumique  $\rho$  est celle du liquide à 20 °C et la valeur de l'enthalpie de vaporisation  $h_{\text{ev}}$  est la valeur à 25 °C.

### Variation du coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air avec la température

La variation avec la température du coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$  de la vapeur dans l'air est décrite par l'équation de Fuller :

$$\mathcal{D}(A, B) = \frac{T^{1,75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P_{\text{atm}} \left( V_A^{1/3} + V_B^{1/3} \right)^2} \times 10^{-7}. \quad (\text{C.1})$$

Le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$  est exprimé en m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> pour la température  $T$  en Kelvin et la pression atmosphérique  $P_{\text{atm}}$  en atmosphère.  $M_i$ , la masse molaire du composé  $i$  est en g·mol<sup>-1</sup> et  $V_i$  (cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>) est le volume de diffusion de la molécule  $i$  avec  $V_i = \sum_j n_j V_j$  où  $j$  est un atome donné composant la molécule. Les paramètres atomiques ont été déterminés à partir d'un

ajustement des données expérimentales par Fuller *et al.* [87]. Les volumes de diffusion  $V$  des molécules sont donnés dans la table C.1.

## Variation de la concentration de vapeur saturante avec la température

La vapeur est considérée comme un gaz parfait, la concentration de vapeur saturante  $c_{\text{sat}}$  s'écrit donc :

$$c_{\text{sat}}(T) = \frac{p_{\text{sat}}(T)M}{\mathcal{R}T}, \quad (\text{C.2})$$

où  $p_{\text{sat}}$  est la pression de vapeur saturante,  $M$  la masse molaire de la vapeur,  $\mathcal{R}$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en Kelvin.

Les valeurs de  $p_{\text{sat}}$  extraites de la littérature pour les liquides considérés sont rassemblées dans la table C.6 et représentées sur la figure C.1.

### Coefficients d'Antoine

L'équation d'Antoine :

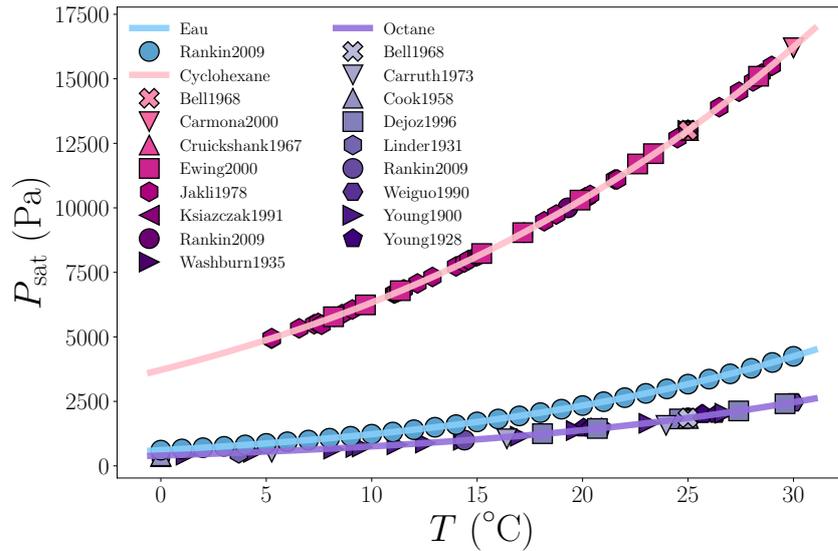
$$p_{\text{sat}}(T) = P^\circ 10^{A - \frac{B}{C+T}}, \quad (\text{C.3})$$

est utilisée pour décrire la variation de la pression de vapeur saturante avec la température. La température est en Kelvin,  $P^\circ = 10^3$  Pa et  $p_{\text{sat}}(T)$  en Pa. Les constantes,  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont obtenues en ajustant les données de la table C.6 par l'équation d'Antoine (Eq. (C.3)). La table C.2 donne les coefficients obtenus pour l'eau, le cyclohexane et l'octane pour  $T \in [0; 30]$  °C.

	A	B	C
Eau	7,34	1807,52	-33,90
Cyclohexane	6,17	1304,12	-40,43
Octane	11,23	4791,30	139,11

**Table C.2 Coefficients d'Antoine.** Les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ont été obtenus en ajustant les données extraites de la littérature avec l'équation d'Antoine (Eq. (C.3)). Les données sont disponibles dans la table C.6. Les coefficients donnés ici sont valables pour  $T \in [0; 30]$  °C.

La figure C.1 représente l'évolution de la pression de vapeur saturante avec la température pour les trois liquides étudiés. Les données de la littérature sont représentées par les symboles et les lignes continues représentent l'équation d'Antoine pour chaque liquide.



**Figure C.1 Évolution de la pression de vapeur saturante avec la température** Les symboles représentent les données de la littérature et les courbes en lignes continues représentent l'équation d'Antoine dont les coefficients sont donnés dans la table C.2 pour chaque liquide

## Approximation quadratique de $c_{\text{sat}}(T)$ , valeurs des coefficients $\alpha_1$ et $\alpha_2$

Nous proposons une description quadratique de la variation, de la concentration de vapeur saturante avec la température :

$$c_{\text{sat}}(T) = c_{\text{sat}}(T_{\infty}) \left( 1 + \alpha_1(T_{\infty} - T) + \alpha_2(T_{\infty} - T)^2 \right), \quad (\text{C.4})$$

Les valeurs des coefficients  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  en fonction de la température de l'air  $T_{\infty}$  ont été obtenues pour l'eau, le cyclohexane et l'octane en ajustant les valeurs de  $c_{\text{sat}}$  calculées à partir des pressions de vapeur saturante  $p_{\text{sat}}$  de la littérature (Table C.6), combinées à l'équation (C.2). Les valeurs obtenues sont rassemblées dans la table C.5.

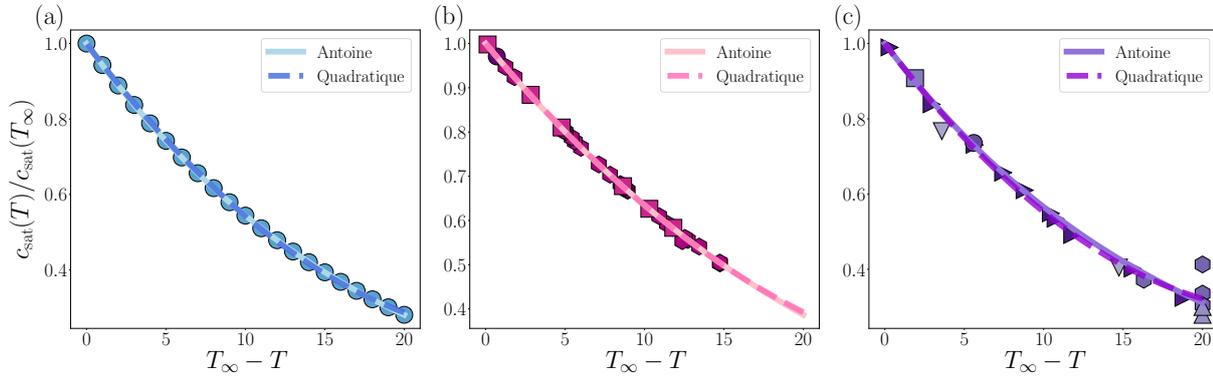
La figure C.2 représente l'évolution de la concentration de vapeur saturante adimensionnée en fonction de la différence de température pour  $T_{\infty} = 20$  °C. Les données de la littérature de la table C.6 sont représentés par les symboles, les courbes en ligne pleine représentent l'équation d'Antoine (C.3) (coefficients donnés dans la table C.2) et les courbes en tirets la description quadratique de l'équation (C.4) (coefficients donnés dans la table C.5).

## Données de la littérature pour $\mathcal{D}$ , $h_{\text{ev}}$ et $\rho$ de l'eau

Dans la table C.3, on rassemble les valeurs du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air  $\mathcal{D}$ , de l'enthalpie de vaporisation  $h_{\text{ev}}$  et de la masse volumique  $\rho$  de l'eau extraites de la littérature et représentées sur la figure 4.1.

## Conductivité thermique de l'air

Les données extraites de la littérature pour la conductivité thermique de l'air sont rassemblées dans la table C.4.



**Figure C.2** Validité de la description quadratique de  $c_{\text{sat}}(T)$ .  $c_{\text{sat}}(T)/c_{\text{sat}}(T_{\infty})$  en fonction de  $T_{\infty} - T$  pour  $T_{\infty} = 20$  °C. Les symboles représentent les données de la littérature représentées sur la figure C.1, les courbes en lignes continues représentent l'équation d'Antoine combinée à l'équation (C.2) et les courbes pointillées représentent l'équation (C.4) où les coefficients  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  à  $T_{\infty} = 20$  °C sont donnés dans la table C.5 pour chaque liquide.

Coefficient de diffusion			Enthalpie de vaporisation			Masse volumique			
$T$ (°C)	$\mathcal{D}$ (m <sup>2</sup> /s)	Réf.	$T$ (°C)	$h_{\text{ev}}$ (J/kg)	Réf.	$T$ (°C)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$T$ (°C)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
0	$2,29 \times 10^{-5}$	[37]	0	$2,50 \times 10^6$	[37]	1	999,90	16	998,95
0	$2,26 \times 10^{-5}$	[37]	0	$2,50 \times 10^6$	[167]	2	999,94	17	998,78
8	$2,39 \times 10^{-5}$	[126]	0	$2,50 \times 10^6$	[151]	3	999,97	18	998,60
10	$2,41 \times 10^{-5}$	[37]	5	$2,49 \times 10^6$	[37]	4	999,98	19	998,41
12,9	$2,53 \times 10^{-5}$	[37]	5	$2,49 \times 10^6$	[151]	5	999,97	20	998,21
14,5	$2,57 \times 10^{-5}$	[37]	10	$2,48 \times 10^6$	[128]	6	999,94	21	997,99
15	$2,46 \times 10^{-5}$	[126]	10	$2,48 \times 10^6$	[151]	7	999,90	22	997,77
15,9	$2,51 \times 10^{-5}$	[37]	15	$2,47 \times 10^6$	[37]	8	999,85	23	997,54
16,6	$2,44 \times 10^{-5}$	[126]	15	$2,47 \times 10^6$	[151]	9	999,78	24	997,30
16,8	$2,56 \times 10^{-5}$	[37]	20	$2,45 \times 10^6$	[37]	10	999,70	25	997,05
18	$2,48 \times 10^{-5}$	[126]	20	$2,45 \times 10^6$	[151]	11	999,61	26	996,79
20	$2,57 \times 10^{-5}$	[37]	25	$2,44 \times 10^6$	[37]	12	999,50	27	996,52
20	$2,42 \times 10^{-5}$	[167]	25	$2,44 \times 10^6$	[167]	13	999,38	28	996,24
23,9	$2,58 \times 10^{-5}$	[126]	25	$2,44 \times 10^6$	[151]	14	999,25	29	995,95
24,8	$2,57 \times 10^{-5}$	[115]	30	$2,43 \times 10^6$	[37]	15	999,10	30	995,65
25	$2,47 \times 10^{-5}$	[36]	30	$2,43 \times 10^6$	[151]				
25,9	$2,58 \times 10^{-5}$	[93]							
30	$2,73 \times 10^{-5}$	[37]							

**Table C.3** Propriétés physico-chimiques de l'eau. Les valeurs de la masse volumique  $\rho$  sont extraites de [167].

$T$ (°C)	$\lambda$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	Réf.
0	$2,43 \times 10^{-2}$	[128]
0	$2,40 \times 10^{-2}$	[112]
0,113	$2,37 \times 10^{-2}$	[210]
6,3	$2,42 \times 10^{-2}$	[210]
10	$2,50 \times 10^{-2}$	[128]
20	$2,57 \times 10^{-2}$	[128]
22,7	$2,56 \times 10^{-2}$	[170]
26,85	$2,62 \times 10^{-2}$	[167]
27,5	$2,58 \times 10^{-2}$	[170]
30	$2,64 \times 10^{-2}$	[128]
30	$2,60 \times 10^{-2}$	[170]

Table C.4 Conductivité thermique de l'air.

$T_\infty$ (K)	Eau		Cyclohexane		Octane	
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
283,15	$-6,24 \times 10^{-2}$	$1,41 \times 10^{-3}$	$-4,91 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-3}$	$-7,40 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-3}$
284,15	$-6,17 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{-3}$	$-4,78 \times 10^{-2}$	$9,64 \times 10^{-4}$	$-7,04 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-3}$
285,15	$-6,11 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-3}$	$-4,70 \times 10^{-2}$	$8,55 \times 10^{-4}$	$-6,72 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-3}$
286,15	$-6,04 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$-4,62 \times 10^{-2}$	$7,88 \times 10^{-4}$	$-6,45 \times 10^{-2}$	$1,89 \times 10^{-3}$
287,15	$-5,97 \times 10^{-2}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$-4,56 \times 10^{-2}$	$7,48 \times 10^{-4}$	$-6,24 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-3}$
288,15	$-5,91 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$-4,51 \times 10^{-2}$	$7,20 \times 10^{-4}$	$-6,05 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-3}$
289,15	$-5,84 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$-4,46 \times 10^{-2}$	$6,95 \times 10^{-4}$	$-5,89 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-3}$
290,15	$-5,77 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$-4,42 \times 10^{-2}$	$6,76 \times 10^{-4}$	$-5,79 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-3}$
291,15	$-5,71 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-3}$	$-4,37 \times 10^{-2}$	$6,57 \times 10^{-4}$	$-5,73 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-3}$
292,15	$-5,64 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$-4,33 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^{-4}$	$-5,64 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-3}$
293,15	$-5,58 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$-4,28 \times 10^{-2}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$-5,56 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-3}$
294,15	$-5,52 \times 10^{-2}$	$9,75 \times 10^{-4}$	$-4,24 \times 10^{-2}$	$6,06 \times 10^{-4}$	$-5,44 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-3}$
295,15	$-5,45 \times 10^{-2}$	$9,45 \times 10^{-4}$	$-4,20 \times 10^{-2}$	$5,92 \times 10^{-4}$	$-5,34 \times 10^{-2}$	$9,56 \times 10^{-4}$
296,15	$-5,39 \times 10^{-2}$	$9,16 \times 10^{-4}$	$-4,16 \times 10^{-2}$	$5,79 \times 10^{-4}$	$-5,26 \times 10^{-2}$	$9,10 \times 10^{-4}$
297,15	$-5,33 \times 10^{-2}$	$8,88 \times 10^{-4}$	$-4,12 \times 10^{-2}$	$5,66 \times 10^{-4}$	$-5,19 \times 10^{-2}$	$8,74 \times 10^{-4}$
298,15	$-5,27 \times 10^{-2}$	$8,62 \times 10^{-4}$	$-4,09 \times 10^{-2}$	$5,52 \times 10^{-4}$	$-5,15 \times 10^{-2}$	$8,52 \times 10^{-4}$
299,15	$-5,21 \times 10^{-2}$	$8,36 \times 10^{-4}$	$-4,05 \times 10^{-2}$	$5,39 \times 10^{-4}$	$-5,10 \times 10^{-2}$	$8,28 \times 10^{-4}$
300,15	$-5,15 \times 10^{-2}$	$8,12 \times 10^{-4}$	$-4,01 \times 10^{-2}$	$5,27 \times 10^{-4}$	$-5,05 \times 10^{-2}$	$8,04 \times 10^{-4}$
301,15	$-5,09 \times 10^{-2}$	$7,88 \times 10^{-4}$	$-3,98 \times 10^{-2}$	$5,16 \times 10^{-4}$	$-5,01 \times 10^{-2}$	$7,82 \times 10^{-4}$
302,15	$-5,04 \times 10^{-2}$	$7,66 \times 10^{-4}$	$-3,94 \times 10^{-2}$	$5,05 \times 10^{-4}$	$-4,96 \times 10^{-2}$	$7,62 \times 10^{-4}$
303,15	$-4,98 \times 10^{-2}$	$7,44 \times 10^{-4}$	$-3,91 \times 10^{-2}$	$4,94 \times 10^{-4}$	$-4,92 \times 10^{-2}$	$7,42 \times 10^{-4}$

Table C.5 Valeurs de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  pour différentes  $T_\infty$  pour l'eau, le cyclohexane et l'octane.

Eau			Cyclohexane			Octane		
T(°C)	Psat (Pa)	Réf.	T(°C)	Psat (Pa)	Réf.	T(°C)	Psat (Pa)	Réf.
0	$6,11 \times 10^2$	[167]	5,25	$4,93 \times 10^3$	[108]	0	$3,60 \times 10^2$	[52]
1	$6,57 \times 10^2$	[167]	5,26	$4,95 \times 10^3$	[108]	0	$3,87 \times 10^2$	[52]
2	$7,06 \times 10^2$	[167]	6,56	$5,33 \times 10^3$	[108]	0	$4,33 \times 10^2$	[127]
3	$7,58 \times 10^2$	[167]	7,27	$5,49 \times 10^3$	[108]	0	$5,33 \times 10^2$	[127]
4	$8,14 \times 10^2$	[167]	7,46	$5,54 \times 10^3$	[108]	0	$3,93 \times 10^2$	[127]
5	$8,73 \times 10^2$	[167]	7,62	$5,47 \times 10^3$	[108]	1,2	$4,20 \times 10^2$	[226]
6	$9,35 \times 10^2$	[167]	8,188	$5,78 \times 10^3$	[78]	3,7	$4,87 \times 10^2$	[127]
7	$1,00 \times 10^3$	[167]	8,23	$5,78 \times 10^3$	[108]	4,4	$5,27 \times 10^2$	[226]
8	$1,07 \times 10^3$	[167]	8,59	$5,88 \times 10^3$	[108]	5,26	$5,32 \times 10^2$	[47]
9	$1,15 \times 10^3$	[167]	9,08	$6,06 \times 10^3$	[108]	8,2	$6,53 \times 10^2$	[226]
10	$1,23 \times 10^3$	[167]	9,698	$6,24 \times 10^3$	[78]	9,25	$7,13 \times 10^2$	[226]
11	$1,31 \times 10^3$	[167]	11,06	$6,68 \times 10^3$	[108]	9,55	$7,33 \times 10^2$	[226]
12	$1,40 \times 10^3$	[167]	11,13	$6,70 \times 10^3$	[108]	11,2	$8,20 \times 10^2$	[226]
13	$1,50 \times 10^3$	[167]	11,25	$6,74 \times 10^3$	[108]	12,55	$8,87 \times 10^2$	[226]
14	$1,60 \times 10^3$	[167]	11,356	$6,79 \times 10^3$	[78]	14,35	$9,93 \times 10^2$	[226]
15	$1,71 \times 10^3$	[167]	11,52	$6,84 \times 10^3$	[108]	14,4	$1,00 \times 10^3$	[167]
16	$1,82 \times 10^3$	[167]	12,17	$7,07 \times 10^3$	[108]	16,41	$1,05 \times 10^3$	[47]
17	$1,94 \times 10^3$	[167]	12,88	$7,32 \times 10^3$	[108]	17,05	$1,15 \times 10^3$	[226]
18	$2,06 \times 10^3$	[167]	14	$7,73 \times 10^3$	[108]	18,1	$1,25 \times 10^3$	[64]
19	$2,20 \times 10^3$	[167]	14,39	$7,88 \times 10^3$	[108]	19,7	$1,37 \times 10^3$	[226]
20	$2,34 \times 10^3$	[167]	14,59	$7,98 \times 10^3$	[108]	20,05	$1,47 \times 10^3$	[227]
21	$2,49 \times 10^3$	[167]	14,97	$8,12 \times 10^3$	[108]	20,4	$1,47 \times 10^3$	[227]
22	$2,64 \times 10^3$	[167]	15,07	$8,15 \times 10^3$	[108]	20,7	$1,45 \times 10^3$	[64]
23	$2,81 \times 10^3$	[167]	15,215	$8,23 \times 10^3$	[78]	20,9	$1,47 \times 10^3$	[227]
24	$2,99 \times 10^3$	[167]	17,163	$9,04 \times 10^3$	[78]	23,15	$1,65 \times 10^3$	[226]
25	$3,17 \times 10^3$	[167]	17,21	$9,04 \times 10^3$	[108]	23,96	$1,57 \times 10^3$	[47]
26	$3,36 \times 10^3$	[167]	18,18	$9,48 \times 10^3$	[108]	24,6	$1,82 \times 10^3$	[64]
27	$3,57 \times 10^3$	[167]	18,75	$9,74 \times 10^3$	[108]	25	$1,86 \times 10^3$	[167]
28	$3,78 \times 10^3$	[167]	19,3	$1,00 \times 10^4$	[167]	25	$1,86 \times 10^3$	[14]
29	$4,01 \times 10^3$	[167]	19,878	$1,03 \times 10^4$	[78]	25	$1,85 \times 10^3$	[52]
30	$4,25 \times 10^3$	[167]	20,11	$1,04 \times 10^4$	[108]	25	$1,84 \times 10^3$	[52]
			20,21	$1,04 \times 10^4$	[108]	25	$1,87 \times 10^3$	[215]
			20,36	$1,05 \times 10^4$	[108]	25	$1,87 \times 10^3$	[215]
			21,53	$1,11 \times 10^4$	[108]	25	$1,86 \times 10^3$	[215]
			21,64	$1,11 \times 10^4$	[108]	25,65	$2,00 \times 10^3$	[227]
			22,608	$1,17 \times 10^4$	[78]	25,7	$2,00 \times 10^3$	[227]
			23,363	$1,21 \times 10^4$	[78]	26,35	$2,00 \times 10^3$	[227]
			24,5	$1,27 \times 10^4$	[108]	26,75	$2,04 \times 10^3$	[226]
			24,99	$1,30 \times 10^4$	[108]	27,4	$2,13 \times 10^3$	[64]
			25	$1,30 \times 10^4$	[167]	29,6	$2,41 \times 10^3$	[64]
			25	$1,30 \times 10^4$	[14]	29,65	$2,41 \times 10^3$	[226]
			25	$1,30 \times 10^4$	[14]	30	$2,47 \times 10^3$	[215]
			25	$1,30 \times 10^4$	[14]	30	$2,46 \times 10^3$	[215]
			25	$1,30 \times 10^4$	[56]			
			25	$1,30 \times 10^4$	[56]			
			25	$1,30 \times 10^4$	[56]			
			25	$1,30 \times 10^4$	[56]			
			25	$1,30 \times 10^4$	[56]			
			25	$1,30 \times 10^4$	[118]			
			25	$1,30 \times 10^4$	[214]			
			26,48	$1,39 \times 10^4$	[108]			
			27,42	$1,45 \times 10^4$	[108]			
			28,08	$1,49 \times 10^4$	[108]			
			28,346	$1,51 \times 10^4$	[78]			
			28,49	$1,52 \times 10^4$	[108]			
			28,97	$1,55 \times 10^4$	[108]			
			30	$1,62 \times 10^4$	[43]			
			30	$1,62 \times 10^4$	[43]			

Table C.6 Pressions de vapeurs saturantes en fonction de la température pour l'eau, le cyclohexane et l'octane.

# Bibliographie

- [1] M. Abramowitz and I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. 1972.
- [2] B. Abramzon and W. Sirignano. Droplet vaporization model for spray combustion calculations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 32(9) :1605–1618, Sept. 1989.
- [3] N. K. Adam. Detergent Action and its Relation to Wetting and Emulsification. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 53(4) :121–129, Apr. 1937.
- [4] E. L. Andreas. Time constants for the evolution of sea spray droplets. *Tellus B*, 42(5) :481–497, Nov. 1990.
- [5] E. L. Andreas. The Temperature of Evaporating Sea Spray Droplets. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52(7) :852–862, Apr. 1995.
- [6] M. Anyfantakis, Z. Geng, M. Morel, S. Rudiuk, and D. Baigl. Modulation of the coffee-ring effect in particle/surfactant mixtures : the importance of particle–interface interactions. *Langmuir*, 31(14) :4113–4120, 2015. Publisher : ACS Publications.
- [7] R. Assmann. Das Aspirations-Psychrometer, ein neuer Apparat zur Ermittlung der wahren Temperatur und Feuchtigkeit der Luft. Teil I. *Das Wetter*, 4 :265–286, 1887.
- [8] R. Assmann. Eine neue Methode zur Ermittlung der wahren Lufttemperatur. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 46 :505–515, 1887.
- [9] R. Assmann. Das Aspirations-Psychrometer, ein neuer Apparat zur Ermittlung der wahren Temperatur und Feuchtigkeit der Luft. Teil II. *Das Wetter*, 5 :1–16, 1888.
- [10] E. August. Ueber die Verdunstungskälte und deren Anwendung auf Hygrometrie. *Annalen der Physik*, 81(9) :69–88, 1825.
- [11] G. K. Batchelor. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2000.
- [12] J. L. Bauer, M. J. Kurian, J. Stauffer, and E. M. Furst. Suppressing the Rayleigh-Plateau Instability in Field-Directed Colloidal Assembly. *Langmuir*, 32(26) :6618–6623, July 2016. Publisher : American Chemical Society.
- [13] K. V. Beard and H. R. Pruppacher. A Wind Tunnel Investigation of the Rate of Evaporation of Small Water Drops Falling at Terminal Velocity in Air. *Journal of Atmospheric Sciences*, 28(8) :1455 – 1464, 1971. Publisher : American Meteorological Society.
- [14] T. N. Bell, E. L. Cussler, K. R. Harris, C. N. Pepela, and P. J. Dunlop. An apparatus for degassing liquids by vacuum sublimation. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(13) :4693–4695, Dec. 1968.
- [15] G. Belli. *Corso Elementare Di Fisica Sperimentale*, volume II. 1830.
- [16] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, and D. P. DeWitt. *Introduction to heat transfer*. John Wiley & Sons, 2011.

- [17] G. Berteloot, A. Hoang, A. Daerr, H. Kavehpour, F. Lequeux, and L. Limat. Evaporation of a sessile droplet : Inside the coffee stain. *Journal of Colloid and Interface Science*, 370 :155–161, 2012.
- [18] R. Bhardwaj, X. Fang, P. Somasundaran, and D. Attinger. Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets : Role of DLVO Interactions and Proposition of a Phase Diagram. *Langmuir*, 26(11) :7833–7842, June 2010.
- [19] P.-B. Bintein. *Dynamiques de gouttes funambules : applications à la fabrication de laine de verre*. phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Jan. 2015.
- [20] P.-B. Bintein, H. Bense, C. Clanet, and D. Quéré. Self-propelling droplets on fibres subject to a crosswind. *Nature Physics*, 15(10) :1027–1032, Oct. 2019.
- [21] K. Birdi and D. Vu. Wettability and the evaporation rates of fluids from solid surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7(6) :485–493, Jan. 1993.
- [22] K. S. Birdi, D. T. Vu, and A. Winter. A study of the evaporation rates of small water drops placed on a solid surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(9) :3702–3703, May 1989.
- [23] H. Blasius. *Grenzschichten in Flüssigkeiten mit kleiner Reibung*. Druck von BG Teubner, 1907.
- [24] L. Boltzmann. Derivation of Stefan’s law, concerning the dependence of thermal radiation on temperature from the electromagnetic theory of light= Ableitung des Stefan’schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie. *Annalen der Physik*, 258 :291–294, 1884.
- [25] G. Bossis and J. F. Brady. The rheology of Brownian suspensions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(3) :1866–1874, 1989.
- [26] F. Boulogne, M.-A. Fardin, S. Lerouge, F. Giorgiutti-Dauphiné, and L. Pauchard. Suppression of the Rayleigh-Plateau instability on a vertical fibre coated with wormlike micelle solutions. *Soft Matter*, 9(32) :7787–7796, 2013.
- [27] F. Boulogne, F. Ingremeau, L. Limat, and H. A. Stone. Tuning the receding contact angle on hydrogels by addition of particles. *Langmuir*, 32(22) :5573–5579, 2016.
- [28] F. Boulogne, F. Ingremeau, and H. A. Stone. Coffee-stain growth dynamics on dry and wet surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29(7) :074001, 2017.
- [29] F. Boulogne, L. Pauchard, and F. Giorgiutti-Dauphiné. Annular cracks in thin films of nanoparticle suspensions drying on a fiber. *EPL (Europhysics Letters)*, 102(3) :39002, May 2013.
- [30] F. Boulogne, A. Sauret, B. Soh, E. Dressaire, and H. A. Stone. Mechanical Tuning of the Evaporation Rate of Liquid on Crossed Fibers. *Langmuir*, 31(10) :3094–3100, Mar. 2015.
- [31] C. Bourges-Monnier and M. E. R. Shanahan. Influence of Evaporation on Contact Angle. *Langmuir*, 11(7) :2820–2829, July 1995.
- [32] S. Bower and J. Saylor. A study of the Sherwood–Rayleigh relation for water undergoing natural convection-driven evaporation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(13-14) :3055–3063, June 2009.
- [33] K. A. Brakke. The surface evolver. *Experimental mathematics*, 1(2) :141–165, 1992. Publisher : Taylor & Francis.
- [34] M. Q. Brewster. *Thermal radiative transfer and properties*. John Wiley & Sons, 1992.
- [35] F. Brochard. Spreading of liquid drops on thin cylinders : The “manchon/droplet” transition. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8) :4664–4672, Apr. 1986.

- 
- [36] K. Brookfield, H. D. N. Fitzpatrick, J. F. Jackson, J. B. Matthews, and Moelwyn-Hughes. The escape of molecules from a plane surface into a still atmosphere. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 190(1020) :59–67, June 1947.
- [37] H. Brown and F. Escombe. VIII. Static diffusion of gases and liquids in relation to the assimilation of carbon and translocation in plants. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*, 193(185-193) :223–291, Jan. 1900.
- [38] P. Brunet. Particle deposition after droplet evaporation on ultra-hydrophobic micro-textured surfaces. *Soft Matter*, 8(44) :11294–11301, Oct. 2012.
- [39] D. Brutin. *Droplet Wetting and Evaporation : From Pure to Complex Fluids*. Elsevier Science, 2015.
- [40] D. Brutin, B. Sobac, F. Rigollet, and C. Le Niliot. Infrared visualization of thermal motion inside a sessile drop deposited onto a heated surface. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 35(3) :521–530, Apr. 2011.
- [41] D. Camuffo. *Microclimate for Cultural Heritage. Conservation, Restoration, and Maintenance of Indoor and Outdoor Monuments*. Elsevier Science, 2 edition, 2014.
- [42] F. Carle, B. Sobac, and D. Brutin. Experimental evidence of the atmospheric convective transport contribution to sessile droplet evaporation. *Applied Physics Letters*, 102(6) :061603, Feb. 2013.
- [43] F. J. Carmona, J. A. González, I. García de la Fuente, J. C. Cobos, V. R. Bhethanabotla, and S. W. Campbell. Thermodynamic Properties of  $n$ -Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. XI. Total Vapor Pressure Measurements for  $n$ -Hexane, Cyclohexane or  $n$ -Heptane + 2-Ethoxyethanol at 303.15 and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(4) :699–703, July 2000.
- [44] W. H. Carrier. Rational psychometric formulae. *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.*, 33 :1005, 1911.
- [45] B. Carroll. The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and Laplace excess pressure in drop-on-fiber systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(3) :488–495, Dec. 1976.
- [46] B. J. Carroll. Equilibrium conformations of liquid drops on thin cylinders under forces of capillarity. A theory for the roll-up process. *Langmuir*, 2(2) :248–250, Mar. 1986.
- [47] G. F. Carruth and R. Kobayashi. Vapor pressure of normal paraffins ethane through  $n$ -decane from their triple points to about 10 mm mercury. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 18(2) :115–126, Apr. 1973.
- [48] A.-M. Cazabat and G. Guéna. Evaporation of macroscopic sessile droplets. *Soft Matter*, 6(12) :2591, 2010.
- [49] C. Chauveau, M. Birouk, F. Halter, and I. Gökalp. An analysis of the droplet support fiber effect on the evaporation process. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 128 :885–891, Jan. 2019.
- [50] L. Chen and J. R. G. Evans. Drying of colloidal droplets on superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(1) :283–287, Nov. 2010.
- [51] T.-H. Chou, S.-J. Hong, Y.-E. Liang, H.-K. Tsao, and Y.-J. Sheng. Equilibrium Phase Diagram of Drop-on-Fiber : Coexistent States and Gravity Effect. *Langmuir*, 27(7) :3685–3692, Apr. 2011.

- [52] M. W. Cook. Vapor Pressure Apparatus. *Review of Scientific Instruments*, 29(5) :399–400, May 1958.
- [53] J. R. Cooke. Some theoretical considerations in stomatal diffusion : A field theory approach. *Acta Biotheoretica*, 17(3) :95–124, 1967.
- [54] M. Corpart, J. Dervaux, C. Poulard, F. Restagno, and F. Boulogne. Evaporation of liquid coating a fiber. *EPL*, 2022.
- [55] A. Crivoi, X. Zhong, and F. Duan. Crossover from the coffee-ring effect to the uniform deposit caused by irreversible cluster-cluster aggregation. *Physical Review E*, 92(3) :032302, Sept. 2015.
- [56] A. J. B. Cruickshank and A. J. B. Cutler. Vapor pressure of cyclohexane, 25 to 75.degree. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 12(3) :326–329, July 1967.
- [57] L. Cui, J. Zhang, X. Zhang, Y. Li, Z. Wang, H. Gao, T. Wang, S. Zhu, H. Yu, and B. Yang. Avoiding coffee ring structure based on hydrophobic silicon pillar arrays during single-drop evaporation. *Soft Matter*, 8(40) :10448–10456, Sept. 2012.
- [58] S. David, K. Sefiane, and L. Tadrist. Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1) :108–114, Apr. 2007.
- [59] P. A. Davidson, Y. Kaneda, K. Moffatt, and K. R. Sreenivasan. *A Voyage Through Turbulence*. Cambridge University Press, 2011.
- [60] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, and others. *Capillarity and wetting phenomena : drops, bubbles, pearls, waves*, volume 315. Springer, 2004.
- [61] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389(6653) :827–829, 1997.
- [62] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, 62(1) :756–765, July 2000. Publisher : American Physical Society.
- [63] S. Dehaeck, A. Rednikov, and P. Colinet. Vapor-Based Interferometric Measurement of Local Evaporation Rate and Interfacial Temperature of Evaporating Droplets. *Langmuir*, 30(8) :2002–2008, Mar. 2014.
- [64] A. Dejoz, V. González-Alfaro, P. J. Miguel, and M. I. Vázquez. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Binary Systems Composed of Octane, Decane, and Dodecane at 20 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(1) :93–96, Jan. 1996.
- [65] B. Derjaguin. On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. *Acta Physicochim. URSS*, 20 :349–352, 1943.
- [66] J.-M. DI MEGLIO. Mise en évidence d’un film mouillant sur des fibres textiles. *Mise en évidence d’un film mouillant sur des fibres textiles*, 303(6) :437–439, 1986.
- [67] J.-M. di Meglio. Contact angle hysteresis and interacting surface defects. *EPL*, 17(7) :607, 1992.
- [68] M. Dicuango, S. Dash, J. A. Weibel, and S. V. Garimella. Effect of superhydrophobic surface morphology on evaporative deposition patterns. *Applied Physics Letters*, 104(20) :201604, May 2014.
- [69] B. Dollet and F. Boulogne. Natural convection above circular disks of evaporating liquids. *Physical Review Fluids*, 2(5) :053501, May 2017.

- [70] C. G. Downing. The evaporation of drops of pure liquids at elevated temperatures : Rates of evaporation and wet-bulb temperatures. *AIChE Journal*, 12(4) :760–766, 1966.
- [71] G. J. Dunn, S. K. Wilson, B. R. Duffy, S. David, and K. Sefiane. A mathematical model for the evaporation of a thin sessile liquid droplet : Comparison between experiment and theory. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 323(1) :50–55, June 2008.
- [72] G. J. Dunn, S. K. Wilson, B. R. Duffy, S. David, and K. Sefiane. The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation. *Journal of Fluid Mechanics*, 623 :329–351, Mar. 2009.
- [73] C. Duprat. *Instabilities of a liquid film flowing down a vertical fibre*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Oct. 2009.
- [74] C. Duprat, S. Protière, A. Y. Beebe, and H. A. Stone. Wetting of flexible fibre arrays. *Nature*, 482(7386) :510–513, Feb. 2012.
- [75] H. Y. Erbil. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops : A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170(1-2) :67–86, Jan. 2012.
- [76] H. Y. Erbil, G. McHale, and M. I. Newton. Drop Evaporation on Solid Surfaces : Constant Contact Angle Mode. *Langmuir*, 18(7) :2636–2641, Apr. 2002.
- [77] J. P. Espy. On the dew-point hygrometer in connexion with the web bulb thermometer. *Journal of the Franklin Institute*, 17(2) :81–85, 1834.
- [78] M. Ewing and J. Sanchez Ochoa. The vapour pressure of cyclohexane over the whole fluid range determined using comparative ebulliometry. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(9) :1157–1167, Sept. 2000.
- [79] G. Fabien, M. Antoni, and K. Sefiane. Use of IR Thermography To Investigate Heated Droplet Evaporation and Contact Line Dynamics. *Langmuir*, 27(11) :6744–6752, June 2011.
- [80] V. M. Falkner and S. W. Skan. LXXXV. Solutions of the boundary-layer equations. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 12(80) :865–896, 1931. Publisher : Taylor & Francis.
- [81] A. Ferguson. XXXVIII. Photographic measurements of Pendent Drops. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 23(135) :417–430, 1912. Publisher : Taylor & Francis.
- [82] W. Ferrel. Annual report of the chief signal officer of the army to the secretary of war for the year 1886. pages 233–259. Government Printing Office, 1886. Section : Appendix 24 : Report of Professor William Ferrel, assistant, on psychrometric tables for use in the signal service.
- [83] R. G. Fleagle and J. A. Businger. *An Introduction to Atmospheric Physics*. Academic Press, Jan. 1981. Google-Books-ID : qgWHwX0IpdAC.
- [84] J. Freed-Brown. Evaporative deposition in receding drops. *Soft Matter*, 10(47) :9506–9510, 2014. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [85] N. Frössling. Über die verdunstung fallender tropfen. *Gerlands Beitr. Geophys.*, 52 :170–216, 1938.
- [86] N. A. Fuchs. *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*. Pergamon Press, London, 1959.
- [87] E. N. Fuller, K. Ensley, and J. C. Giddings. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(11) :3679–3685, Nov. 1969.

- [88] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58(5) :18–27, May 1966.
- [89] C. Funk, B. Winzer, and W. Peukert. Correlation between shape, evaporation mode and mobility of small water droplets on nanorough fibres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 417 :171–179, Mar. 2014.
- [90] H. Gelderblom, A. G. Marin, H. Nair, A. van Houselt, L. Lefferts, J. H. Snoeijer, and D. Lohse. How water droplets evaporate on a superhydrophobic substrate. *Phys. Rev. E*, 83(2) :026306, Feb. 2011. Publisher : American Physical Society.
- [91] O. A. George, J. Xiao, C. S. Rodrigo, R. Mercadé-Prieto, J. Sempere, and X. D. Chen. Detailed numerical analysis of evaporation of a micrometer water droplet suspended on a glass filament. *Chemical Engineering Science*, 165 :33–47, June 2017.
- [92] N. Ghata and B. D. Shaw. Computational modeling of the effects of support fibers on evaporation of fiber-supported droplets in reduced gravity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 77 :22–36, Oct. 2014.
- [93] E. R. Gilliland. Diffusion Coefficients in Gaseous Systems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(6) :681–685, June 1934.
- [94] F. Girard, M. Antoni, and K. Sefiane. On the Effect of Marangoni Flow on Evaporation Rates of Heated Water Drops. *Langmuir*, 24(17) :9207–9210, Sept. 2008.
- [95] L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 81(1) :89, 1977. Publisher : National Institute of Standards and Technology.
- [96] A. Gupta, A. R. Konicek, M. A. King, A. Iqtidar, M. S. Yeganeh, and H. A. Stone. Effect of gravity on the shape of a droplet on a fiber : Nearly axisymmetric profiles with experimental validation. *Phys. Rev. Fluids*, 6(6) :063602, June 2021. Publisher : American Physical Society.
- [97] P. Gurrala, S. Balusamy, S. Banerjee, and K. C. Sahu. Evaporation of pure and binary droplets on curved substrates. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 196 :123212, Nov. 2022.
- [98] E. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP sciences Les Ulis, 2001.
- [99] W. D. Hall and H. R. Pruppacher. The Survival of Ice Particles Falling from Cirrus Clouds in Subsaturated Air. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 33(10) :1995–2006, Oct. 1976.
- [100] Y. Hamamoto, J. R. E. Christy, and K. Sefiane. Order-of-magnitude increase in flow velocity driven by mass conservation during the evaporation of sessile drops. *Phys. Rev. E*, 83(5) :051602, 2011. Publisher : American Physical Society.
- [101] H. Hertz. Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume. *Annalen der Physik*, 253 :177–193, Jan. 1882. ADS Bibcode : 1882AnP...253..177H.
- [102] K. Horigome and D. Suzuki. Drying mechanism of poly (N-isopropylacrylamide) microgel dispersions. *Langmuir*, 28(36) :12962–12970, 2012. Publisher : ACS Publications.
- [103] H. Hu and R. G. Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6) :1334–1344, 2002.
- [104] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir*, 21(9) :3972–3980, Apr. 2005.

- [105] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir*, 21(9) :3963–3971, Apr. 2005.
- [106] H. Hu and R. G. Larson. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(14) :7090–7094, Apr. 2006.
- [107] J. V. Iribarne and W. L. Godson. *Atmospheric thermodynamics*. D. Reidel Publishing Company, 1981.
- [108] G. Jakli, P. Tzias, and W. A. Van Hook. Vapor pressure isotope effects in the benzene (b)–cyclohexane (c) system from 5 to 80° ci the pure liquids b-d 0, b-d 1, ortho-, meta-, and para-b-d 2, b-d 6, c-d 0, and c-d 12. ii. excess free energies and isotope effects on excess free energies in the solutions b-h 6/b-d 6, c-h 12/c-d 12, b-h 6/c-h 12, b-d 6/c-h 12, and b-h 6/c-d 12. *The Journal of Chemical Physics*, 68(7) :3177–3190, 1978.
- [109] J. F. Joanny and P. G. de Gennes. A model for contact angle hysteresis. *Journal of Chemical Physics*, 81(1) :552–562, 1984.
- [110] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson, and others. SciPy : Open source scientific tools for Python, 2001.
- [111] T. Kajiya, W. Kobayashi, T. Okuzono, and M. Doi. Controlling the drying and film formation processes of polymer solution droplets with addition of small amount of surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(47) :15460–15466, 2009.
- [112] W. G. Kannuluik and E. H. Carman. The Temperature Dependence of the Thermal Conductivity of Air. *Australian Journal of Chemistry*, 4(3) :305–314, 1951.
- [113] P. Kelly-Zion, C. Pursell, S. Vaidya, and J. Batra. Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 381(1-3) :31–36, May 2011.
- [114] H. Kim, F. Boulogne, E. Um, I. Jacobi, E. Button, and H. A. Stone. Controlled uniform coating from the interplay of Marangoni flows and surface-adsorbed macromolecules. *Physical Review Letters*, 116(12) :124501, 2016.
- [115] D. D. Kimpton and F. T. Wall. Determination of Diffusion Coefficients from Rates of Evaporation. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(6) :715–717, June 1952.
- [116] G. D. Kinzer and R. Gunn. The evaporation, temperature and thermal relaxation-time of freely falling waterdrops. *Journal of Meteorology*, 8(2) :71–83, Apr. 1951.
- [117] M. Knudsen. *The kinetic theory of gases ; some modern aspects*. Methuen’s monographs on physical subjects. Methuen ; Wiley, London, New York, [3d ed.] edition, 1950. OCLC : 1806782.
- [118] A. Ksiazczak and J. J. Kosinski. Vapor pressure of solutions of polar aromatic compounds in cyclohexane at 298.15 and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36(4) :351–354, Oct. 1991.
- [119] N. Kämpfer. *Monitoring atmospheric water vapour : ground-based remote sensing and in-situ methods*, volume 10. Springer, 2012.
- [120] L. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica USSR*, 17 :42–54, 1942.
- [121] I. Langmuir. The evaporation of small spheres. *Physical review*, 12(5) :368, 1918. Publisher : APS.
- [122] G. O. Langstroth, C. H. H. Diehl, and E. J. Winhold. The evaporation of droplets in still air. *Canadian Journal of Research*, 28a(6) :580–595, Nov. 1950.

- [123] R. G. Larson. Transport and deposition patterns in drying sessile droplets. *AIChE Journal*, 60(5) :1538–1571, 2014.
- [124] N. N. Lebedev. *Special functions and their applications*. Courier Corporation, 1965.
- [125] C.-Y. Lee and G.-B. Lee. Humidity Sensors : A Review. *Sensor Letters*, 3(1-2) :1–15, 2005.
- [126] C. Y. Lee and C. R. Wilke. Measurements of Vapor Diffusion Coefficient. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(11) :2381–2387, Nov. 1954.
- [127] E. G. Linder. Vapor Pressures of Some Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 35(2) :531–535, Feb. 1931.
- [128] R. J. List. *Smithsonian meteorological tables*. Smithsonian Institution Press, 1968.
- [129] M. C. Lopes, E. Bonaccorso, T. Gambaryan-Roisman, and P. Stephan. Influence of the substrate thermal properties on sessile droplet evaporation : Effect of transient heat transport. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 432 :64–70, Sept. 2013.
- [130] E. Lorenceau, C. Clanet, and D. Quéré. Capturing drops with a thin fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(1) :192–197, Nov. 2004.
- [131] D. Mampallil and H. B. Eral. A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Advances in Colloid and Interface Science*, 252 :38 – 54, 2018.
- [132] D. K. Mandal and S. Bakshi. Internal circulation in a single droplet evaporating in a closed chamber. *International Journal of Multiphase Flow*, 42 :42–51, June 2012.
- [133] R. F. Mangel and E. Baer. The evaporation of water drops from a “Teflon” surface. *Chemical Engineering Science*, 17(9) :705–706, Sept. 1962.
- [134] A. G. Marin, H. Gelderblom, D. Lohse, and J. H. Snoeijer. Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains. *Phys. Rev. Lett.*, 107(8) :085502, Aug. 2011. Publisher : American Physical Society.
- [135] A. G. Marin, H. Gelderblom, D. Lohse, and J. H. Snoeijer. Rush-hour in evaporating coffee drops. *Physics of Fluids*, 23(9) :091111, 2011.
- [136] Á. G. Marín, H. Gelderblom, A. Susarrey-Arce, A. van Houselt, L. Lefferts, J. G. Gardniers, D. Lohse, and J. H. Snoeijer. Building microscopic soccer balls with evaporating colloidal fakir drops. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(41) :16455–16458, Oct. 2012.
- [137] T. R. Marrero and E. A. Mason. Gaseous Diffusion Coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(1) :3–118, Jan. 1972.
- [138] J. Maxwell. Diffusion, collected scientific papers. *Encyclopedia Britannica, Cambridge*, 1877.
- [139] G. McHale, N. Káb, M. Newton, and S. Rowan. Wetting of a High-Energy Fiber Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(2) :453–461, Feb. 1997.
- [140] G. McHale and M. Newton. Global geometry and the equilibrium shapes of liquid drops on fibers. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3) :79–86, July 2002.
- [141] G. Mchale, M. I. Newton, and B. J. Carroll. The Shape and Stability of Small Liquid Drops on Fibers. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(1) :47–54, Jan. 2001.
- [142] G. McHale, S. Rowan, M. Newton, and N. Kab. Estimation of contact angles on fibers. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13 :1457–1469, 1999.

- [143] G. McHale, S. M. Rowan, M. I. Newton, and M. K. Banerjee. Evaporation and the Wetting of a Low-Energy Solid Surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(11) :1964–1967, Mar. 1998.
- [144] C. Monteux and F. Lequeux. Packing and sorting colloids at the contact line of a drying drop. *Langmuir*, 27 :2917–2922, 2011.
- [145] H. W. Morse. On Evaporation from the Surface of a Solid Sphere. Preliminary Note. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 45(14) :363, 1910.
- [146] R. R. Netz. Mechanisms of Airborne Infection via Evaporating and Sedimenting Droplets Produced by Speaking. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(33) :7093–7101, Aug. 2020.
- [147] R. R. Netz and W. A. Eaton. Physics of virus transmission by speaking droplets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(41) :25209–25211, Oct. 2020.
- [148] T. A. Nguyen, A. V. Nguyen, M. A. Hampton, Z. P. Xu, L. Huang, and V. Rudolph. Theoretical and experimental analysis of droplet evaporation on solid surfaces. *Chemical Engineering Science*, 69(1) :522–529, Feb. 2012.
- [149] T. A. H. Nguyen, S. R. Biggs, and A. V. Nguyen. Analytical Model for Diffusive Evaporation of Sessile Droplets Coupled with Interfacial Cooling Effect. *Langmuir*, 34(23) :6955–6962, June 2018.
- [150] D. Norbäck, E. Lampa, and K. Engvall. Asthma, Allergy and Eczema among Adults in Multifamily Houses in Stockholm (3-HE Study) - Associations with Building Characteristics, Home Environment and Energy Use for Heating. *PLOS ONE*, 9(12) :1–17, Dec. 2014. Publisher : Public Library of Science.
- [151] N. S. Osborne, H. F. Stimson, and D. C. Ginnings. Thermal properties of saturated water and steam. *J. Res. Natl. Bur. Stand., A ; ( )*, 23, Jan. 1939.
- [152] A. A. Pahlavan, L. Yang, C. Bain, and H. Stone. Evaporation of Binary-Mixture Liquid Droplets : The Formation of Picoliter Pancakelike Shapes. *Phys. Rev. Lett.*, 127(2) :024501, July 2021. Publisher : American Physical Society.
- [153] A. Paul, G. Khurana, and P. Dhar. Substrate concavity influenced evaporation mechanisms of sessile droplets. *Physics of Fluids*, 33(8) :082003, 2021.
- [154] A. J. Petsi and V. N. Burganos. Stokes flow inside an evaporating liquid line for any contact angle. *Physical Review E*, 78(3) :036324, Sept. 2008.
- [155] A. J. Petsi and V. N. Burganos. Temperature distribution inside an evaporating two-dimensional droplet lying on curved or flat substrates. *Physical Review E*, 84(1) :011201, July 2011.
- [156] N. T. Pham, G. McHale, M. I. Newton, B. J. Carroll, and S. M. Rowan. Investigation of Deposition of Monodisperse Particles onto Fibers. *Langmuir*, 18(12) :4979–4983, June 2002. Publisher : American Chemical Society.
- [157] R. G. Picknett and R. Bexon. The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *Journal of Colloid and Interface Science*, 61(2) :336 – 350, 1977.
- [158] J. A. F. Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, volume 2. Gauthier-Villars, 1873.
- [159] Y. O. Popov. Evaporative deposition patterns : Spatial dimensions of the deposit. *Phys. Rev. E*, 71(3) :036313, Mar. 2005.
- [160] L. Prandtl. Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung. *Verhandl. III, Internat. Math.-Kong., Heidelberg*, pages 484–491, 1904.

- [161] H. Princen. Capillary phenomena in assemblies of parallel cylinders. *Journal of Colloid and Interface Science*, 34(2) :171–184, Oct. 1970.
- [162] S. Protiere, C. Duprat, and H. A. Stone. Wetting on two parallel fibers : drop to column transitions. *Soft Matter*, 9(1) :271–276, 2013.
- [163] H. R. Pruppacher and K. V. Beard. A wind tunnel investigation of the internal circulation and shape of water drops falling at terminal velocity in air. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96(408) :247–256, Apr. 1970.
- [164] H. R. Pruppacher and R. Rasmussen. A Wind Tunnel Investigation of the Rate of Evaporation of Large Water Drops Falling at Terminal Velocity in Air. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 36(7) :1255–1260, July 1979.
- [165] D. Quéré. FLUID COATING ON A FIBER. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 31(1) :347–384, Jan. 1999.
- [166] S. Radhakrishnan, N. Srivathsan, T. Anand, and S. Bakshi. Influence of the suspender in evaporating pendant droplets. *International Journal of Thermal Sciences*, 140 :368–376, June 2019.
- [167] D. Rankin. Handbook of chemistry and physics, 2009.
- [168] W. E. Ranz and W. Marshall. Evaporation from drops : Part I. *Chemical Engineering Progress*, 48(3) :141–146, 1952.
- [169] W. E. Ranz and W. Marshall. Evaporation from drops : Part II. *Chemical Engineering Progress*, 48(4) :173–181, 1952.
- [170] Y. L. Rastorguev and V. Z. Geller. A modification of the measuring cell for the investigation of the thermal conductivity of liquids and gases by the hot-wire method. *Journal of engineering physics*, 13(1) :9–14, July 1967.
- [171] L. Rayleigh. On the instability of jets. *Proceedings of the London mathematical society*, 1(1) :4–13, 1878. Publisher : Wiley Online Library.
- [172] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling. *The properties of gases and liquids*. McGraw Hill Book Co., New York, NY, 1987.
- [173] E. Rio and F. Boulogne. Withdrawing a solid of a bath : how much liquid is coated? *Advances in Colloid and Interface Science*, 247 :100–114, 2017.
- [174] W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, and H. A. Stone. Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops. *Physical Review Letters*, 99(23) :234502, Dec. 2007.
- [175] Z. M. Rittersma. Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques. *Sensors and Actuators A : Physical*, 96(2) :196–210, 2002.
- [176] E. Robens, C. H. Massen, and J. J. Hardon. Studies on historical gravimetric hygrometers. *Thermochimica Acta*, 235(1) :125–133, 1994.
- [177] M. P. Rouault, P. G. Mestayer, and R. Schiestel. A model of evaporating spray droplet dispersion. *Journal of Geophysical Research*, 96(C4) :7181, 1991.
- [178] A. F. Routh. Drying of thin colloidal films. *Reports on Progress in Physics*, 76(4) :046603, Apr. 2013.
- [179] S. M. Rowan, G. McHale, M. I. Newton, and M. Toorneman. Evaporation of Microdroplets of Three Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(8) :1265–1267, Feb. 1997.
- [180] S. M. Rowan, M. I. Newton, and G. McHale. Evaporation of Microdroplets and the Wetting of Solid Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(35) :13268–13271, Aug. 1995.

- [181] A. Sauret, A. D. Bick, C. Duprat, and H. A. Stone. Wetting of crossed fibers : Multiple steady states and symmetry breaking. *EPL (Europhysics Letters)*, 105(5) :56006, Mar. 2014.
- [182] A. Sauret, F. Boulogne, D. Cébron, E. Dressaire, and H. A. Stone. Wetting morphologies on an array of fibers of different radii. *Soft Matter*, 11(20) :4034–4040, 2015.
- [183] A. Sauret, F. Boulogne, B. Soh, E. Dressaire, and H. A. Stone. Wetting morphologies on randomly oriented fibers. *The European Physical Journal E*, 38(6) :62, 2015.
- [184] A. Sauret, F. Boulogne, K. Somszor, E. Dressaire, and H. A. Stone. Drop morphologies on flexible fibers : influence of elastocapillary effects. *Soft Matter*, 13(1) :134–140, 2017.
- [185] R. Savino and S. Fico. Transient Marangoni convection in hanging evaporating drops. *Physics of Fluids*, 16(10) :3738–3754, Oct. 2004.
- [186] K. Sefiane and R. Bennacer. An expression for droplet evaporation incorporating thermal effects. *Journal of Fluid Mechanics*, 667 :260–271, Jan. 2011.
- [187] K. Sefiane, S. K. Wilson, S. David, G. J. Dunn, and B. R. Duffy. On the effect of the atmosphere on the evaporation of sessile droplets of water. *Physics of Fluids*, 21(6) :062101, June 2009.
- [188] S. Semenov, V. M. Starov, R. G. Rubio, H. Agogo, and M. G. Velarde. Evaporation of sessile water droplets : Universal behaviour in presence of contact angle hysteresis. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 391(1) :135–144, Nov. 2011.
- [189] S. Semenov, V. M. Starov, R. G. Rubio, and M. G. Velarde. Instantaneous distribution of fluxes in the course of evaporation of sessile liquid droplets : Computer simulations. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1) :127–134, Dec. 2010.
- [190] W. Sempels, R. De Dier, H. Mizuno, J. Hofkens, and J. Vermant. Auto-production of biosurfactants reverses the coffee ring effect in a bacterial system. *Nat Commun*, 4 :1757, 2013.
- [191] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafaï, A. Azouni, and D. Bonn. Evaporating droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 549(-1) :307, Feb. 2006.
- [192] M. E. R. Shanahan and C. Bourgès. Effects of evaporation on contact angles on polymer surfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 14(3) :201–205, July 1994.
- [193] Y. Shen, Y. Cheng, J. Xu, K. Zhang, and Y. Sui. Theoretical Analysis of a Sessile Evaporating Droplet on a Curved Substrate with an Interfacial Cooling Effect. *Langmuir*, 36(20) :5618–5625, 2020.
- [194] A. T. Shih and C. M. Megaridis. Suspended droplet evaporation modeling in a laminar convective environment. *Combustion and Flame*, 102(3) :256–270, Aug. 1995.
- [195] D. Shringi, H. Dwyer, and B. Shaw. Influences of support fibers on vaporizing fuel droplets. *Computers & Fluids*, 77 :66–75, Apr. 2013.
- [196] I. N. Sneddon. *Fourier transforms*. Courier Corporation, 1995.
- [197] B. Sobac and D. Brutin. Triple-Line Behavior and Wettability Controlled by Nanocoated Substrates : Influence on Sessile Drop Evaporation. *Langmuir*, 27(24) :14999–15007, Dec. 2011.
- [198] B. Sobac, P. Talbot, B. Haut, A. Rednikov, and P. Colinet. A comprehensive analysis of the evaporation of a liquid spherical drop. *Journal of Colloid and Interface Science*, 438 :306–317, Jan. 2015.

- [199] S. Somasundaram, T. N. C. Anand, and S. Bakshi. Evaporation-induced flow around a pendant droplet and its influence on evaporation. *Physics of Fluids*, 27(11) :112105, Nov. 2015.
- [200] D. M. Soolaman and H.-Z. Yu. Water Microdroplets on Molecularly Tailored Surfaces : Correlation between Wetting Hysteresis and Evaporation Mode Switching. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(38) :17967–17973, Sept. 2005.
- [201] D. B. Spalding. Combustion of Liquid Fuels. *Nature*, 165(4187) :160–160, Jan. 1950.
- [202] E. M. Sparrow, G. K. Kratz, and M. J. Schuerger. Evaporation of Water From a Horizontal Surface by Natural Convection. *Journal of Heat Transfer*, 105(3) :469–475, Aug. 1983.
- [203] B. Sreznevsky. *Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshchest*, 14 :420–483, 1882.
- [204] J. Stauber, S. Wilson, B. Duffy, and K. Sefiane. On the lifetimes of evaporating droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 744 :R2, Apr. 2014.
- [205] J. M. Stauber, S. K. Wilson, B. R. Duffy, and K. Sefiane. On the lifetimes of evaporating droplets with related initial and receding contact angles. *Physics of Fluids*, 27(12) :122101, Dec. 2015.
- [206] J. Stefan. Ueber die beziehung zwischen der warmestrahlung und der temperatur, sitzungsberrichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen classe der kaiserlichen. *Akademie der Wissenschaften*, 79 :391–428, 1879.
- [207] J. Stefan. Ueber die Verdampfung aus einem kreisförmig oder elliptisch begrenzten Becken. *Annalen der Physik*, 253(11) :550–560, 1882.
- [208] M. Still, T. Gambaryan-Roisman, and P. Stephan. Experimental Investigation of Interfacial Temperature Evolution during Evaporation of Sessile Droplet. In *Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference*, Kyoto, Japan, 2014. Begellhouse.
- [209] V. D. Ta, A. Dunn, T. J. Wasley, J. Li, R. W. Kay, J. Stringer, P. J. Smith, E. Esenturk, C. Connaughton, and J. D. Shephard. Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition. *Applied Surface Science*, 365 :153–159, Mar. 2016.
- [210] W. J. Taylor and H. L. Johnston. An Improved Hot Wire Cell for Accurate Measurements of Thermal Conductivities of Gases over a Wide Temperature Range Results with Air between 87° and 375°K. *The Journal of Chemical Physics*, 14(4) :219–233, Apr. 1946.
- [211] D. Tian, Y. Song, and L. Jiang. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques. *Chemical Society Reviews*, 42(12) :5184–5209, May 2013.
- [212] P. T. Tsilingiris. Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C. *Energy Conversion and Management*, 49(5) :1098 – 1110, 2008.
- [213] Z. Wang and Y.-P. Zhao. *In Situ* Observation of Thermal Marangoni Convection on the Surface of a Sessile Droplet by Infrared Thermal Imaging. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26(12-17) :2177–2188, Sept. 2012.
- [214] E. R. Washburn and B. H. Handorf. The Vapor Pressure of Binary Solutions of Ethyl Alcohol and Cyclohexane at 25°. *Journal of the American Chemical Society*, 57(3) :441–443, Mar. 1935.
- [215] S. Weiguo, A. X. Qin, P. J. McElroy, and A. G. Williamson. (Vapour + liquid) equilibria of (n-hexane + n-hexadecane), (n-hexane + n-octane), and (n-octane + n-hexadecane). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 22(9) :905–914, Sept. 1990.
- [216] J. Wernecke and R. Wernecke. *Industrial moisture and humidity measurement : a practical guide*. John Wiley & Sons, 2013.

- [217] J. Wisniak. Historical development of the vapor pressure equation from dalton to antoine. *Journal of Phase Equilibria*, 22(6) :622–630, Nov. 2001.
- [218] WMO. Guide to instruments and methods of observation, 2008.
- [219] S. E. Woo and A. E. Hamielec. A Numerical Method of Determining the Rate of Evaporation of Small Water Drops Falling at Terminal Velocity in Air. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 28(8) :1448–1454, Nov. 1971.
- [220] A. M. Worthington. IV. Note on a point in the theory of pendent drops. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 19(116) :46–48, 1885. Publisher : Taylor & Francis.
- [221] X. Xu, J. Luo, and D. Guo. Criterion for Reversal of Thermal Marangoni Flow in Drying Drops. *Langmuir*, 26(3) :1918–1922, Feb. 2010.
- [222] Q. Yan, L. Gao, V. Sharma, Y.-M. Chiang, and C. C. Wong. Particle and Substrate Charge Effects on Colloidal Self-Assembly in a Sessile Drop. *Langmuir*, 24(20) :11518–11522, Oct. 2008.
- [223] J.-R. Yang and S.-C. Wong. On the discrepancies between theoretical and experimental results for microgravity droplet evaporation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(23) :4433–4443, Dec. 2001.
- [224] J.-R. Yang and S.-C. Wong. An experimental and theoretical study of the effects of heat conduction through the support fiber on the evaporation of a droplet in a weakly convective flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(23) :4589–4598, Nov. 2002.
- [225] X. Yang, M. Wu, M. Doi, and X. Man. Evaporation Dynamics of Sessile Droplets : The Intricate Coupling of Capillary, Evaporation, and Marangoni Flow. *Langmuir*, 38(16) :4887–4893, Apr. 2022.
- [226] S. Young. CIV.—Vapour pressures, specific volumes, and critical constants of normal octane. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 77(0) :1145–1151, Jan. 1900.
- [227] S. Young. On the boiling points of the normal paraffins at different pressures. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B : Biological, Geological, and Chemical Science*, 38 :65–92, 1928.
- [228] H.-Z. Yu, D. M. Soolaman, A. W. Rowe, and J. T. Banks. Evaporation of Water Microdroplets on Self-Assembled Monolayers : From Pinning to Shrinking. *ChemPhysChem*, 5(7) :1035–1038, July 2004.
- [229] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, and A. G. Yodh. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature*, 476(7360) :308–311, Aug. 2011.
- [230] R. Zheng. A study of the evaporative deposition process : Pipes and truncated transport dynamics. *The European Physical Journal E*, 29(2) :205–218, June 2009.