



**HAL**  
open science

## Réponse en fréquence de microsondes électrochimiques.

Otavio Martins Teixeira Gil

► **To cite this version:**

Otavio Martins Teixeira Gil. Réponse en fréquence de microsondes électrochimiques.. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1990. Français. NNT : 1990PA066762 . tel-04215148

**HAL Id: tel-04215148**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04215148>**

Submitted on 22 Sep 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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI**

**Spécialité : CHIMIE APPLIQUEE ET GENIE DES PROCEDES  
INDUSTRIELS**

présentée par

**OTAVIO MARTINS TEIXEIRA GIL**

**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI**

Sujet de la thèse

**REPONSE EN FREQUENCE DE MICROSONDES  
ELECTROCHIMIQUES**

Soutenue le 21 décembre 1990 devant le jury composé de :

M. C. FIAUD	Président
M. A. STORCK	Rapporteur
M. J. LEGRAND	Rapporteur
M. P. MITSCHKA	Examineur
M. C. DESLOUIS	Examineur
M. B. TRIBOLLET	Examineur

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, UPR15 du CNRS, associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Je tiens à remercier M. FROMENT, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli avec bienveillance.*

*Je dois beaucoup à l'optimisme et à la compétence de MM. DESLOUIS et TRIBOLLET, qui m'ont dirigé dans cette thèse avec beaucoup d'intérêt et l'esprit toujours ouvert à la discussion.*

*Je remercie tout particulièrement M. ROSA MATTOS, Professeur à l'Université de Rio de Janeiro, pour son amitié et son permanent soutien.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à MM. FIAUD, STORCK, LEGRAND et MITSCHKA, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je remercie encore M. MITSCHKA et ses collègues, MM. SOBOLIK, WEIN et WICHTERLE, de l'"Institute of Chemical Process Fundamental" de la "Czechoslovak Academy of Sciences", où j'ai développé la partie de ce travail relative à l'électrode tri-segmentée. Je ne saurais oublier de citer l'aide apportée par Mlle NOVAKOVA et M. MALY du personnel de ce laboratoire.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à MM. DIEULESAINT et ROYER du laboratoire d'Acousto-Electronique de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielle de Paris, ainsi que MM. CLECHET et MARTIN de l'Ecole Centrale de Lyon pour m'avoir permis l'accès à leurs installations de reproduction photographique et de dépôt métallique.*

*Je tiens également à remercier MM. ROBIN et HUET pour la précieuse et sympathique collaboration qu'ils m'ont apportée lors de ce travail. Toute la partie "Traitement du signal" n'a été rendue possible que par la collaboration de M. HUET.*

*Je ne voudrais pas oublier de remercier M. VAESKEN et tout le personnel du laboratoire - en particulier Mlle PILLIER et M.M TOQUE, PERNIERE, BULLIER et MAURO - qui m'ont aidé avec patience et bonne humeur. Je remercie aussi Mme GUILBERT qui, avec patience et compétence, a réalisé la dactylographie et m'a beaucoup aidé à corriger mon français.*

*Je remercie enfin le "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq)" qui a soutenu financièrement ce travail, et le Conseil National de la Recherche Scientifique (CNRS) qui a financé mes séjours en Tchécoslovaquie et à Lyon.*

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : LA METHODE ELECTROCHIMIQUE	5
Liste de symboles	12
Références bibliographiques	13
CHAPITRE 2 : LA DETERMINATION THEORIQUE DES FONCTIONS DE TRANSFERT MASSIQUE	15
2.1. Introduction	15
2.2. Flux de matière stationnaire	17
2.3. Réponse en fréquence du flux de matière local	21
2.3.1. Solution basse fréquence	23
2.3.2. Solution haute fréquence - Comportement asymptotique	29
2.4. Réponse en fréquence d'une microélectrode	33
2.4.1. Solution basse fréquence ( $\sigma$ ou $\sigma' \leq 13$ )	34
i) Electrode rectangulaire	34
ii) Electrode circulaire	36
2.4.2. Solution haute fréquence ( $\sigma$ ou $\sigma' > 13$ )	42
i) Electrode rectangulaire	42
ii) Electrode circulaire	45
2.5. Bi-électrode circulaire	46
2.5.1. Solution basse fréquence	50
2.5.2. Solution haute fréquence	51
Liste de symboles	54
Références bibliographiques	56
CHAPITRE 3 : LA VERIFICATION EXPERIMENTALE DES FONCTIONS DE TRANSFERT MASSIQUE	59
3.1. Introduction	59
3.2. Fonction de transfert hydrodynamique pour le disque tournant	61
3.2.1. Champ de vitesse en régime sinusoïdal	61
i) Comportement asymptotique basse fréquence	64
ii) Comportement asymptotique haute fréquence	67
3.2.2. Fonction de transfert pour une sonde excentrée	67

3.3. Vérification expérimentale de la fonction de transfert massique avec le disque tournant	72
3.3.1. Conditions expérimentales	72
3.3.2. Résultats expérimentaux	76
3.4. Fonction de transfert hydrodynamique pour le cône-et-plan	78
i) Solution stationnaire	81
ii) Ecoulement modulé	83
3.5. Vérifications expérimentales de la fonction de transfert massique avec le cône-et-plan	86
3.5.1. Conditions expérimentales	86
3.5.2. Résultats expérimentaux	89
i) Sonde circulaire - Mesure de $H_x$	89
ii) Sonde circulaire - Influence de $Z_{HD}$	91
iii) Sonde rectangulaire - Mesure de $H(\sigma')$	95
Liste de symboles	97
Références bibliographiques	99

#### CHAPITRE 4 : L'ELECTRODE CIRCULAIRE TRI-SEGMENTEE. 101

##### DETERMINATION DE LA DIRECTION D'UN ECOULEMENT PARIETAL ET ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSANTE NORMALE A LA PAROI

4.1. Introduction	101
4.2. Théorie des sondes circulaires à plusieurs segments	103
4.3. Effet de la composante normale de la vitesse	109
4.4. Calibration expérimentale de la sonde	112
4.5. Vérification expérimentale de l'influence de la composante normale	116
Liste de symboles	126
Références bibliographiques	127

#### CHAPITRE 5 : L'UTILISATION DE L'OXYGENE COMME TRACEUR ELECTROCHIMIQUE 129

5.1. Introduction	129
5.2. Conditions expérimentales	131
5.3. Résultats	132
5.3.1. Mesures stationnaires	132
5.3.2. Mesures d'impédance EHD	137
5.4. Discussion	141
5.4.1. Prise en compte de la réduction de proton	148
5.5. Application au cas de la microélectrode	149
Liste de symboles	152
Références bibliographiques	154

CHAPITRE 6 : L'UTILISATION D'UNE BI-ELECTRODE CIRCULAIRE A L'ETUDE DE LA TURBULENCE PARIETALE	155
6.1. Introduction	155
6.2. Relation entre champ de vitesse et champ de concentration au voisinage de la microélectrode	155
6.3. Analyse spectrale de la turbulence pariétale	159
6.4. Réalisation d'une bi-sonde	161
6.4.1. Préparation des substrats	162
6.4.2. Lithographie du substrat de GaAs	163
6.4.3. Dorure des microélectrodes	168
i) Activation de la surface	169
ii) Dépôts autocatalytiques d'or	170
6.4.4. Montage des microélectrodes sur le couvercle	172
6.5. Mise en oeuvre expérimentale	173
6.5.1. Canal d'écoulement	173
6.5.2. Chaîne de mesure : acquisition et traitement du signal	175
i) Acquisition du signal	175
ii) Traitement du signal	178
6.6. Résultats expérimentaux et discussion	182
6.6.1. Corrélations temporelles dans la direction de l'écoulement et dans la direction transverse	184
6.6.2. Influence du nombre de Reynolds	187
6.6.3. Interspectre entre la somme et la différence de courant	192
Annexe 1 : Echelles caractéristiques d'un écoulement turbulent	195
Liste de symboles	199
Références bibliographiques	201
CONCLUSION	203

## INTRODUCTION

L'utilisation de la méthode électrochimique pour l'étude des phénomènes hydrodynamiques repose sur la relation entre le courant qui traverse une microélectrode et le gradient de vitesse au voisinage de sa surface.

En écoulement non-stationnaire, cette relation dans le domaine temporel est représentée par un produit de convolution et est, de ce fait, peu commode à exploiter, excepté pour des écoulements quasi stationnaires. Pour une étude complète des écoulements turbulents, il est préférable de travailler dans le domaine fréquentiel où la densité spectrale de puissance (d.s.p.) des fluctuations du courant de diffusion  $W_{ii}$  est liée à la d.s.p. des fluctuations du gradient de vitesse  $W_{\alpha\alpha}$  par la relation :

$$W_{ii} = [\mathcal{H}(f)]^2 W_{\alpha\alpha}$$

où  $\mathcal{H}(f)$  est la réponse en fréquence de l'électrode à une modulation sinusoïdale de l'écoulement.

La détermination de la d.s.p. du gradient de vitesse  $W_{\alpha\alpha}$  est ainsi faite d'après la mesure expérimentale de  $W_{ii}$  à la condition de bien connaître le module de la fonction de transfert  $H(f)$ .

Plusieurs facteurs ont contribué ou contribuent encore à limiter l'utilisation de sondes électrochimiques. Parmi ces facteurs on peut citer :

i) la non-connaissance des valeurs de  $H(f)$  dans une large gamme de fréquences limitant l'emploi de ces capteurs à un domaine quasi stationnaire où  $H(f)$  est constant et égal à  $H(0)$ . Comme la fréquence de coupure est assez basse, due aux valeurs élevées du nombre de Schmidt dans les liquides ( $Sc = \nu/D \approx 10^3$ ), cette limitation est très critique.



ii) La méthode électrochimique est actuellement limitée à des études de laboratoire car sa mise en oeuvre impose d'utiliser un traceur ionique intervenant dans une réaction redox de vitesse standard élevée, que l'on ajoute au fluide étudié. Habituellement on ajoute aussi un électrolyte support qui ne participe pas à la réaction et qui sert à éliminer l'effet de la migration ionique. La présence de ces produits chimiques rend plus difficile l'application de la méthode soit à cause de l'incompatibilité chimique avec le milieu étudié, soit à cause des quantités de produit qu'il serait nécessaire d'employer pour des études à grande échelle.

iii) Avec la géométrie des électrodes couramment utilisées, on est limité à l'étude des fluctuations d'une seule composante de vitesse, la composante longitudinale (dans la direction de l'écoulement moyen).

Dans ce travail, on apporte des contributions qui ont pour but de dépasser ces limitations. Dans le premier chapitre, on présente les fondements de la méthode électrochimique. Dans le deuxième, on présente l'étude théorique de la réponse en fréquence des sondes permettant d'analyser la composante longitudinale (sondes rectangulaires et circulaires) et celle permettant d'analyser la composante transverse (bi-électrode circulaire). Les vérifications expérimentales des fonctions de transfert massique de ces sondes, qui ont été faites à l'aide soit d'un disque-tournant, soit d'un cône-et-plan, sont présentées dans le chapitre 3. Cette étude a pour objectif la connaissance des valeurs des fonctions de transfert massique qui jusqu'à présent n'avaient jamais été vérifiées expérimentalement.

Dans le chapitre 4, on étudie une électrode circulaire tri-segmentée qui permet d'accéder non seulement à l'amplitude mais aussi à la direction du gradient de vitesse pariétal moyen, et dans le chapitre 5 on étudie la possibilité d'utiliser l'oxygène dissous dans l'eau comme traceur électrochimique. Dans les deux cas on cherche à élargir les possibilités d'application des sondes électrochimiques soit à des écoulements dont on ne connaît pas la direction, soit à des

situations dans lesquelles l'addition de produits chimiques est indésirable.

Finalement, dans le sixième chapitre, on donne l'exemple de l'utilisation d'une bi-sonde circulaire à l'étude de la turbulence pariétale. Cette bi-sonde, qui a été produite par une technique de photolithographie permettant d'obtenir des microélectrodes très petites avec une parfaite définition de leurs formes, nous a donné la possibilité de mesurer simultanément des fluctuations dans la direction de l'écoulement et dans la direction transverse.

## CHAPITRE N° 1

## LA METHODE ELECTROCHIMIQUE

L'étude des phénomènes hydrodynamiques par la méthode électrochimique, préconisée par Lin et al [1.1] en 1951, repose sur la relation entre le gradient de vitesse au voisinage d'une paroi et le courant qui traverse une électrode affleurant la surface de cette paroi. La cellule où sont réalisées les mesures est normalement constituée d'une électrode de travail et d'une contre-électrode entre lesquelles on impose une différence de potentiel (montage à deux électrodes).

Les deux électrodes sont faites en métal inerte et la contre-électrode doit avoir une très grande surface, de manière à ne pas limiter le courant qui traverse la cellule. Dans la plupart des cas, la contre-électrode se comporte comme une électrode impolarisable et sert ainsi de référence de potentiel. Cependant, dans certains cas où le potentiel de la contre-électrode est susceptible de varier, on utilise aussi une électrode de référence, par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est fixé (montage à trois électrodes).

Le liquide qui s'écoule dans la cellule doit contenir une espèce chimique qui sera réduite ou oxydée au potentiel fixé. Normalement sont utilisées des solutions contenant un couple redox de vitesse de réaction élevée et en faibles concentrations.

Le potentiel d'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction (  $Ox + ne^- \Leftrightarrow Red$  ) est défini par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]_{\infty}}{[Red]_{\infty}} \quad (1.1)$$

où  $E_0$  représente le potentiel normal du système,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température (K),  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  le nombre de Faraday, et  $[Ox]_\infty$  et  $[Red]_\infty$  les concentrations des espèces oxydante et réductrice au sein de la solution.

Si on impose à la surface de l'électrode un potentiel  $E$  différent de ce potentiel d'équilibre, les concentrations des espèces au niveau de l'électrode vont changer, toujours en accord avec la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]_{el}}{[Red]_{el}} \quad (1.2)$$

Ce déséquilibre entre le potentiel électrochimique au sein de la solution  $E_{eq}$  (équation 1.1) et le potentiel  $E$  à la surface de l'électrode (équation 1.2) se traduit par le passage d'un courant électrique. Pour que le courant reste stable dans le temps, il faut que la consommation de réactants à l'électrode soit négligeable par rapport à leur concentration au sein de la solution. En d'autres termes, il faut que les concentrations des réactants au sein de la solution soient pratiquement constantes de façon à assurer ce déséquilibre et par conséquent le courant.

Ce courant est assuré par un transfert de charge électronique entre l'électrode et les espèces qui viennent en contact avec celle-ci au cours de la réaction d'oxydation ou de réduction. Ce déplacement des espèces vers l'électrode est dû à trois phénomènes :

- i) la migration due au champ électrique ;
- ii) la diffusion due au gradient de concentration ;
- iii) la convection due à la présence d'un écoulement.

Le flux de l'espèce active a ainsi pour expression[1.2] :

$$\vec{j} = -\frac{zF}{RT} D c \vec{\nabla} \phi - D \vec{\nabla} c + c \vec{v} \quad (1.3)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $c$  la concentration de l'espèce active,  $\phi$  le potentiel électrique,  $z$  la charge de l'espèce considérée et  $v$  la vitesse de l'écoulement. Par l'addition d'un électrolyte support, qui a pour rôle de réduire substantiellement le champ électrique, on peut travailler dans des conditions où la migration soit négligeable. Dans ce cas, le transport de matière vers la surface de l'électrode est due seulement à la convection et à la diffusion :

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c + c \vec{v} \quad (1.4)$$

D'après la loi de la conservation de la matière, et en tenant compte de l'absence de réaction au sein de la solution, on peut écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (1.5)$$

Si on remplace l'expression du flux (équation 1.4) dans cette équation, et considérant que le liquide est incompressible ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ ), on arrive à l'équation générale de la diffusion convective :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c = D \Delta c, \quad (1.6)$$

qui sera toujours utilisée pour la détermination du champ de concentration. Pour l'utilisation de cette équation il faut déterminer le champ de vitesse  $\vec{v}$ , qui dépend de la géométrie de l'écoulement dans la cellule hydrodynamique. Cette détermination est faite à partir des équations de Navier-Stokes et de la continuité.

Le courant qui traverse un élément de surface  $da$  de l'électrode est donné par la loi de Faraday :

$$dI = nF j \Big|_{y=0} da \quad (1.7)$$

où  $j \Big|_{y=0}$  est la composante normale du flux de matière à la surface de l'électrode, qui ne dépend que de la diffusion puisque la vitesse de l'écoulement est nulle en  $y=0$ . On peut ainsi écrire l'expression du courant :

$$I = \iint_a dI = \iint_a -nFD \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=0} da \quad (1.8)$$

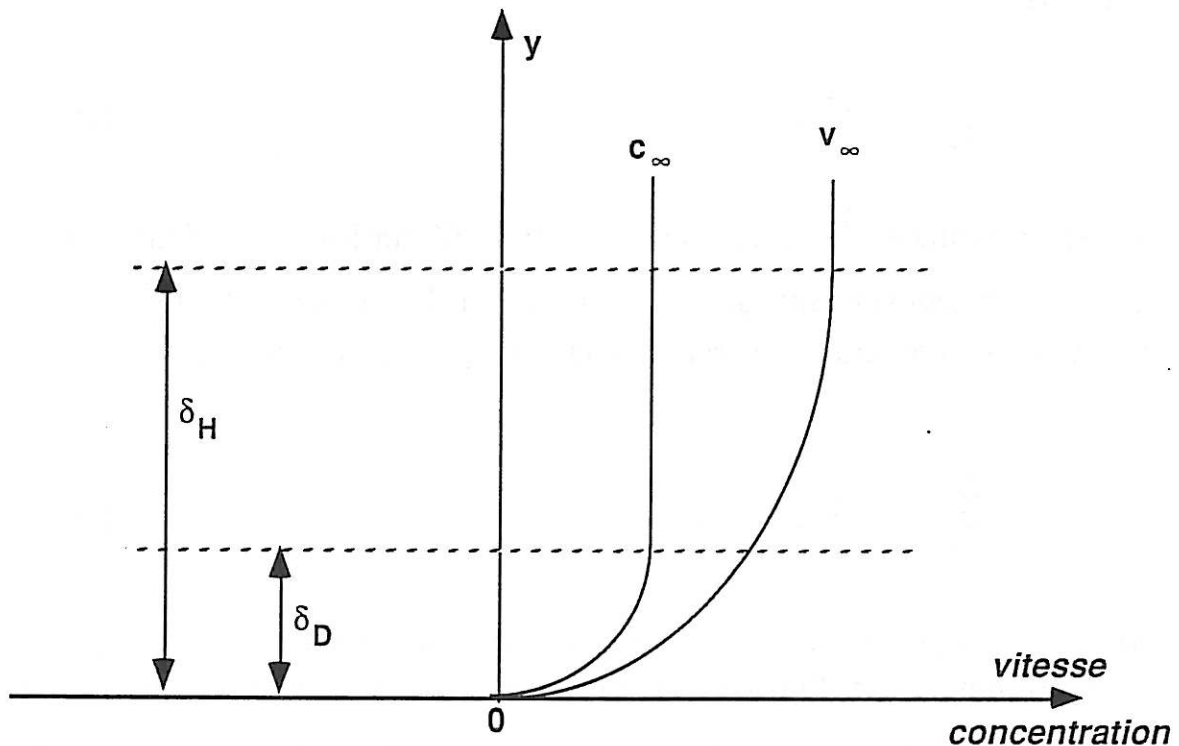


Figure 1.1 : Les profils de vitesse et de concentration.

Il faut d'ailleurs rappeler que les variations dans les profils des vitesses et des concentrations sont limitées à des régions très proches de la paroi (voir figure 1.1). Ces régions sont appelées respectivement couche limite hydrodynamique ( $\delta_H$ ) et couche de diffusion ( $\delta_D$ ). Cette dernière s'avère petite par rapport à la première [1.3] :

$$\delta_H \approx Sc^{1/3} \delta_D \quad (1.9)$$

où  $Sc = \nu/D$  est le nombre de Schmidt ( $\approx 10^3$  pour les espèces habituellement considérées), qui physiquement représente le rapport entre le temps de diffusion massique et le temps de diffusion de la quantité de mouvement.

Pour un écoulement stationnaire, un profil de concentration linéaire représente alors une très bonne approximation ( $Sc \gg 1$ ) ; le flux  $j$  de l'espèce active peut ainsi s'exprimer sous la forme approchée :

$$j = D(c_{el} - c_{\infty}) / \delta_D \quad (1.10)$$

où  $c_{el}$  et  $c_{\infty}$  sont respectivement les concentrations de l'espèce active au niveau de l'électrode et au sein de la solution. Selon cette modélisation (modèle de Nernst), la convection maintient la concentration constante et égale à  $c_{\infty}$  hors de la couche de diffusion.

D'après l'équation 1.2 on peut prévoir qu'aux potentiels très élevés la concentration de l'espèce active (ox ou red) au niveau de l'électrode sera égale à zéro (voir figure 1.2). Dans ces conditions, l'électrode de travail se comporte comme un puits de matière parfait et le flux  $j$  atteint une valeur limite déterminée par l'application de la condition  $c_{el} = 0$  à l'équation 1.10. Le courant associé à ce flux est appelé courant limite de diffusion, qui est indépendant de la cinétique électrochimique et ne dépend que du

transport de matière par l'intermédiaire de  $\delta_D$ . Si on trace une courbe courant-potentiel d'un couple redox de réaction rapide (voir figure 1.3), on peut observer la présence de deux paliers qui correspondent aux courants limites en régime cathodique et anodique.

En se plaçant expérimentalement dans le domaine de potentiel qui correspond au courant limite d'une réaction redox rapide, il est possible d'éliminer l'effet de la cinétique électrochimique sur le courant observé. Ainsi, le courant limite de diffusion constituera une mesure du flux de matière dans les conditions de la diffusion convective et ne dépendra que de l'écoulement hydrodynamique et des propriétés physiques de la solution.

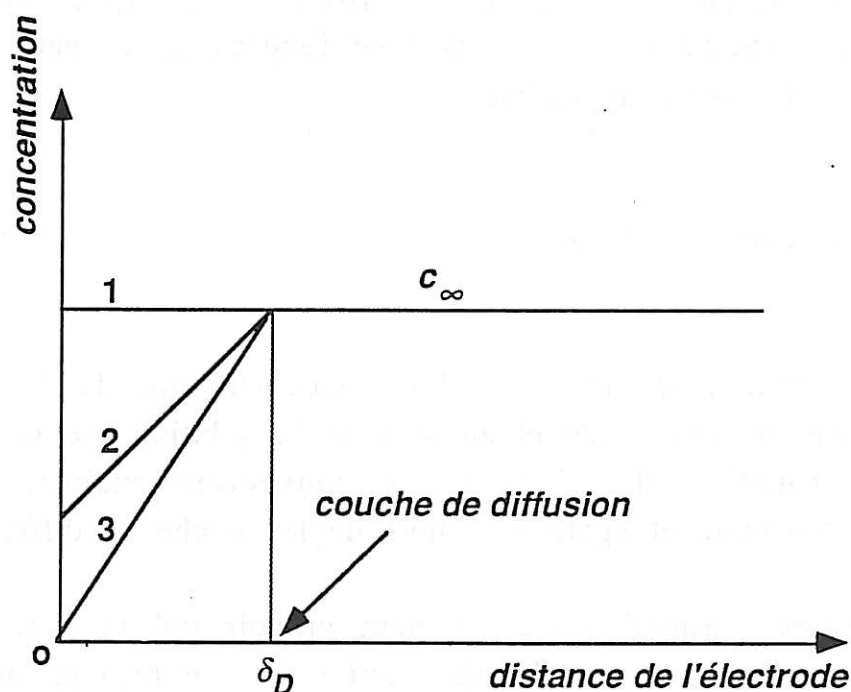
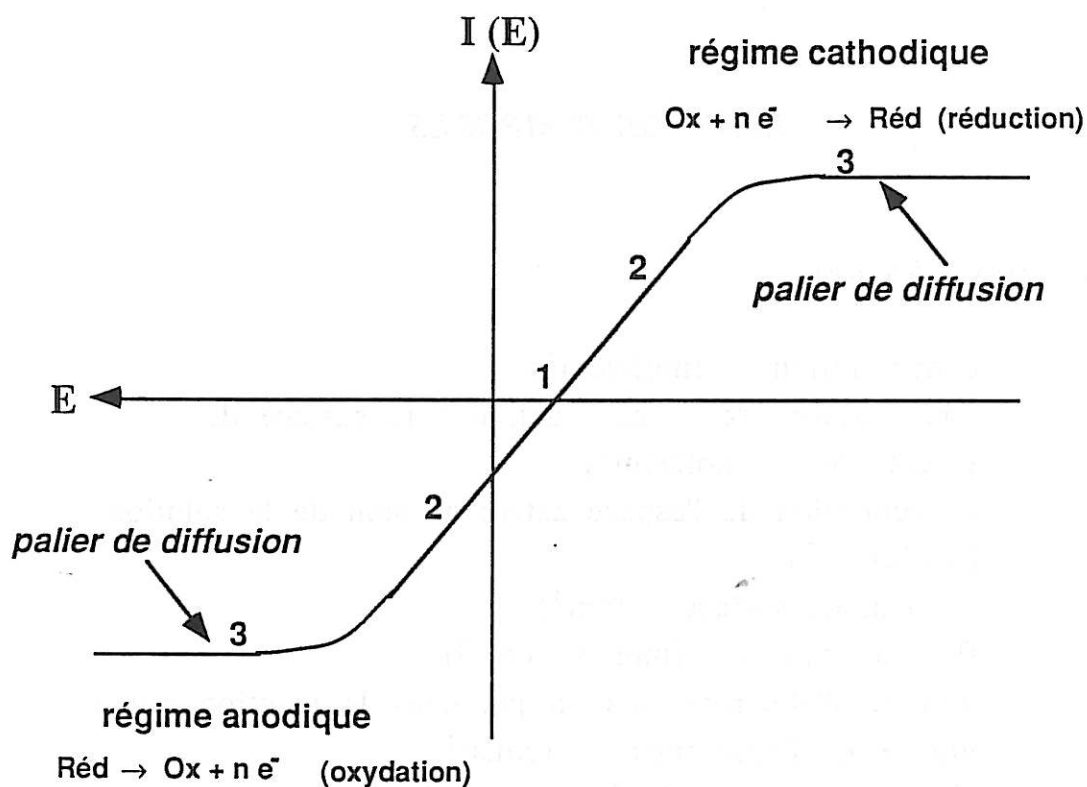


Figure 1.2 : Les valeurs de la concentration en fonction de la distance de l'électrode. Les gradients 1, 2 et 3 correspondent aux potentiels des points 1, 2 et 3 de la figure 1.3.





- (1) Potentiel d'équilibre défini par l'équation 1.1:  $I = 0$ .
- (2) Région de cinétique mixte : le courant est fonction de la vitesse de la réaction et du transport de matière.
- (3) Palier de diffusion : le courant ne dépend que du transport de matière.

Figure 1.3 : Les paliers d'oxydation et réduction d'un couple redox.

Pour appliquer la méthode électrochimique à l'étude de l'hydrodynamique on doit être capable de remonter aux valeurs du gradient de vitesse à partir du courant mesuré. Quelques exemples de l'établissement des relations théoriques entre ces deux grandeurs physiques seront présentés dans les chapitres suivants.

**LISTE DE SYMBOLES****Minuscules latines**

c	concentration (mole/cm <sup>3</sup> )
c <sub>el</sub>	concentration de l'espèce active à la surface de l'électrode (mole/cm <sup>3</sup> )
c <sub>∞</sub>	concentration de l'espèce active au sein de la solution (mole/cm <sup>3</sup> )
d <sub>a</sub>	élément de surface (cm <sup>2</sup> )
j	flux de matière (mole.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
n	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox
v	vitesse de l'écoulement (cm.s <sup>-1</sup> )
z	charge électrique de l'espèce active

**Majuscules latines**

D	coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
E <sub>eq</sub>	potentiel d'équilibre de la réaction redox (V)
E <sub>o</sub>	potentiel normal du système (V)
E	potentiel imposé à l'électrode (V)
F	nombre de Faraday (F = 96500 C/equiv.)
I	courant électrique (A)
[Ox] <sub>el</sub>	concentration de l'espèce oxydante à la surface de l'électrode (mole/cm <sup>3</sup> )
[Ox] <sub>∞</sub>	concentration de l'espèce oxydante au sein de la solution (mole/cm <sup>3</sup> )
R	constante des gaz parfaits (R = 8,32 J/K)
[Red] <sub>el</sub>	concentration de l'espèce réductrice à la surface de l'électrode (mole/cm <sup>3</sup> )
[Red] <sub>∞</sub>	concentration de l'espèce réductrice au sein de la solution (mole/cm <sup>3</sup> )
Sc	nombre de Schmidt
T	temperature (°K)

*Symboles grecques*

$\delta_D$	couche de diffusion (cm)
$\delta_H$	couche limite hydrodynamique (cm)
$\nu$	viscosité cinématique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\phi$	potentiel électrique (V)

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1.1] *Lin C. S., Denton E. B., Gaskill H. S., Putnam G. L.* - "Diffusion-controlled electrode reactions" - *Ind. Engng Chem.*, 43, 2136 (1951).
- [1.2] *Bard A.J., Faulkner L.R.* - "Electrochemical Methods" - John Wiley and Sons (1980).
- [1.3] *Levich W.G.* - "Physicochemical Hydrodynamics" - Prentice-Hall, Inc. (1962).

1880

Received of the Treasurer of the  
Board of Education the sum of  
\$100.00 for the year ending  
June 30, 1880.

Wm. H. ...

Witness my hand and seal this  
10th day of July 1880.  
Attest my hand and seal this  
10th day of July 1880.  
Wm. H. ...

## CHAPITRE N° 2

LA DETERMINATION THEORIQUE DES FONCTIONS DE  
TRANSFERT MASSIQUE

## 2.1. Introduction

L'étude des écoulements non stationnaires par la méthode électrochimique -expliquée en détail dans le chapitre précédent- est fondée sur la relation entre les fluctuations du gradient de vitesse pariétale  $\alpha$  et celles du courant  $I$  qui traverse une microélectrode à la surface de la paroi. Cette relation peut être représentée par le produit de convolution [2.1], [2.2].

$$I(t) = h(t) * \alpha(t) , \quad (2.1)$$

où  $h(t)$  est la réponse impulsionnelle du système.

Une analyse dans le domaine temporel est facile seulement pour des écoulements quasi stationnaires -de grandes structures associées aux basses fréquences d'un écoulement turbulent- ou pour des écoulements laminaires périodiques complètement développés comme c'est le cas pour la circulation sanguine [2.3].

Au contraire, pour une étude complète des écoulements turbulents -comprenant une large échelle de tourbillons- ou pour l'étude des systèmes non stables, il est préférable de travailler dans le domaine fréquentiel. Comme il sera expliqué en détail dans le chapitre 6, la densité spectrale de puissance (dsp) des fluctuations du courant de diffusion  $W_{ii}$  est liée à la dsp des fluctuations du gradient de vitesse  $W_{\alpha\alpha}$  par la relation [2.4], [2.5] :

$$W_{ii} = [\mathcal{H}(f)]^2 W_{\alpha\alpha} \quad (2.2)$$

où  $\mathcal{H}(f)$  est la transformée de Fourier de  $h(t)$ .

La détermination de la dsp du gradient de vitesse  $W_{\alpha\alpha}$  est ainsi faite d'après la mesure expérimentale de  $W_{ii}$  à la condition de bien connaître le module de la fonction de transfert  $\mathcal{H}(f)$  pour la microélectrode en question.

Dans le passé, l'utilisation des capteurs électrochimiques était limitée à un domaine quasi stationnaire où  $\mathcal{H}(f)$  était constant et égal à  $\mathcal{H}(0)$ . Comme la fréquence de coupure de ces sondes est assez basse, due aux valeurs élevées du nombre de Schmidt dans les liquides ( $Sc = \nu/D \approx 10^3$ ), leur applicabilité était très limitée. La connaissance des valeurs de  $\mathcal{H}(f)$  dans une large gamme de fréquences rend les sondes électrochimiques aussi intéressantes que les sondes thermiques. Pour des études dans le voisinage d'une paroi, ces sondes -contrairement aux sondes thermiques- présentent en plus l'avantage de ne pas perturber l'écoulement.

Dans ce chapitre nous présentons l'étude théorique des fonctions de transfert massique pour des sondes rectangulaires et circulaires. Les premières sont placées perpendiculairement à l'écoulement de façon à mesurer les fluctuations dans la direction de l'écoulement [2.6]. Les sondes circulaires permettent aussi de mesurer les fluctuations dans cette direction, et en particulier les bi-sondes circulaires permettent de mesurer les fluctuations aussi bien dans la direction de l'écoulement que dans la direction transversale (voir figure 2.1).

Comme la distance qui sépare les deux demi-cercles de la bi-sonde circulaire est suffisamment petite pour ne pas permettre une relaxation du champ de concentration, il est clair que si on mesure  $I_1 + I_2$ , cette sonde fonctionne comme une sonde circulaire ordinaire. En revanche, si on mesure  $I_1 - I_2$  on aura accès à des informations sur la composante transversale des fluctuations de la vitesse, comme cela sera expliqué en détail dans la partie qui se réfère à la déduction théorique de la fonction de transfert.

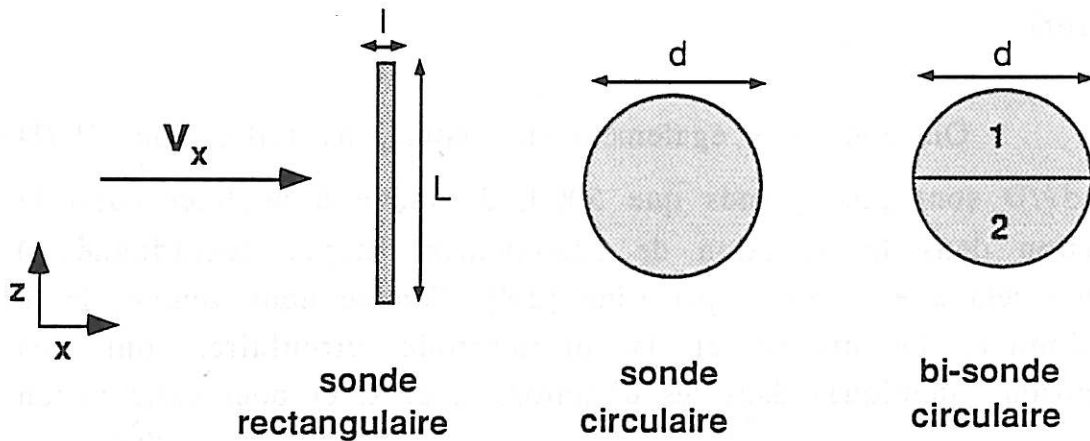


Figure 2.1 : Les microsondes rectangulaire, circulaire et bi-circulaire

## 2.2. Flux de matière stationnaire

On considère une électrode rectangulaire, ou une électrode circulaire, ou encore une bi-électrode circulaire, toutes les trois insérées dans une paroi solide. La sonde rectangulaire a le côté le plus long perpendiculaire à la direction de l'écoulement moyen ; la bi-électrode circulaire a son "gap" isolant placé dans la direction de l'écoulement moyen (voir figure 2.1). L'épaisseur  $l$  de la sonde rectangulaire (dans la direction de l'écoulement), ou le diamètre  $d$  de la sonde et de la bi-sonde circulaire, sont suffisamment petits pour qu'on puisse négliger l'effet de la composante normale de la vitesse comme cela a été analysé par Mollet et al [2.7].

Si le rapport  $l/L$  de la sonde rectangulaire est suffisamment petit, on peut négliger les effets de bord de l'électrode dans la direction transversale (coordonnée  $z$ ). Ainsi, les dérivées première et seconde de la concentration  $\frac{\partial c}{\partial z}$  et  $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$  peuvent être négligées. Pour l'électrode et pour la bi-électrode circulaires les dimensions dans les directions  $x$  et  $z$  sont les

mêmes. Dans ce cas, on ne peut pas éliminer les termes  $\frac{\partial c}{\partial z}$  et  $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$  a priori.

On considère également des situations telles que  $\bar{\alpha}l^2/D$  ou  $\bar{\alpha}d^2/D$  sont plus grands que 5000, de façon à négliger aussi la diffusion dans la direction de l'écoulement moyen (coordonnée  $x$ ) comme cela a été montré par Ling [2.8]. Comme nous venons de le mentionner, l'électrode et la bi-électrode circulaires ont des dimensions identiques dans les directions  $x$  et  $z$ , et pour cette raison on peut admettre que  $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$  peut être aussi bien négligé que  $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ .

Dans ces conditions, l'équation de la diffusion convective qui relie le champ de concentration aux champs de vitesse peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \alpha y \frac{\partial c}{\partial x} + \beta y \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (2.4)$$

où  $v_x = \alpha y$  et  $v_z = \beta y$ . Comme il n'y a pas d'écoulement moyen dans la direction transversale,  $\bar{\beta}$  est égal à zéro. La barre représente une valeur moyenne dans le temps. Pour la sonde rectangulaire le terme  $\frac{\partial c}{\partial z}$  sera négligé.

Pour simplifier, on considère dans cette équation que la sonde électrochimique satisfait la condition d'homogénéité : elle est suffisamment petite pour que toutes les fluctuations de l'écoulement soient uniformes à chaque instant dans la région au-dessus de la sonde. Ainsi, on considère que  $\alpha$  et  $\beta$  sont indépendants des coordonnées spatiales.

L'équation 2.4 peut se découpler en une équation stationnaire, valable pour les valeurs moyennes, et une équation non stationnaire qui correspond à la partie fluctuante. En négligeant



les termes quadratiques ces équations sont écrites respectivement sous la forme :

$$\bar{\alpha} y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \quad (2.5)$$

et

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} + \bar{\alpha} y \frac{\partial c_f}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c_f}{\partial y^2} = -\alpha_f y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - \beta_f y \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (2.6)$$

Les barres représentent toujours des valeurs moyennes dans le temps et les indices f des valeurs fluctuantes.

A partir de l'équation 2.5 on peut calculer le champ de concentration moyen. D'après la solution de Lévêque [2.9] on obtient pour les deux géométries l'expression :

$$\bar{c} = \frac{c_\infty}{3^{2/3} \Gamma(4/3)} \int_0^{y/\delta_D(x,z)} \exp(-\eta^3/9) d\eta \quad (2.7)$$

où  $c_\infty$  est la concentration de l'espèce électrochimique au sein de la solution et  $\delta_D(x,z) = [(D/\bar{\alpha} (x - x_1(z)))]^{1/3}$ . La valeur locale de la couche de diffusion est  $3^{2/3} \Gamma(4/3) \cdot \delta_D(x,z)$ . Le terme  $x_1(z)$  représente la distance entre le bord d'attaque de l'électrode et l'axe horizontal  $x=0$  (voir figure 2.2) :

$$x_1(z) = 0 \quad \text{pour la sonde rectangulaire,}$$

$$x_1(z) = R - \sqrt{R^2 - z^2} \quad \text{pour la sonde circulaire.}$$

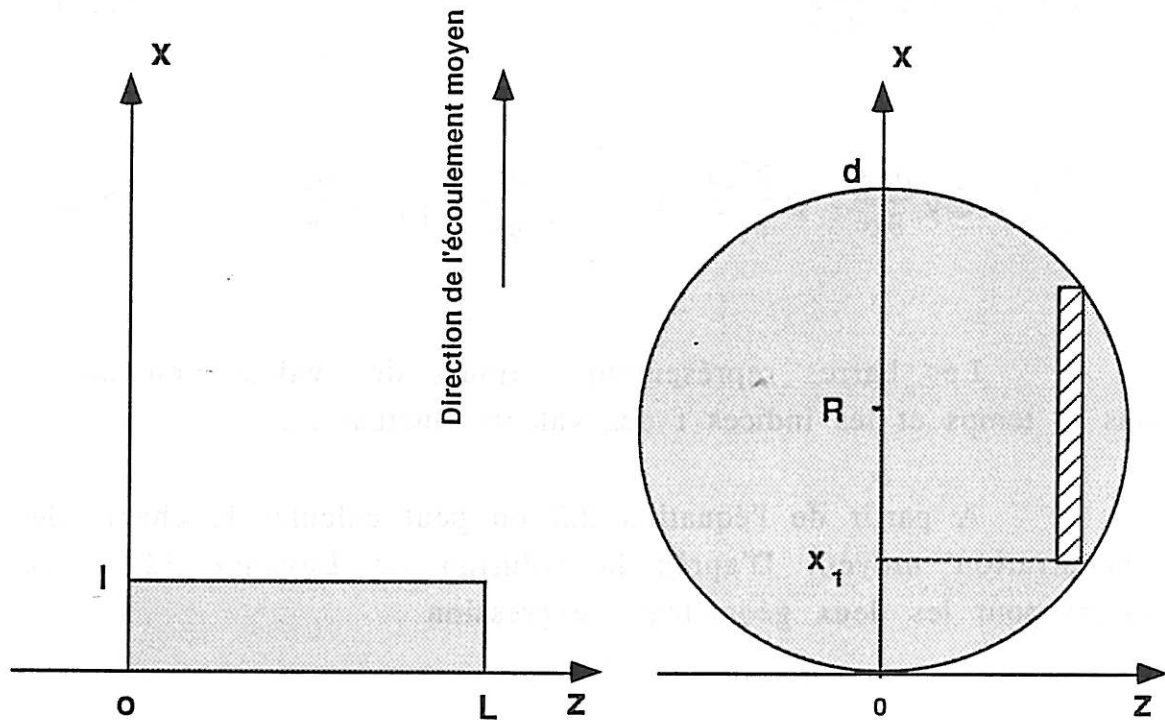


Figure 2.2 : Les sondes rectangulaire et circulaire

Les flux stationnaires pour les électrodes rectangulaires et circulaires sont ainsi exprimés respectivement par les équations :

$$\bar{J}_R = L \int_0^l D \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} dx = \frac{3^{1/3} c_\infty D^{2/3} \bar{\alpha}^{1/3} l^{2/3} L}{2\Gamma(4/3)} \quad (2.8)$$

et

$$\bar{J}_c = \int_{-R}^R dz \int_{R-\sqrt{R^2-z^2}}^{R+\sqrt{R^2-z^2}} D \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} dx$$

$$= 0.84130 \frac{3^{1/3} c_\infty D^{2/3} \bar{\alpha}^{1/3} d^{5/3}}{2\Gamma(4/3)} \quad (2.9)$$

Comme on peut le voir dans ces deux formules, le flux massique stationnaire  $\bar{J}$ , et par conséquent le courant  $\bar{I}$ , sont proportionnels au gradient de vitesse  $\bar{\alpha}$  à la puissance 1/3, comme prévu par Lévêque [2.9] :

$$\bar{I} \propto \bar{J} \propto \bar{\alpha}^{1/3}$$

### 2.3. La réponse en fréquence du flux de matière local

On considère un écoulement modulé où :

$$V_x = \bar{\alpha}y + Re \{ \tilde{\alpha}y \exp i\omega t \}$$

$$V_z = Re \{ \tilde{\beta}y \exp i\omega t \}$$

$Re$  représente la partie réelle et le symbole  $\sim$  représente une quantité complexe.

La distribution de concentration instantanée est ainsi définie comme :

$$c = \bar{c} + Re \{ \tilde{c} \exp i\omega t \} \quad (2.10)$$

Avec ces nouvelles notations on a :

$$\alpha_f = Re \{ \tilde{\alpha} \exp i\omega t \}, \quad \beta_f = Re \{ \tilde{\beta} \exp i\omega t \}$$

$$\text{et } c_f = Re \{ \tilde{c} \exp i\omega t \}.$$

La partie modulée est suffisamment petite ( $|\tilde{\alpha}/\bar{\alpha}| \ll 1$ ) pour que soient respectées les conditions de linéarité qui ont permis de négliger les termes quadratiques dans l'équation 2.6. Cette procédure est d'ailleurs cohérente avec le fait de considérer les fluctuations turbulentes comme linéaires.

La partie non stationnaire de l'équation de la diffusion convective (équation 2.6) peut ainsi être écrite sous la forme :

$$i\omega \tilde{c} - D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial y^2} + y\bar{\alpha} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} = -y\tilde{\alpha} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - y\tilde{\beta} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (2.11)$$

Les conditions limites pour les équations stationnaires et non stationnaires sont :

$$\text{pour } y = 0, x \geq x_1 \quad \tilde{c}, \bar{c} = 0$$

$$\text{pour } y = 0, x < x_1 \quad \begin{cases} \bar{c} = c_\infty \\ \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}, \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} = 0 \end{cases}$$

$$\text{pour } y \rightarrow \infty \quad \bar{c} = c_\infty$$

$$\text{pour } y \rightarrow \infty \quad \begin{cases} \tilde{c} = 0 \\ \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.12)$$

La forme de l'équation 2.11 suggère, comme il a été proposé par Nakoryakov et al [2.10], l'utilisation de la fonction sans dimension  $h$  qui représente la concentration :

$$\tilde{c} = c_{\infty} \left( \frac{\bar{\alpha}}{\alpha} - \frac{dx_1}{dz} \frac{\tilde{\beta}}{\bar{\alpha}} \right) h \quad (2.13)$$

et des variables adimensionnelles :

$$\eta = y \left( \frac{\bar{\alpha}}{D(x-x_1)} \right)^{1/3} \quad \text{et} \quad \xi = \omega \left( \frac{(x-x_1)^2}{D\bar{\alpha}^2} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

qui correspondent à :  $\eta = y/\delta_D$  et  $\xi = \frac{\omega\delta_D^2(x,z)}{D}$ .

En utilisant cette fonction et ces variables, l'équation 2.11 peut être réécrite sous la forme :

$$i\xi h + \frac{2}{3} \xi \eta \frac{\partial h}{\partial \xi} - \frac{\eta^2}{3} \frac{\partial h}{\partial \eta} - \frac{\partial^2 h}{\partial \eta^2} = \frac{\eta^2 \exp(-\eta^3/9)}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \quad (2.15)$$

### 2.3.1. Solution basse fréquence

Comme cela a été proposé par Pedley [2.11] et Nakoryakov [2.10], on cherche une solution de la forme :

$$h = \sum_{m=0}^{\infty} (i\xi)^m h_m(\eta) \quad (2.16)$$

Les fonctions élémentaires  $h_m(\eta)$  sont réelles et doivent obéir aux relations :

$$\frac{d^2 h_0}{d\eta^2} + \frac{\eta^2}{3} \frac{dh_0}{d\eta} = - \frac{\eta^2 \exp(-\eta^3/9)}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \quad (2.17)$$

$$\frac{d^2 h_m}{d\eta^2} + \frac{\eta^2}{3} \frac{dh_m}{d\eta} - \frac{2}{3} m\eta h_m = h_{m-1} \quad (2.18)$$

(pour  $m = 1, 2, \dots$ )

$h_0(\eta)$  est obtenu analytiquement :

$$h_0(\eta) = \frac{\eta \exp(-\eta^3/9)}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \quad \text{et} \quad \left. \frac{dh_0}{d\eta} \right|_0 = \frac{1}{3^{5/3} \Gamma(4/3)}$$

D'après les conditions limites 2.12, on a  $\tilde{c}(\eta=0) = 0$ , ce qui implique  $h(\eta=0) = 0$  et par conséquent  $h_m(\eta=0) = 0$  pour n'importe quelle valeur de  $m$ .

En fait, comme le flux de matière à l'interface est la seule quantité observable, on n'a besoin de connaître que l'expression de  $\left. \frac{\partial h}{\partial \eta} \right|_0$  :

$$\left. \frac{\partial h}{\partial \eta} \right|_0 = \sum_{m=0}^{\infty} (i\xi)^m \left. \frac{dh_m}{d\eta} \right|_0 \quad (2.19)$$

Dans un premier temps [2.2], on a calculé les fonctions  $h_m$  et leur dérivée du premier ordre pour  $\eta = 0$  par la méthode d'intégration des équations différentielles proposée par Newman [2.12], [2.13]. Les valeurs  $\left. \frac{dh_m}{d\eta} \right|_0$  sont présentées dans le tableau

2.1 pour  $m \leq 59$ . Une question se pose à propos du nombre de termes qui doivent être retenus dans le développement de l'expression 2.19 et à propos du rayon de convergence approprié de la série. Les valeurs  $\left. \frac{dh_m}{d\eta} \right|_0$  dans ce tableau indiquent que la série est alternée et la convergence sera ainsi obtenue si au-delà d'un nombre  $n$  de termes on a  $\left| \frac{u_n}{u_{n+1}} \right| > 1$  ; dans notre cas :

$$\left| \frac{\left. \frac{dh_n}{d\eta} \right|_0}{\left. \frac{dh_{n+1}}{d\eta} \right|_0} \right| > 1 \quad (2.20)$$

Le rapport entre deux valeurs successives  $n$  et  $n+1$  de  $\left. \frac{dh_m}{d\eta} \right|_0$  dans le tableau 2.1 est donné avec une approximation raisonnable par la relation :

$$\frac{\left. \frac{dh_n}{d\eta} \right|_0}{\left. \frac{dh_{n+1}}{d\eta} \right|_0} = -1,776 (n+1)^{2/3} \quad (2.21)$$

Ainsi, la série 2.19 est convergente pour n'importe quelle fréquence réduite  $\xi$ . Cependant, il faut considérer que pour des valeurs moyennes ou élevées de  $\xi$ , les premiers termes de la série augmentent jusqu'au terme  $n$  ( $n = \left(\frac{\xi}{1,776}\right)^{3/2} - 1$ ) et ensuite ils commencent à diminuer. Chacun de ces premiers termes peut avoir des valeurs très élevées pendant que, comme on le montrera ensuite, la somme devient très petite pour des valeurs élevées de  $\xi$ . Cela implique non seulement d'utiliser un nombre suffisant de termes mais aussi d'exprimer chaque terme avec un nombre assez grand de chiffres significatifs ; ces nombres augmentent avec  $\xi$ .

Comme illustration, on présente dans le tableau 2.2 une comparaison entre la somme de la série donnée par l'équation 2.19 et les valeurs obtenues par Nakoryakov et al [2.10] à partir d'une intégration numérique directe.

Dans ce tableau, on présente aussi le nombre de termes ( $m_{\max}$ ) qu'il est nécessaire de retenir pour une convergence satisfaisante de la série. Les termes d'ordre plus élevé que 59 sont déduits à partir de la valeur de  $dh_{59}/d\eta|_0$  par l'expression 2.21.

Pour éliminer le problème introduit par ces petites valeurs des  $\frac{dh_m}{d\eta}|_0$ , Deslouis et al [2.14] font un changement de variables :

$$\begin{cases} h_m &= \frac{\zeta^m}{(m!)^{2/3}} f_m \\ \eta &= \tau \left(\frac{3}{2m}\right)^{1/3} \end{cases} \quad (2.22)$$

Ainsi, l'équation 2.18 devient :

$$\frac{d^2 f_m}{d\tau^2} = \left( \tau - \frac{\tau^2}{2m} \frac{d}{d\tau} \right) f_m + \left( \frac{3}{2} \right)^{2/3} \frac{1}{\zeta} f_{m-1} \quad (2.23)$$

Quand  $m \rightarrow \infty$ , le terme en  $\tau^2/2m$  tend vers zéro et cette équation devient indépendante de  $m$  ( $f_m = f_{m-1} = f$ ) et peut être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{d^2 f}{d\tau^2} - \left( \tau + \left( \frac{3}{2} \right)^{2/3} \frac{1}{\zeta} \right) f = 0$$



Cette fonction est une fonction d'Airy où  $(\frac{3}{2})^{2/3} \frac{1}{\zeta}$  doit être le premier zéro qui a sa valeur égale à - 2,3381. Ainsi la constante  $\zeta$  est déterminée :  $\zeta = -0,560044$ . Ici, les fonctions  $f_m$  sont calculées par la même méthode numérique que celle qui a été utilisée pour le calcul de  $h_m$  [2.12], [2.13], en considérant l'équation complète 2.23. Les dérivées  $\frac{df_m}{d\tau}|_0$  sont également présentées dans le tableau 2.1 pour  $m \leq 59$ . Les valeurs de  $\frac{dh_m}{d\eta}|_0$  peuvent être facilement déduites par l'expression :

$$\frac{d h_m}{d \eta} \Big|_0 = \zeta^m \left( \frac{2}{3 (m-1)! m!} \right)^{1/3} \frac{d f_m}{d \tau} \Big|_0 \quad (2.24)$$

Ces valeurs sont identiques à celles obtenues directement par le calcul précédent.

Pour  $m \rightarrow \infty$ , on a :

$$\frac{\frac{df_{m+1}}{d\tau}}{\frac{df_m}{d\tau}} \rightarrow 1$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\frac{dh_m}{d\tau}}{\frac{dh_{m+1}}{d\tau}} &\rightarrow \frac{\zeta^m \left( \frac{2}{3(m-1)!m!} \right)^{1/3}}{\zeta^{m+1} \left( \frac{2}{3m!(m+1)!} \right)^{1/3}} = \\ &= \frac{1}{\zeta} (m(m+1))^{1/3} \approx 1,786 (m(m+1))^{1/3} \end{aligned}$$

On peut voir que cette valeur est en bon accord avec l'expression empirique 2.21.

TABLEAU 2.1

Coefficients du développement en série (équation 2.19)

m	$df_m/d\tau \big _0$	$dh_m/d\eta \big _0$	m	$df_m/d\tau \big _0$	$dh_m/d\eta \big _0$
0	0,179455	0,179455E+00	30	0,092873	0,174455E-29
1	0,202603	-0,991924E-01	31	0,092357	-0,996092E-31
2	0,162674	0,354272E-01	32	0,091861	0,556739E-32
3	0,145201	-0,975292E-02	33	0,091383	-0,304808E-33
4	0,135163	0,222242E-02	34	0,090922	0,163566E-34
5	0,128523	-0,436316E-03	35	0,090476	-0,860810E-36
6	0,123712	0,757510E-04	36	0,090045	0,444537E-37
7	0,119997	-0,118466E-04	37	0,089628	-0,225383E-38
8	0,116992	0,169192E-05	38	0,089225	0,112244E-39
9	0,114475	-0,223025E-06	39	0,088834	-0,549330E-41
10	0,112314	0,273648E-07	40	0,088454	0,264319E-42
11	0,110420	-0,314681E-08	41	0,088086	-0,125092E-43
12	0,108736	0,341089E-09	42	0,087728	0,582524E-45
13	0,107221	-0,350157E-10	43	0,087380	-0,267020E-46
14	0,105845	0,341842E-11	44	0,087041	0,120526E-47
15	0,104584	-0,318476E-12	45	0,086711	-0,535888E-49
16	0,103422	0,284021E-13	46	0,086390	0,234784E-50
17	0,102346	-0,243117E-14	47	0,086077	-0,101392E-51
18	0,101343	0,200214E-15	48	0,085772	0,431729E-53
19	0,100406	-0,158970E-16	49	0,085474	-0,181308E-54
20	0,099526	0,121925E-17	50	0,085184	0,751183E-56
21	0,098697	-0,904845E-19	51	0,084900	-0,307123E-57
22	0,097914	0,650777E-20	52	0,084622	0,123945E-58
23	0,097173	-0,454232E-21	53	0,084351	-0,493861E-60
24	0,096470	0,308086E-22	54	0,084086	0,194332E-61
25	0,095800	-0,203295E-23	55	0,083826	-0,755344E-63
26	0,095162	0,130652E-24	56	0,083572	0,290072E-64
27	0,094552	-0,818606E-26	57	0,083324	-0,110083E-65
28	0,093969	0,500506E-27	58	0,083080	0,412931E-67
29	0,093410	-0,298879E-28	59	0,082841	-0,153131E-68

### 2.3.2. Solution haute fréquence - Comportement asymptotique

La précision avec laquelle on peut calculer  $\frac{dh_m}{d\eta}|_0$  dépend de la taille de la maille -de dimension finie- utilisée dans la méthode de différence finie. Par exemple, même avec 73 termes, pour  $\xi$  égal à 13, l'approximation n'est pas meilleure que 8 % pour la partie réelle.

Donc, la solution en haute fréquence doit être obtenue d'une autre manière. On emploie ici la même procédure que celle utilisée par Deslouis et Tribollet [2.15], qui consiste à chercher des solutions asymptotiques.

Aux fréquences élevées, la perturbation se propage à des distances très faibles de la paroi, distances pour lesquelles le terme convectif de l'équation 2.11 est négligeable. L'équation 2.15 peut alors être écrite :

$$i\xi h - \frac{\partial^2 h}{\partial \eta^2} = \frac{\eta^2 \exp(-\eta^3/9)}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \quad (2.25)$$

Comme  $\eta$  est très petit, on peut considérer  $\exp(-\frac{\eta^3}{9})$  égal à 1.

La valeur de  $h$  sera donnée par l'expression :

$$h = \lambda(\eta) \int_0^\eta \lambda^{-2}(\eta') \left[ - \int_0^{\eta'} \frac{\eta''^2 \lambda(\eta'')}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} d\eta'' + K_1 \right] d\eta' \quad (2.26)$$

avec :

$$\lambda(\eta) = \exp \{ -(i\xi)^{1/2} \eta \} \quad (2.27)$$

et :

$$K_1 = \int_0^{\infty} \frac{\eta''^2 \lambda(\eta'')}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} d\eta'' \quad (2.28)$$

Ainsi, la dérivée de la fonction  $h$  par rapport à la distance réduite est :

$$\left. \frac{dh}{d\eta} \right|_0 = \frac{2}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \cdot \frac{1}{(i\xi)^{3/2}} \quad (2.29)$$

Cette fonction complexe représentée sous la forme d'amplitude et phase donne :

$$\left. \frac{\partial h}{\partial \eta} \right|_0 = \frac{0.359}{\xi^{3/2}} \quad \text{et} \quad \arg\left(\left. \frac{\partial h}{\partial \eta} \right|_0\right) = -135^\circ \quad (2.30)$$

Ce comportement asymptotique a déjà été proposé dans différents travaux [2.2], [2.4] et [2.16].

Les valeurs calculées par l'équation 2.29 pour  $\xi$  entre 7 et 13 sont aussi rapportées dans le tableau 2.2. On peut conclure que les valeurs de  $\left. \frac{\partial h}{\partial \eta} \right|_0$  données par les équations 2.19 et 2.29 se recourent parfaitement pour des valeurs de  $\xi$  voisines de 13 (voir figure 2.3).

TABLEAU 2.2

Le flux local adimensionnel  $\partial h / \partial \eta|_0$  en fonction de la fréquence adimensionnelle

$\zeta$	D'après Nakoryakov et al [2.10]		D'après l'équation 2.19			D'après l'équation 2.29	
	<i>Re</i>	<i>Im</i>	<i>Re</i>	<i>Im</i>	<i>m</i> <sub>max</sub>	<i>Re</i>	<i>Im</i>
0	0,1795	0	0,179455	0	1		
1	0,1461	-0,08987	0,14618	-0,08986	9		
2	0,06877	-0,1328	0,06886	-0,1329	12		
3	-0,00493	-0,1181	-0,00495	-0,1182	16		
4	-0,04155	-0,07261	-0,04162	-0,07258	21		
5	-0,04110	-0,03149	-0,04107	-0,03137	24		
6	-0,02483	-0,01173	-0,02467	-0,01166	28		
7	-0,01171	-0,00895	-0,01155	-0,00901	33	-0,0137	-0,0137
8	-0,00722	-0,01139	-0,00716	-0,01151	38	-0,0112	-0,0112
9	-0,00762	-0,01197	-0,00764	-0,01205	44	-0,00938	-0,00938
10	-0,00834	-0,01012	-0,00837	-0,01016	51	-0,00801	-0,00801
11	-0,00784	-0,00778	-0,00782	-0,00782	57	-0,00694	-0,00694
12	-0,00664	-0,00617	-0,00652	-0,00629	66	-0,00609	-0,00609
13	-0,00551	-0,00533	-0,00513	-0,00521	73	-0,00540	-0,00540

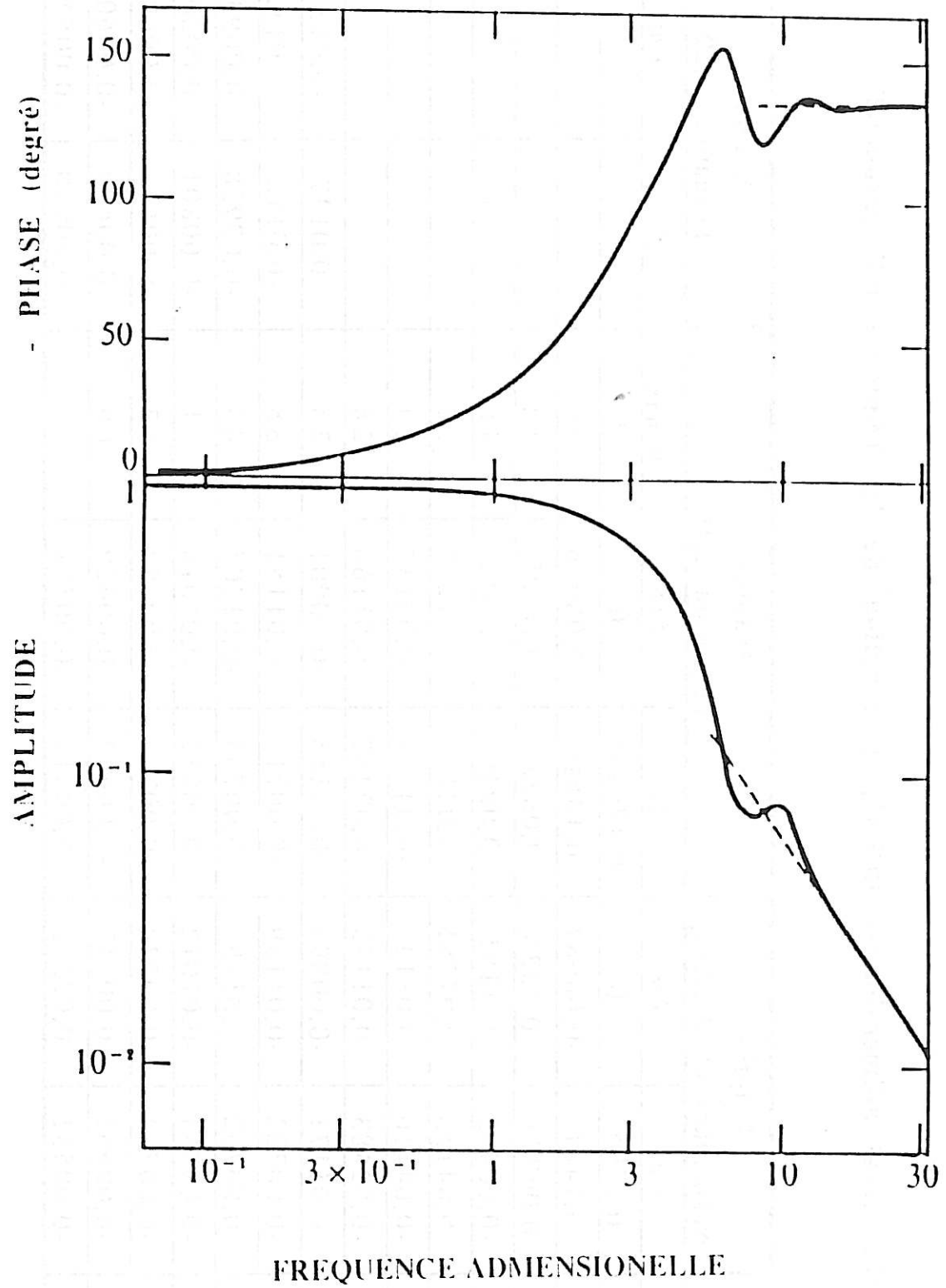


Figure 2.3. : Le flux adimensionnel  $\partial h / \partial \eta|_0$  en fonction de  $\xi$ .

#### 2.4. La réponse en fréquence d'une microélectrode

D'un point de vue expérimental, il faut remarquer que les comportements décrits par les équations 2.19 et 2.29 ont été considérés il y a longtemps comme des comportements d'une microélectrode réelle en basse et en haute fréquence respectivement. En réalité, la fonction  $\frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0$  représente seulement une valeur locale. Si on considère la fréquence  $\omega/2\pi$  à la place de la fréquence adimensionnelle  $\xi$ , alors pour n'importe quelle fréquence  $\omega/2\pi$ , le bord d'attaque d'une microélectrode réelle sera toujours sous un régime de basse fréquence décrit par l'équation 2.19. Comme l'épaisseur de la couche de diffusion, égale à  $3^{2/3}\Gamma(4/3)\delta(x)$  -proportionnelle à  $x^{1/3}$  -, est très petite au bord d'attaque,  $\xi$  paraîtra toujours petit même pour des valeurs élevées de  $\omega/2\pi$ . De plus, même si la surface en question diminue quand  $\omega/2\pi$  augmente, sa contribution au flux total ne peut pas être négligée car son amplitude est constante alors que sur la région de l'électrode soumise à un régime haute-fréquence l'amplitude décroît proportionnellement à  $\xi^{-3/2}$ .

Ainsi, pour arriver à comprendre comment la réponse d'une microélectrode réelle dépend de la fréquence, il est nécessaire d'intégrer l'expression du flux local sur la surface totale de l'électrode, ce flux local étant donné par l'expression :

$$\tilde{j} = D c_{\infty} \left[ \frac{\bar{\alpha}}{D(x-x_1(z))} \right]^{1/3} \left( \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} - \frac{\tilde{\beta}}{\bar{\alpha}} \cdot \frac{dx_1}{dz} \right) \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 \quad (2.31)$$

### 2.4.1. La solution basse fréquence ( $\sigma$ ou $\sigma' \leq 13$ )

#### i) L'électrode rectangulaire

Le flux total sur une électrode rectangulaire  $\tilde{J}_R$  dépend seulement de la composante de vitesse  $\tilde{v}_x = y\tilde{\alpha}$  dans la direction de l'écoulement moyen :

$$\tilde{J}_R = \int_0^L dz \int_0^l \tilde{j}(\omega, x) dx$$

En appliquant l'équation 2.31 avec  $x_1(z) = 0$ , on obtient :

$$\tilde{J}_R = L \int_0^l D \cdot c_\infty \left[ \frac{\tilde{\alpha}}{Dx} \right]^{1/3} \left( \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha} \right) \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 dx \quad (2.32)$$

Comme  $\xi = \omega \left( \frac{x^2}{D\tilde{\alpha}^2} \right)^{1/3}$  on peut réécrire l'expression 2.32 de la façon suivante :

$$\tilde{J}_R = L D c_\infty \left( \frac{\alpha l^2}{D} \right)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha} \frac{3}{2\sigma'} \int_0^{\sigma'} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi \quad (2.33)$$

où :

$$\sigma' = \omega \left( \frac{l^2}{D \tilde{\alpha}^2} \right)^{1/3} \quad (2.34)$$



En définissant la fonction  $H(\sigma')$  comme :

$$H(\sigma') = \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma'} \int_0^{\sigma'} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi \quad (2.35)$$

on obtient :

$$\tilde{J}_R = D c_\infty L \left( \frac{\bar{\alpha} l^2}{D} \right)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} H(\sigma') \quad (2.36)$$

L'expression de  $H(\sigma')$  est obtenue à partir du développement en série 2.19 si  $\sigma' \leq 13$  :

$$H(\sigma') = \frac{3}{2} \sum_{m=0}^{m_{\max}} \frac{(i\sigma')^m}{m+1} \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \Big|_0 \quad (2.37)$$

où les coefficients  $\frac{\partial h_m}{\partial \eta} \Big|_0$  sont donnés dans le tableau 2.1, et  $m_{\max}$  est donné dans le tableau 2.2.

La fonction de transfert électrochimique  $\mathcal{H}(\sigma')$  défini par (2.2) est lié à la fonction de transfert massique adimensionnelle  $H(\sigma')$  par l'expression:

$$\mathcal{H}(\sigma') = n F D c_\infty L \left( \frac{\bar{\alpha} l^2}{D} \right)^{1/3} \frac{H(\sigma')}{\bar{\alpha}}$$

## ii) L'électrode circulaire

Pour l'électrode circulaire le flux total est :

$$\tilde{J}_c = \int_{-R}^R dz \int_{R-\sqrt{R^2-z^2}}^{R+\sqrt{R^2-z^2}} \tilde{j}(x,z,\omega) dx \quad (2.38)$$

$$\tilde{J}_c = \int_{-R}^R dz \int_{R-\sqrt{R^2-z^2}}^{R+\sqrt{R^2-z^2}} [\tilde{j}_a(x,z,\omega) + \tilde{j}_b(x,z,\omega)] dx \quad (2.39)$$

avec :

$$\tilde{j}_a = D c_\infty \left[ \frac{\bar{\alpha}}{D(x-x_1(z))} \right]^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_o \quad (2.40)$$

et :

$$\tilde{j}_b = D c_\infty \left[ \frac{\bar{\alpha}}{D(x-x_1(z))} \right]^{1/3} \frac{\tilde{\beta}}{\bar{\alpha}} \frac{dx_1}{dz} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_o \quad (2.41)$$

Le flux total transversal  $\tilde{J}_b$  est :

$$\tilde{J}_b = \int_{-R}^R dz \int_{R-\sqrt{R^2-z^2}}^{R+\sqrt{R^2-z^2}} \tilde{j}_b(x,z,\omega) dx = 0 \quad (2.42)$$

car  $\tilde{j}_b$  est une fonction impaire en  $z$ .

Pour cette électrode, même si le flux local dans la direction  $z$  ( $\tilde{j}_b$ ) est significatif, le flux total  $\tilde{J}_b$  dans cette direction est égal à zéro. Donc, l'électrode circulaire n'est sensible qu'aux fluctuations du gradient de vitesse dans la direction de l'écoulement.

Pour obtenir le flux total  $\tilde{J}_c$  de l'électrode circulaire on doit procéder à un changement de variable avant d'intégrer l'équation 2.39.

Si on considère un arc NM (voir figure 2.4) dont tous les points sont situés à une même distance  $u$  du bord d'attaque, on peut réécrire l'intégration de la façon suivante :

$$\tilde{J}_c = 2 \int_0^{2R} \int_0^{\Theta^*} D c_\infty \left[ \frac{\bar{\alpha}}{Du} \right]^{1/3} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} \cos \Theta \, du \, R d\Theta \quad (2.43)$$

où  $\cos \Theta \, du \, R d\Theta$  représente la surface infinitésimale sur laquelle on fait l'intégration. L'angle  $\Theta^*$  est défini sur la figure.

Ainsi :

$$\tilde{J}_c = 2 \int_0^{2R} D c_\infty \left[ \frac{\bar{\alpha}}{Du} \right]^{1/3} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} R \, du \int_0^{\Theta^*} \cos \Theta \, d\Theta \quad (2.44)$$

$$\tilde{J}_c = 2 \int_0^{2R} D c_\infty \left[ \frac{\bar{\alpha}}{Du} \right]^{1/3} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} R \sin \, du \quad (2.45)$$

Comme on peut le voir encore dans la figure 2.3 :

$$\sin \Theta^* = \frac{HM}{OM} = \frac{\sqrt{R^2 - \left(\frac{u}{2}\right)^2}}{R} = \sqrt{1 - \left(\frac{u}{2R}\right)^2} \quad (2.46)$$

Ainsi :

$$\tilde{J}_c = 2 \int_0^{2R} D c_\infty \left[ \frac{\tilde{\alpha}}{Du} \right]^{1/3} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha} R \sqrt{1 - \left(\frac{u}{2R}\right)^2} du \quad (2.47)$$

Dans cette expression la distance  $u$  du bord d'attaque est reliée à la fréquence adimensionnelle  $\xi$  par l'expression :

$$\xi = \omega \left( \frac{u^2}{D\alpha^2} \right)^{1/3} \quad (2.48)$$

Ici, comme on l'a fait pour l'électrode rectangulaire, on peut écrire l'expression de cette intégrale par rapport à  $\xi$  :

$$\tilde{J}_c = c_\infty (\tilde{\alpha} D^2 d^5)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha} \frac{3}{2\sigma^{5/2}} \int_0^\sigma \sqrt{\sigma^3 - \xi^3} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi \quad (2.49)$$

où :

$$\sigma = \omega \left( \frac{d^2}{D\tilde{\alpha}^2} \right)^{1/3}$$

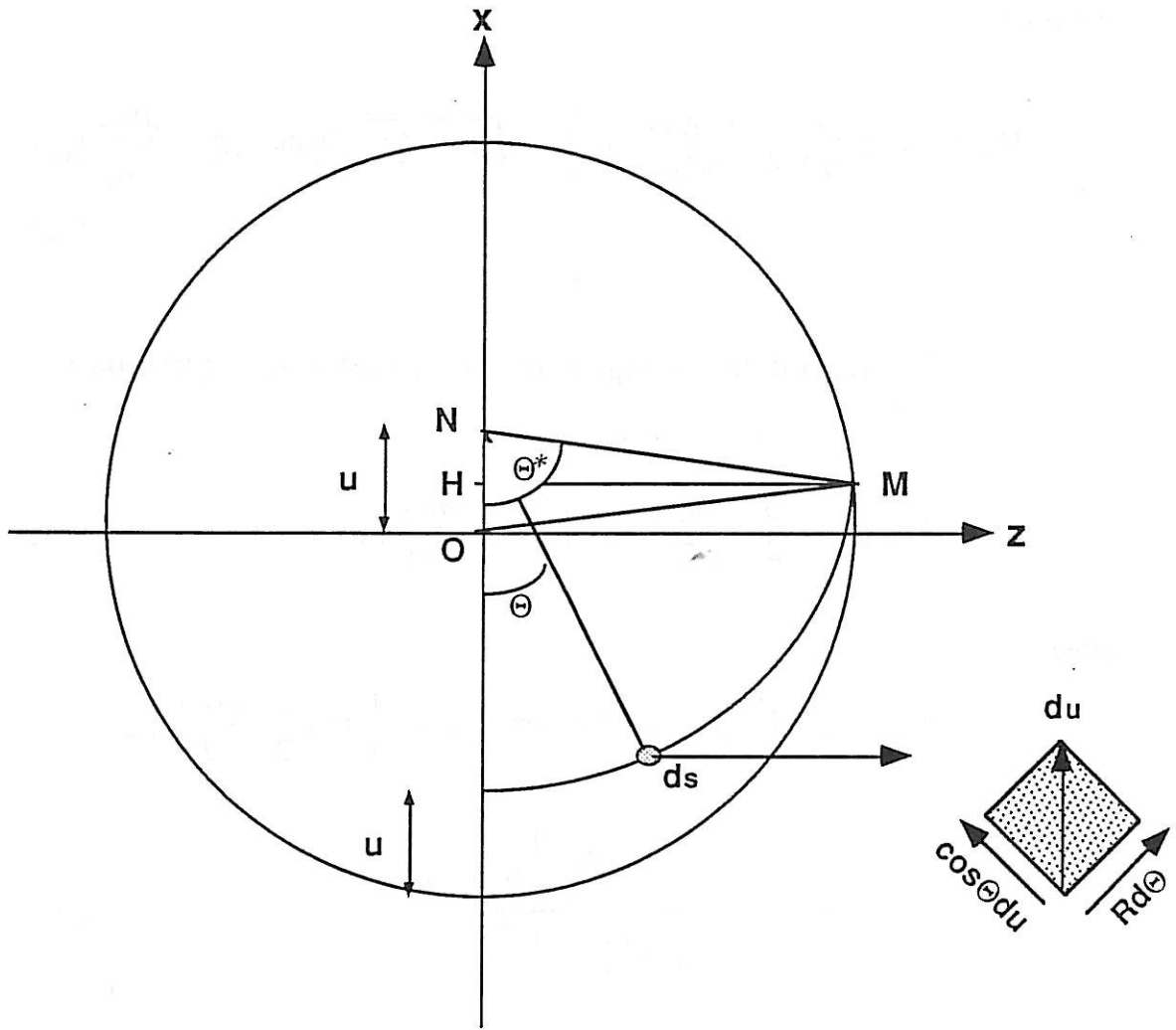


Figure 2.4. : Schéma pour l'intégration du flux de matière sur la sonde circulaire.

En posant :

$$H_x(\sigma) = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\sigma^{5/2}} \int_0^{\sigma} \sqrt{\sigma^3 - \xi^3} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi \quad (2.50)$$

cette expression peut être réécrite sous la forme :

$$\tilde{J}_c = c_{\infty} (\bar{\alpha} D^2 d^5)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} H_x(\sigma) \quad (2.51)$$

Ainsi :

$$H_x(\sigma) = \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma^{5/2}} \sum_{m=0}^{m_{\max}} \left( \int_0^{\sigma} \sqrt{\sigma^3 - \xi^3} (i\xi)^m d\xi \right) \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \Big|_0 \quad (2.52)$$

En faisant un changement de variables ( $\varepsilon = \xi/\sigma$ ), on a :

$$H_x(\sigma) = \frac{3}{2} \sum_{m=0}^{m_{\max}} (i\sigma)^m I_m \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \Big|_0 \quad (2.53)$$

avec :

$$\begin{aligned} I_m &= \int_0^1 (1 - x^3)^{1/2} \varepsilon^m d\varepsilon = \frac{1}{3} B\left(\frac{3}{2}, \frac{m+1}{3}\right) = \\ &= \sqrt{\pi/6} \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{3} + \frac{1}{6}\right)} \end{aligned} \quad (2.54)$$

où B et  $\Gamma$  sont les fonctions Beta et Gama. On a en particulier  $I_0 = 0,8413$ .

La fonction de transfert électrochimique  $\mathcal{H}_x(\sigma)$  défini par (2.2) est lié à la fonction de transfert massique adimensionnelle  $H_x(\sigma)$  par l'expression:

$$\mathcal{H}_x(\sigma) = n F c_{\infty} (\bar{\alpha} D^2 d^5)^{1/3} \frac{H_x(\sigma)}{\bar{\alpha}}$$

Dans le domaine de fréquence  $\sigma$  ou  $\sigma'$  considéré, tous les points de la surface de la microélectrode sont gouvernés par le régime basse fréquence.

Dans l'état quasi stationnaire,  $\sigma$  et  $\sigma'$  tendent vers zéro. A partir des équations 2.36 et 2.51 on obtient :

$$\begin{aligned} \tilde{J}_R &= D c_\infty L \left( \frac{\bar{\alpha} l^2}{D} \right)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} H(o) \\ &= \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} D c_\infty L \left( \frac{\bar{\alpha} l^2}{D} \right)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} \tilde{J}_c &= c_\infty (\bar{\alpha} D^2 d^5)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} H_X(o) \\ &= \frac{3}{2} \cdot 0.8413 \cdot \frac{1}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} c_\infty (\bar{\alpha} D^2 d^5)^{1/3} \frac{\tilde{\alpha}}{\bar{\alpha}} \end{aligned} \quad (2.56)$$

A partir des équations 2.8 et 2.9 on vérifie que :

$$\frac{\tilde{J}_R}{\tilde{\alpha}} = \frac{1}{3} \frac{\bar{J}_R}{\bar{\alpha}} \quad \text{et} \quad \frac{\tilde{J}_c}{\tilde{\alpha}} = \frac{1}{3} \frac{\bar{J}_c}{\bar{\alpha}} \quad (2.57)$$

Les expressions analytiques des fonctions de transfert pour les électrodes rectangulaires et circulaires données par les équations 2.37 et 2.53 représentent un bon accord avec les expressions données par Nakoryakov et al [2.7] et obtenues par une technique d'ajustement à partir d'une intégration numérique, pour  $\sigma$  et  $\sigma' \leq 6$  :

$$\frac{|H(\sigma')|}{|H(o)|} = (1 + 0.056 \sigma'^2 + 0.00126 \sigma'^4)^{-1/2} \quad (2.58)$$

$$\frac{|H_X(\sigma)|}{|H_X(o)|} = (1 + 0.049 \sigma^2 + 0.0006 \sigma^4)^{-1/2} \quad (2.59)$$

et :

$$\arg H = -\operatorname{arctg} [ 0.276 \sigma' (1 + 0.02 \sigma'^2 - 0.00026 \sigma'^4) ] \quad (2.60)$$

$$\arg H_x = -\operatorname{arctg} [ 0.242 \sigma (1 + 0.0124 \sigma^2 - 0.00015 \sigma^4) ] \quad (2.61)$$

Dans le tableau 2.3, les résultats pour la sonde rectangulaire obtenus par l'expression 2.37 sont comparés en module et phase aux résultats obtenus à partir des expressions 2.58 et 2.60.

Les résultats obtenus par cette expression 2.37 sont en désaccord avec l'expression pour les basses fréquences présentée par Fortuna et Hanratty [2.13] et rappelée par Talbot et Steinert [2.14], mais ils sont tout à fait cohérents avec les résultats obtenus par intégration numérique de Mao et Hanratty [2.15].

#### 2.4.2. La solution haute fréquence ( $\sigma$ ou $\sigma' > 13$ )

##### i) L'électrode rectangulaire

Si  $\sigma'$  est plus grand que 13, l'intégration doit être faite en deux parties car la région du bord de fuite de l'électrode est caractérisée par un régime de haute fréquence :

$$H(\sigma') = \frac{3}{2 \sigma'} \left[ \int_0^{\sigma_1'} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi + \int_{\sigma_1'}^{\sigma'} \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi \right] \quad (2.62)$$



TABLEAU 2.3

Module et phase de la fonction  $H(\sigma')$  pour l'électrode rectangulaire

$f^+ = \sigma'/2\pi$	$\sigma'$	D'après équation 2.37		D'après équations 2.58 et 2.60 (Nakoryakov et al)		D'après équation 2.64	
		A/A(o)	$\theta$	A/A(o)	$\theta$	A/A(o)	$\theta$
0	0	1	0	1	0		
0,159	1	0,97289	-15,7	0,97254	-15,7		
0,318	2	0,89732	-30,5	0,89652	-30,7		
0,477	3	0,78894	-43,7	0,78908	-43,8		
0,637	4	0,66877	-54,3	0,67137	-54,2		
0,796	5	0,55701	-61,7	0,56011	-61,6	0,5290	-62,9
0,955	6	0,46703	-66,1	0,46379	-66,4	0,45280	-65,9
1,114	7	0,40187	-68,4	0,38435	-69,10	0,39658	-68,1
1,273	8	0,35613	-69,7			0,35323	-69,9
1,432	9	0,32205	-70,9			0,31871	-71,3
1,592	10	0,2943	-72,1			0,29053	-72,5
1,751	11	0,2705	-73,2			0,2671	-73,5
1,910	12	0,2497	-73,9			0,2472	-74,4
2,069	13	0,2313	-73,3			0,2302	-75,1

La première intégrale correspond au domaine basse fréquence et la deuxième au domaine haute fréquence. Les expressions 2.19 et 2.29 de  $\frac{\partial h}{\partial \eta}|_0$  doivent être utilisées respectivement pour chaque partie.

Ainsi,

$$H(\sigma') = \frac{3}{2 \sigma'} \left[ \sum_{m=0}^{m_{\max}} \frac{\sigma_1'}{m+1} (i\sigma_1')^m \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \Big|_0 \right. \\ \left. + \frac{2}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \left( \frac{2}{i^{3/2} \sigma_1'^{1/2}} - \frac{2}{i^{3/2} \sigma_1'^{1/2}} \right) \right]$$

ou encore,

$$H(\sigma') = \frac{1}{\sigma'} B(\sigma_1') - \frac{2}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \frac{1}{(i\sigma')^{3/2}} \quad (2.63)$$

où :

$$B(\sigma_1') = \frac{3}{2} \left[ \sum_{m=0}^{m_{\max}} \frac{i^m \sigma_1'^{m+1}}{m+1} \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \Big|_0 \right. \\ \left. + \frac{4}{3^{5/3} \Gamma(4/3) i^{3/2} \sigma_1'^{1/2}} \right]$$

$B(\sigma_1')$  a été calculé pour  $\sigma_1' \leq 13$  et sa valeur est constante dans le domaine de fréquence  $6 \leq \sigma \leq 13$  :  $B(\sigma') = -i$ . Ce résultat indique que l'équation 2.62 est valable pour  $\sigma' \geq 6$ . Cette équation peut être écrite sous la forme :

$$\frac{H(\sigma')}{H(0)} = \frac{3,715}{i\sigma'} - \frac{3,99}{(i\sigma')^{3/2}} \quad (2.64)$$

On peut observer qu'un recouvrement très satisfaisant entre les équations 2.37 et 2.64 est obtenu pour  $6 \leq \sigma' \leq 13$  (voir tableau 2.3).

L'équation 2.64 est identique à celle proposée par Nakoryakov et al [2.16] et obtenue par une procédure d'ajustement à partir de la variation de  $H(\sigma')$ , déterminée par une intégration numérique.

## ii) L'électrode circulaire

En utilisant pour l'électrode circulaire la même partition entre les domaines BF et HF que celle présentée pour l'électrode rectangulaire, l'expression de la fonction de transfert a la forme :

$$H_x(\sigma) = \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma^{5/2}} \left( \sum_{m=0}^{m_{\max}} \left( \int_0^{\sigma_1} \sqrt{\sigma^3 - \xi^3} (i\xi)^m d\xi \right) \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \Big|_0 \right. \\ \left. + \frac{2}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \int_{\sigma_1}^{\sigma} \sqrt{\sigma^3 - \xi^3} \frac{d\xi}{(i\xi)^{3/2}} \right) \quad (2.65)$$

Dans l'équation 2.65, la partie qui dépend de  $\sigma_1$  ne peut pas être séparée d'une façon explicite comme on a fait pour l'équation 2.63. En tout cas, l'intégration numérique a montré que  $H_x(\sigma)$  ne dépend pas de  $\sigma_1$  pour  $6 \leq \sigma_1 \leq 13$  et que les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expression proposée par Nakoryakov et al [2.16] :

$$\frac{H_x(\sigma)}{H_x(0)} = \frac{4,416}{i\sigma} - \frac{5,3}{(i\sigma)^{3/2}} \quad (2.66)$$

Ainsi, comme on peut le vérifier à partir des équations 2.64 et 2.66, l'amplitude de la fonction de transfert à des fréquences élevées est proportionnel à l'inverse de la fréquence et la phase limite est égale à  $-90^\circ$ .

Les variations de  $H(\sigma')$  et de  $H_x(\sigma)$  en fonction de la fréquence adimensionnelle sont présentées, en module et en phase, dans la figure 2.5. Dans une première approximation ces deux courbes sont déplacées d'un facteur 1,14, ce qui est en accord avec la valeur donnée par Fortuna et Hanratty [2.13]. Ce facteur a été expliqué dans ce travail par le fait qu'une électrode circulaire de diamètre  $d$  produit le même courant qu'une électrode rectangulaire de largeur  $l = 0,82 d$  et de longueur  $d$ . Le facteur 1,14 est en accord avec  $(0,82)^{2/3}$  appliqué aux formules de fréquences réduites  $\sigma'$  et  $\sigma$ .

## 2.5. La bi-électrode circulaire

Comme il a été dit auparavant, si on fait l'addition des courants qui sont mesurés sur chaque demi-cercle de la bi-sonde circulaire (voir figure 2.1), celle-ci se comporte bien sûr comme une électrode circulaire ordinaire qui mesure les fluctuations de vitesse  $\tilde{v}_x = y \tilde{\alpha}_x$  dans la direction de l'écoulement. On doit dans ce cas utiliser la fonction de transfert  $H_x(\sigma)$  qui vient d'être présentée.

En revanche, si on mesure la différence  $I_1 - I_2$  on élimine l'effet de la composante fluctuante  $\tilde{v}_x$ , qui est identique sur les deux demi-cercles de la sonde, et on mesure l'influence de la composante  $\tilde{v}_z = y \tilde{\beta}$ . Cela s'explique physiquement par la symétrie des deux parties de la sonde par rapport à l'écoulement moyen : la séparation entre les deux demi-sondes est parfaitement aligné sur celui-ci. On peut mieux comprendre le phénomène en regardant la géométrie de la couche de diffusion par rapport à la sonde (figure 2.6). On vérifie que dans la direction de l'écoulement (longitudinal) les profils et en conséquence les gradients de concentration sont identiques sur les deux demi-sondes :

$$\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x} (x, y, z) = \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial x} (x, y, -z)$$

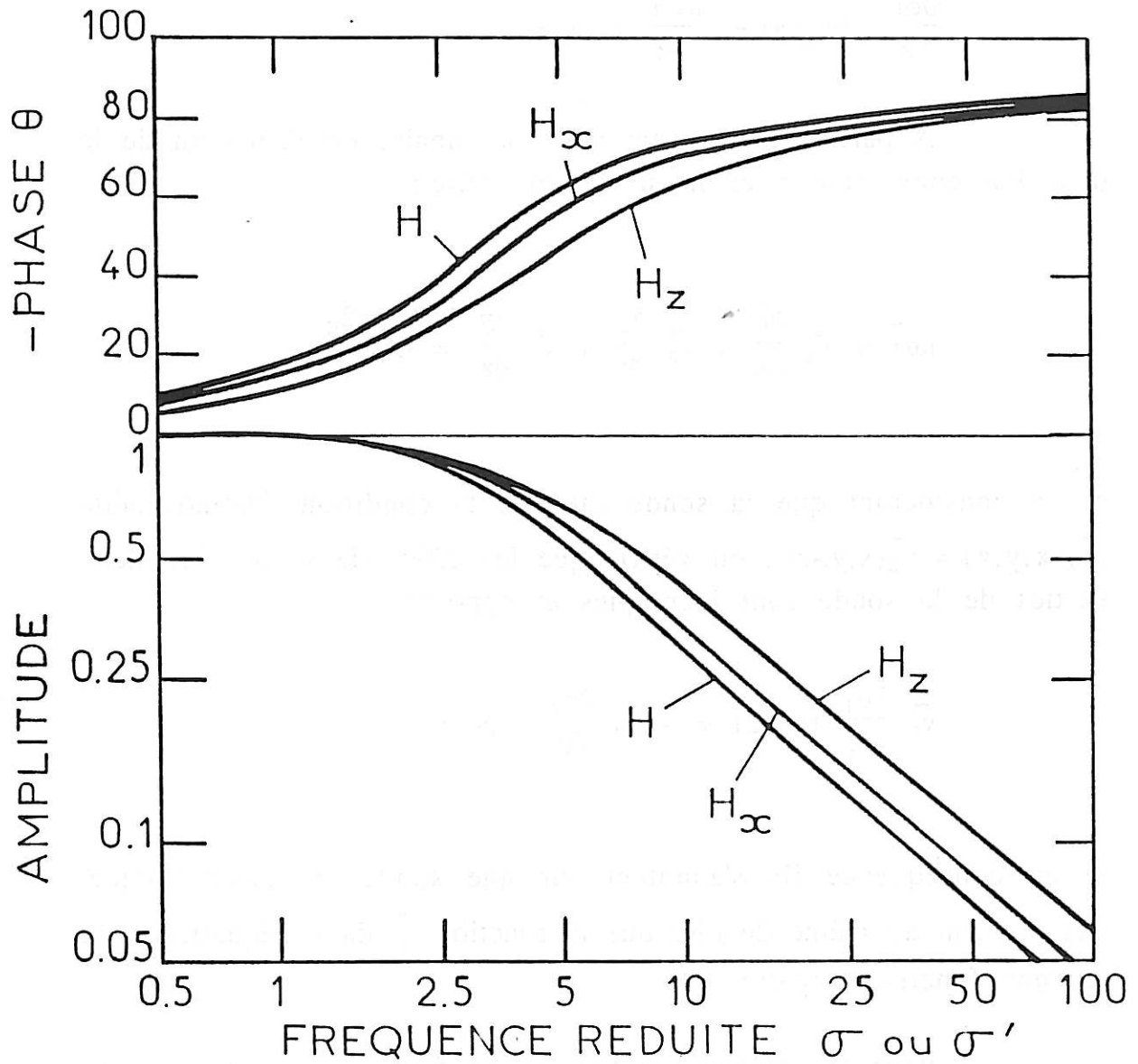


Figure 2.5. : Fonctions de transfert massique adimensionnelles pour les microélectrodes rectangulaire ( $H$ ), circulaire ( $H_x$ ) et bi-circulaire ( $H_z$ ).

Si on regarde dans la direction transversale on voit que les profils de concentration sur les parties de la sonde sont exactement opposés, cela veut dire :

$$\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial z}(x,y,z) = - \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial z}(x,y,-z)$$

A partir de la partie non stationnaire de l'équation de la diffusion convective pour la sonde circulaire :

$$i\omega \bar{c} + \tilde{v}_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \tilde{v}_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \quad (2.67)$$

et en considérant que la sonde satisfait la condition d'homogénéité ( $\tilde{v}_z(x,y,z) = \tilde{v}_z(x,y,-z)$ ), on vérifie que les effets de  $\tilde{v}_z$  sur les deux parties de la sonde sont identiques et opposés ,

$$\tilde{v}_z \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial z}(x,y,z) = - \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial z}(x,y,-z) ,$$

et en conséquence ils s'annulent sur une sonde circulaire unique. Cela revient au même de dire que la fonction  $\tilde{j}_b$  dans l'équation 2.42 est une fonction impaire.

Pour les mêmes raisons, si on fait la différence  $I_1 - I_2$  entre les courants mesurés, on élimine les termes  $\tilde{v}_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x}$  et  $\tilde{v}_y \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}$  et on gardera cette fois-ci un terme égal à  $2\tilde{v}_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}$ . Cela revient au même de dire que  $\tilde{j}_a$  dans l'équation 2.39 sera égal à zéro et qu'on aura seulement l'effet de  $\tilde{j}_b$ .

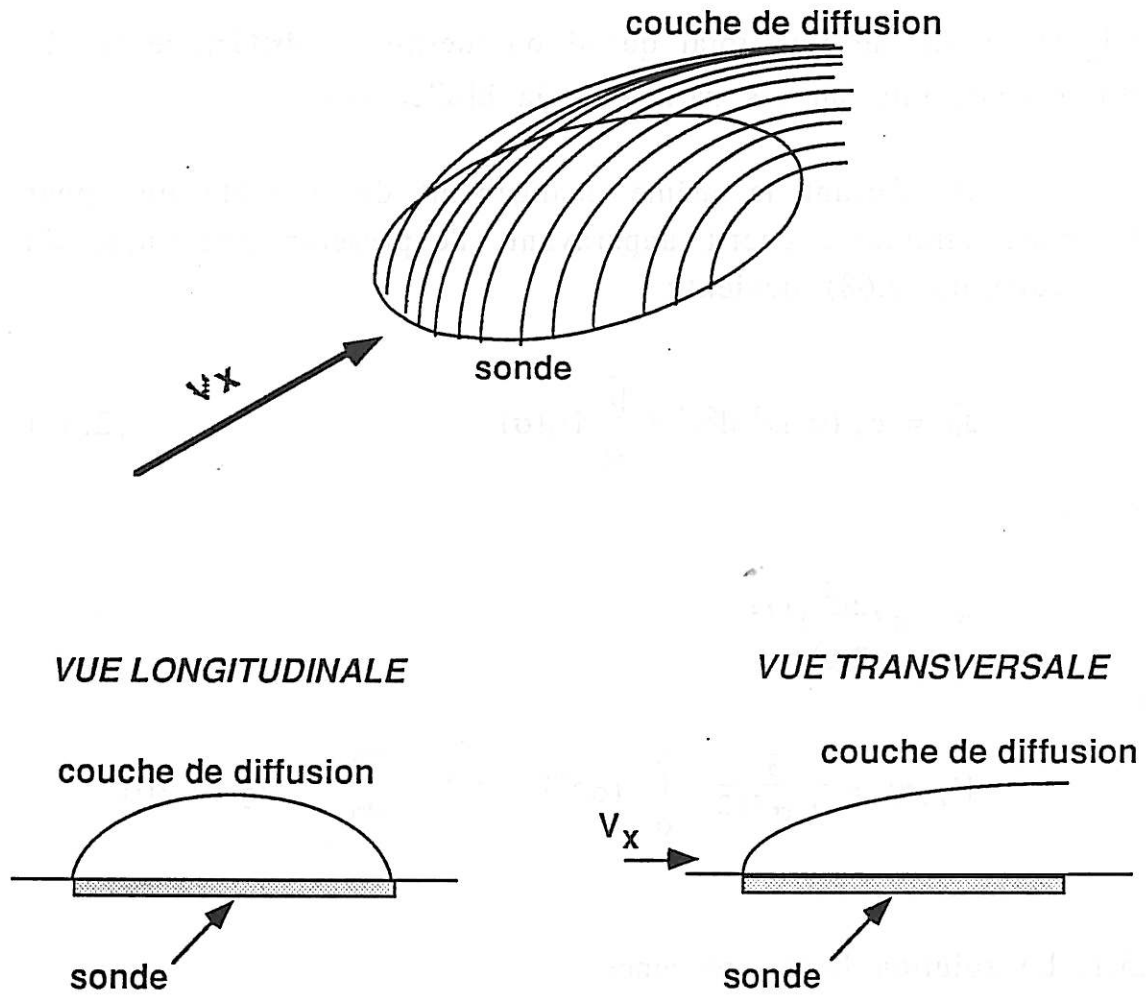


Figure 2.6 : La sonde circulaire et la couche de diffusion

Ainsi, l'équation du flux total sera réduite à :

$$\tilde{J}_d = \int_{-R}^R dz \int_{R-\sqrt{R^2-z^2}}^{R+\sqrt{R^2-z^2}} [\tilde{j}_b(x,z,\omega)] dx \quad (2.68)$$

où  $\tilde{J}_d$  représente le flux total quand on mesure la différence  $I_1 - I_2$  entre les courants sur les parties de la bi-électrode.

En faisant le même changement de variable que pour l'électrode circulaire décrit auparavant, l'expression analytique du flux (équation 2.68) devient :

$$\tilde{J}_d = c_\infty (\tilde{\alpha} D^2 d^5)^{1/3} \frac{\tilde{\beta}}{\tilde{\alpha}} H_z(\sigma) \quad (2.69)$$

avec :

$$\sigma = \omega \left( \frac{d^2}{D\tilde{\alpha}^2} \right)^{1/3}$$

et :

$$H_z(\sigma) = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\sigma^{5/2}} \int_0^\sigma (\sigma^{3/2} - \xi^{3/2}) \left. \frac{\partial h}{\partial \eta} \right|_0 d\xi \quad (2.70)$$

### 2.5.1. La solution basse fréquence

Pour  $\sigma \leq 13$  on peut utiliser l'expression de  $\left. \frac{\partial h}{\partial \eta} \right|_0$  de l'équation 2.19. Ainsi,  $H_z(\sigma)$  devient :

$$H_z(\sigma) = \frac{9}{4} \sum_0^{m_{\max}} (i\sigma)^m \frac{1}{(m+1)(m+\frac{5}{2})} \left. \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \right|_0 \quad (2.71)$$

Cette expression correspond aussi à une situation où toute la surface de la sonde est soumise à un régime basse fréquence. Pour  $\sigma \leq 6$  on peut utiliser les expressions simplifiées:



$$\frac{|H_Z(\sigma)|}{|H_Z(0)|} = (1 + 0.0352 \sigma^2 + 0.000246 \sigma^4)^{-1/2}$$

et :

$$\arg H_Z = -\arctg [ 0.1974 \sigma (1 + 0.00321 \sigma^2) ]$$

qui ont été obtenues par ajustement à partir de l'équation 2.71.

### 2.5.2. La solution haute fréquence

Pour des valeurs élevées de fréquence, comme auparavant, l'intégration sera faite en deux parties :

$$H_Z(\sigma) = \frac{3}{2 \sigma^{5/2}} \int_0^{\sigma_1} (\sigma^{3/2} - \xi^{3/2}) \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi$$

$$+ \frac{3}{2 \sigma^{5/2}} \int_{\sigma_1}^{\sigma} (\sigma^{3/2} - \xi^{3/2}) \frac{\partial h}{\partial \eta} \Big|_0 d\xi \quad (2.72)$$

l'une correspondant au régime basse fréquence l'autre au régime haute fréquence(c.f. paragraphe 2.4.2).

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 H_z(\sigma) = & \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma^{5/2}} \int_0^{\sigma_1} [ (\sigma^{3/2} - \xi^{3/2}) \sum_0^{\infty} (i\xi)^m \left. \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \right|_0 ] d\xi \\
 & + \frac{3}{2} \frac{1}{\sigma^{5/2}} \int_{\sigma_1}^{\sigma} (\sigma^{3/2} - \xi^{3/2}) \frac{2}{3^{5/3} \Gamma(4/3)} \cdot \frac{1}{(i\xi)^{3/2}} d\xi
 \end{aligned} \tag{2.73}$$

qui a pour solution :

$$H_z(\sigma) = \frac{1}{i\sigma} - \frac{1,615}{(i\sigma)^{3/2}} - \frac{B'(\sigma_1)}{\sigma^{5/2}} \tag{2.74}$$

avec :

$$B'(\sigma_1) = \frac{3}{2} \left[ \sum_0^{m_{\max}} \frac{i^m \sigma_1^{m+5/2}}{m+5/2} \left. \frac{\partial h_m}{\partial \eta} \right|_0 - \frac{2\sigma_1}{3^{5/3} \Gamma(4/3) i^{3/2}} \right] \tag{2.75}$$

La valeur de  $B'(\sigma_1)$  est sensiblement constant pour  $6 < \sigma_1 < 13$  :

$$B'(\sigma_1) = 1,5 - i 0,75$$

Quand  $\sigma = 0$ , on a :

$$H_z(0) = 0,9 \cdot \left. \frac{\partial h_0}{\partial \eta} \right|_0 = 0,1615 \tag{2.76}$$

En conséquence :

$$\frac{H_z(\sigma)}{H_z(0)} = \frac{6,19}{i \sigma} - \frac{10}{(i\sigma)^{3/2}} - \frac{9,29 - 4,64 i}{\sigma^{5/2}} \quad (2.77)$$

La variation de  $H_z(\sigma)/H_z(0)$  en fonction de  $\sigma$  est présentée en module et phase dans la figure 2.5.

## LISTE DE SYMBOLES

-	valeur moyennée dans le temps
$Re$	partie reel
$\sim$	quantité complexe

*Minuscules latines*

$c$	concentration (mole/cm <sup>3</sup> )
$c_{\infty}$	concentration au sein de la solution (mole/cm <sup>3</sup> )
$d$	diamètre de la sonde et de la bi-sonde circulaires (cm)
$f$	fréquence (s <sup>-1</sup> )
$f_m$	concentration adimensionnelle (éqn. 2.22)
$h_m$	concentration adimensionnelle (éqn. 2.13)
$h(t)$	réponse impulsionnelle du système
$i$	$i^2 = -1$
$j$	flux de matière local (mole.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
$j_a$	flux de matière local du aux fluctuations de $\alpha$ (mole.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
$j_b$	flux de matière local du aux fluctuations de $\beta$ (mole.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )
$l$	épaisseur de la sonde rectangulaire (cm)
$n$	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox
$t$	temps (s)
$u$	distance du bord d'attaque (Fig. 2.4) (cm)
$v$	vitesse (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_x$	vitesse dans la direction x (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_y$	vitesse dans la direction y (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_z$	vitesse dans la direction z (cm.s <sup>-1</sup> )
$x, z$ et $y$	coordonnées dans les direction longitudinale, transverse et normale (cm)
$x_1(z)$	distance du bord d'attaque (Fig. 2.2) (cm)

*Majuscules latines*

$D$	coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$F$	nombre de Faraday ( $F = 96500$ C/equiv.)

$\mathcal{H}(f)$	Fonction de transfert électrochimique (C)
$H(\sigma')$	Fonction de transfert pour la sonde rectangulaire
$H_x(\sigma)$	Fonction de transfert pour la sonde circulaire
$H_z(\sigma)$	Fonction de transfert pour $I_1$ - $I_2$ de la bi-sonde circulaire
HM et OM	segment de droites définis dans la Fig. 2.4 (cm)
I	courant électrique (A)
$I_1$ et $I_2$	courants sur chaque demi-sonde (A)
$I_m$	intégrale définie par (2.54)
J	flux massique total (mole.s <sup>-1</sup> )
$J_R$	flux massique total pour la sonde rectangulaire (mole.s <sup>-1</sup> )
$J_c$	flux massique total pour la sonde circulaire (mole.s <sup>-1</sup> )
$J_b$	flux massique total transversal (mole.s <sup>-1</sup> )
$J_d$	flux massique total pour la bi-sonde circulaire ( $I_1$ - $I_2$ ) (mole.s <sup>-1</sup> )
L	largeur de la sonde rectangulaire (cm)
NM	arc défini dans la Fig. 2.4 (rad)
R	rayon de la sonde circulaire (cm)
$Sc$	nombre de Schmidt
$W_{\alpha\alpha}$	densité spectrale de puissance des fluctuations du gradient de vitesse (s <sup>-1</sup> )
$W_{ii}$	densité spectrale de puissance des fluctuations du courant de diffusion (A <sup>2</sup> /Hz)

### *Minuscules grecques*

$\alpha$	gradient de vitesse dans la direction x (s <sup>-1</sup> )
$\beta$	gradient de vitesse dans la direction z (s <sup>-1</sup> )
$\delta_D$	épaisseur de la couche de diffusion (cm)
$\varepsilon$	fréquence adimensionnelle ( $\varepsilon = \xi/\sigma$ )
$\zeta$	constante numérique: $\zeta = -0,560044$
$\eta$	distance adimensionnelle (éqn. 2.14)
$\theta$	déphasage (degré)
$\nu$	viscosité cinématique (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\xi$	fréquence adimensionnelle (eqn. 2.14)
$\tau$	distance adimensionnelle (éqn. 2.22)
$\sigma$	fréquence réduite (éqn 2.49)
$\sigma'$	fréquence réduite (éqn 2.34)
$\omega$	fréquence: $\omega = 2\pi f$ (rad.s <sup>-1</sup> )

*Majuscules grecques*

B	fonction Beta
$\Gamma$	fonction Gama
$\Theta$ et $\Theta^*$	angles définis dans la Fig. 2.4 (rad)

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[2.1] *Max J.* - "Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mêmes physiques" - Masson (1972).

[2.2] *Deslouis C., Gil O., et Tribollet B.* - "Frequency response of electrochemical sensors to hydrodynamic fluctuations" - J. Fluid Mech., 215, 85-100 (1990).

[2.3] *Patel R.D., McFeely J.J. and Jolls K.R.* - "Wall mass transfer in laminar pulsatile flow in a tube" - AIChE J., 21, 259 (1975).

[2.4] *Nakoryakov V.E., Kashinsky O.N. and Kozmenko B.K.* - "Electrochemical method for measuring turbulent characteristics of gas-liquid flows" - Measuring techniques in Gas-Liquid Two Phase Flows, IUTAM Symposium, Nancy, France (1983).

[2.5] *Deslouis C., Tribollet B., et Viet L.* - "The correlation between momentum and mass transfer for a turbulent or periodic flow in a circular pipe by electrochemical methods" - Annals New York Academy of Sciences 404, 471 (1983).

[2.6] *Robin S.* - "Etude de la turbulence pariétale par la méthode électrochimique" - Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1987).

[2.7] *Mollet L., Dumargue P., Daguene M. et Bodirot D.* - "Calcul du flux limite de diffusion sur une microélectrode de section circulaire. Equivalence avec une électrode de section rectangulaire. Vérification expérimentale dans le cas du disque tournant en régime laminaire" - Electrochimica Acta, 19, 841 (1974).

- [2.8] *Ling S.C.* - "Heat transfer from a small isothermal span wise strip on an insulated boundary" - Trans. Am. Soc. Mech. Engrs, Series C, J. Heat Transfer, 85, 230 (1963).
- [2.9] *Lévêque M.A.* - "Transmission de chaleur par convection" - Ann. Mines, 13, 283 (1928).
- [2.10] *Nakoryakov V.E., Budukov A.P., Kashinsky O.N. and Geshev P.I.* - "Electrodifffusion method of investigation into the local structure of turbulent flows" - Edited by V.G. Gasenko, Novosibirsk (1986) en russe.
- [2.11] *Pedley T.J.* - "On the forced heat transfer from a hot film embedded in the wall in two-dimensional unsteady flow" - J.F.M., 55, 329 (1972).
- [2.12] *Newman J.* - "Numerical solution of coupled, ordinary, differential equations" - Ind. Engng Chem., 7, 514 (1968).
- [2.13] *Newman J.* - "Electrochemical Systems" - Prentice Hall, Englewoods Cliffs, N.J. (1973).
- [2.14] *Deslouis C., Tribollet B. et Vorotyntsev M.A.* - "Diffusion-convection impedance of microelectrodes" - J. Electrochem. Soc. (sous presse)
- [2.15] *Deslouis C. et Tribollet B.* - "Mass transfer for a modulated flow at a rotating disk electrode ; asymptotic solutions" - J. Electroanal. Chem., 185, 171 (1985).
- [2.16] *Fortuna G. and Hanratty T.J.* - "Frequency response of the boundary layer on wall transfer probes" - Int. J. Heat Mass Transfer, 14, 1499 (1971).
- [2.17] *Talbot L. and Steinert J.J.* - " The frequency response of electrochemical wall shear probes in pulsatile flow" - Transactions of the ASME, J. of Biomechanical Engineering, 109, 60 (1987).
- [2.18] *Mao Z.X. and Hanratty T.J.* - "The use of scalar transport probes to measure wall shear stress in a flow with imposed oscillations" - Experiments in Fluids, 3, 129 (1985).

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

Secondly, it highlights the role of internal controls in preventing fraud and errors. Strong internal controls are essential for ensuring the integrity of the financial statements.

Thirdly, the document addresses the importance of timely reporting. Delays in reporting can lead to a loss of confidence in the organization's financial health.

Finally, it discusses the impact of external audits. Regular audits by independent third parties provide an objective assessment of the organization's financial position.

In conclusion, the document stresses that a robust financial reporting system is crucial for the long-term success and sustainability of any organization.

The following sections provide a detailed overview of the various components and processes involved in financial reporting.

1. **Accounting Cycle:** A systematic process of recording, summarizing, and reporting the financial transactions of an organization.

2. **Journal Entries:** The initial recording of a transaction in the accounting system, showing the debit and credit amounts.

3. **Trial Balance:** A statement that lists the debit and credit balances of all accounts to ensure that the accounting system is in balance.

4. **Income Statement:** A financial statement that shows the revenues, expenses, and net income or loss over a specific period.

5. **Balance Sheet:** A financial statement that provides a snapshot of the organization's financial position at a specific point in time, showing assets, liabilities, and equity.



## CHAPITRE N° 3

### LA VERIFICATION EXPERIMENTALE DES FONCTIONS DE TRANSFERT MASSIQUE

#### 3.1. Introduction

Contrairement aux études théoriques sur les fonctions de transfert massique des sondes électrochimiques présentées dans le chapitre précédent, il n'y avait pas jusqu'à présent de vérifications expérimentales convaincantes de ces fonctions. Cela est dû surtout à la difficulté d'obtenir des écoulements convenablement modulés dans un canal. Dans ce travail, cette difficulté a été surmontée grâce à la modulation du champ de vitesse à l'aide de deux dispositifs différents: le disque tournant [3.1] et le cône-et-plan [3.2].

Le disque tournant -d'utilisation classique en électrochimie- a été employé pour la vérification expérimentale de la fonction de transfert des sondes circulaires qui ont été placées excentrées sur le disque. A cause de la complexité de la géométrie de l'écoulement à sa surface (voir Fig.3.2), le disque tournant ne peut pas être utilisé pour des mesures sur une électrode rectangulaire.

Dans le déroulement de ce travail on a eu l'idée de moduler l'écoulement cône-et-plan pour vérifier les fonctions de transfert massique sur des sondes circulaires et rectangulaires. Le cône-et-plan est largement utilisé en rhéologie pour des mesures de viscosité et a été employé antérieurement [3.3] pour des mesures électrochimiques en régime stationnaire dans l'étude d'une électrode circulaire tri-segmentée (voir chapitre 4). Dans cet équipement les électrodes ont été placées à la surface d'un plan immobile sur lequel tourne le cône.

Il faut remarquer que, aussi bien pour le disque tournant que pour le cône-et-plan, on module la vitesse de rotation, soit du disque soit du cône, et on mesure expérimentalement la fonction de transfert entre la réponse du courant et cette modulation de la rotation ( $\tilde{I}/\tilde{\Omega}$ ) qui n'est rien d'autre que l'impédance électrohydrodynamique (EHD) d'application déjà classique en électrochimie [3.4].

Cette impédance est reliée à la fonction de transfert électrochimique  $\mathcal{H}(f)$  -entre le courant de diffusion et la modulation du gradient de vitesse à la surface de l'électrode ( $\tilde{I}/\tilde{\alpha}$ )- par l'expression :

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{\alpha}} \cdot \frac{\tilde{\alpha}}{\tilde{\Omega}} \quad (3.1)$$

où  $\tilde{\alpha}/\tilde{\Omega}$  est la fonction de transfert hydrodynamique ( $Z_{HD}$ ) entre les fluctuations du gradient de vitesse et les fluctuations de la vitesse de rotation du disque ou du cône. Il faut donc connaître la valeur de cette fonction pour pouvoir obtenir  $\mathcal{H}(f)$  - qui est relié aux fonctions de transfert massique  $H(\sigma')$  et  $H_x(\sigma)$  (voir chapitre 2) - à partir des mesures expérimentales de l'impédance EHD. Pour le disque tournant la fonction hydrodynamique a été déterminée antérieurement [3.5], [3.6], pour le cône-et-plan cette détermination a été faite dans le développement de cette thèse [3.2].

Dans ce chapitre, la détermination de la fonction hydrodynamique pour le disque tournant sera rappelée et celle pour le cône-et-plan sera présentée en détail. Ensuite seront présentées les vérifications expérimentales des fonctions de transfert massique pour les microélectrodes rectangulaires et circulaires.

### 3.2. La fonction de transfert hydrodynamique pour le disque tournant

#### 3.2.1. Champ de vitesse en régime sinusoïdal

Le champ de vitesse stationnaire créé par un disque de rayon infini tournant à une vitesse constante dans un fluide newtonien a été calculé par Von Karman [3.7].

Pour une faible amplitude de modulation, l'équation de continuité et les équations de Navier-Stokes peuvent être résolues numériquement à partir de la solution stationnaire. Il est donc nécessaire de rappeler brièvement la méthode d'intégration du problème stationnaire.

Le changement de variables préconisé par Von Karman ramène le problème à l'intégration d'un système de trois équations différentielles non-linéaires (équations de Navier-Stokes) et d'une équation différentielle linéaire (équation de continuité).

$$2F + H' = 0 \quad (3.2)$$

$$F^2 - G^2 + HF' - F'' = 0 \quad (3.3)$$

$$2FG + HG' - G'' = 0 \quad (3.4)$$

$$P' + HH' - H'' = 0 \quad (3.5)$$

où le prime désigne la différentiation par rapport à la coordonnée

axiale adimensionnelle  $\zeta = y \sqrt{\frac{\Omega}{\nu}}$ .

Les variables adimensionnelles en repère cylindrique sont définies par les relations :

$$v_r = r \Omega F(\zeta) \quad (3.6)$$

$$v_\theta = r \Omega G(\zeta) \quad (3.7)$$

$$v_y = \sqrt{v \Omega} H(\zeta) \quad (3.8)$$

$$P = \mu \Omega P(\zeta) \quad (3.9)$$

Les conditions aux limites sont :

$$F(0) = H(0) = 0 \quad (3.10)$$

$$G(0) = 1 \quad (3.11)$$

$$F(\infty) = G(\infty) = 0 \quad (3.12)$$

Dans les conditions non stationnaires, la valeur instantanée de la vitesse angulaire  $\Omega$  est définie par :

$$\Omega = \bar{\Omega} (1 + \varepsilon Re \{ \exp i\omega t \} )$$

où  $\varepsilon = \Delta\Omega/\bar{\Omega}$ . La barre désigne des valeurs moyennes dans le temps.

Pour un faible taux de modulation ( $\varepsilon \ll 1$ ), la perturbation par rapport à l'écoulement moyen est linéaire et l'on peut écrire :

$$v_r = r \bar{\Omega} [ F(\zeta) + \varepsilon Re \{ \tilde{f}(\zeta) \exp i\omega t \} ] \quad (3.13)$$

$$v_\theta = r \bar{\Omega} [ G(\zeta) + \varepsilon Re \{ \tilde{g}(\zeta) \exp i\omega t \} ] \quad (3.14)$$

$$v_z = \sqrt{v \bar{\Omega}} [ H(\zeta) + \varepsilon Re \{ \tilde{h}(\zeta) \exp i\omega t \} ] \quad (3.15)$$

$$P = \mu \bar{\Omega} [ P(\zeta) + \varepsilon Re \{ \tilde{p}(\zeta) \exp i\omega t \} ] \quad (3.16)$$

où  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$ ,  $\tilde{h}$  et  $\tilde{p}$  sont des fonctions adimensionnelles complexes.

Chaque composante est exprimée comme la somme d'une fonction connue, la solution stationnaire, et de la partie réelle d'une fonction complexe à déterminer. L'équation de continuité et les équations non stationnaires de Navier-Stokes sont linéarisées et les termes quadratiques proportionnels à  $\varepsilon^2$  sont négligés ; on obtient ainsi :

$$2\tilde{f} + \tilde{h}' = 0 \quad (3.17)$$

$$i\tilde{f}p + 2F\tilde{f} - 2G\tilde{g} + H\tilde{f}' + F'\tilde{h} - \tilde{f}'' = 0 \quad (3.18)$$

$$i\tilde{g}p + 2G\tilde{f} - 2F\tilde{g} + \tilde{h}G' + H\tilde{g}' - \tilde{g}'' = 0 \quad (3.19)$$

$$i\tilde{h}p + H'\tilde{h} + H\tilde{h}' + \tilde{p}' + \tilde{h}'' = 0 \quad (3.20)$$

où  $p = \omega/\bar{\Omega}$  est la fréquence adimensionnelle de modulation. Les conditions aux limites sont :

$$\tilde{f}(0) = \tilde{h}(0) = 0 \quad (3.21)$$

$$\tilde{g}(0) = 0 \quad (3.22)$$

$$\tilde{f}(\infty) = \tilde{g}(\infty) = 0 \quad (3.23)$$

La distribution de pression peut être calculée directement à partir des profils de vitesse par intégration de l'équation 3.20. Chaque fonction complexe peut être écrite comme la somme d'une fonction réelle (index 1) et d'une fonction imaginaire (index 2) (cf. tableau 3.1). Le système de trois équations complexes couplées 3.17, 3.18 et 3.19, devient ainsi un système de six équations réelles différentielles linéaires. Ce système d'équations a été calculé numériquement par Tribollet et Newman [3.6], en utilisant la méthode de Newman [3.8] pour chaque fréquence adimensionnelle.

Depuis Cochran [3.9], il est usuel de résoudre le système d'équations (3.2) - (3.4) sous forme de séries entières pour les faibles valeurs de  $\zeta$  (ce type de solution est très pratique pour tous les problèmes de transport de matière près d'une électrode à disque tournant). Les dérivées à  $\zeta = 0$  constituent le premier coefficient des séries et tous les autres coefficients s'en déduisent en utilisant le système d'équations (3.17)-(3.19). Seules les dérivées à  $\zeta = 0$  ont donc été obtenues par intégration numérique [3.10] et sont données dans le tableau 3.2. Dans le tableau 3.1, la solution stationnaire est rappelée et, pour chaque fonction, les valeurs des quatre premiers termes de la série sont données.

L'amplitude de  $\tilde{f}'(o,p)$  décroît avec  $p$  à l'inverse de  $\tilde{g}'(o,p)$ . Ceci a des conséquences très différentes suivant qu'on utilise des électrodes axisymétriques telles que disque ou anneau (prédominance de F), ou non-axisymétriques telles que microélectrodes placées à une distance  $r$  de l'axe de rotation (prédominance de G) comme cela est le cas dans le présent travail.

### Comportement asymptotique

#### i) Basse fréquence

Lorsque la fréquence de modulation tend vers zéro, on peut déduire de l'équation 3.6 que  $rf_1(\zeta)$  tend vers la dérivée de  $v_r$  par rapport à  $\Omega$ , et de l'équation 3.7 que  $rg_1(\zeta)$  tend vers la dérivée de  $v_\theta$  par rapport à  $\Omega$ , alors que  $f_2'(\zeta)$  et  $g_2'(\zeta)$  tendent vers zéro.

$$\text{Donc : } \tilde{f}'(o,o) = \frac{3}{2} F'(o) = 0,765345$$

$$\text{et } \tilde{g}'(o,o) = \frac{3}{2} G'(o) = - 0,923883$$

Ces valeurs sont utilisées pour calculer les amplitudes réduites de  $\tilde{f}'$  et  $\tilde{g}'$  présentées dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.1: Développement des fonctions adimensionnelles de vitesse en fonction de  $\zeta$ 

	F	G	H	$f_1$	$f_2$	$g_1$	$g_2$	$h_1$	$h_2$
$\zeta^0$	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
$\zeta^1$	0.51023	-0.61592	0.0	$f_1(o.p)$	$f_2(o.p)$	$g_1(o.p)$	$g_2(o.p)$	0.0	0.0
$\zeta^2$	-0.5	0.0	-0.51023	-1	0.0		- p/2	$-f_1(o.p)$	$-f_2(o.p)$
$\zeta^3$	0.205307	0.170077	1/3	$\frac{1.2318+2g_1-f_2p}{6}$	$\frac{-2g_2+f_1p}{6}$	$\frac{1.02046+2f_1-2g_2p}{6}$	$\frac{2f_2+g_1p}{6}$	2/3	0.0

TABLEAU 3.2: Développement de la fonction de transfert hydrodynamique en fonction de p

P	f <sub>1</sub> (o,p)	f <sub>2</sub> (o,p)	A{f̃'(o,p)}/ A{f̃'(o,o)}	- θf	g' <sub>1</sub> (o,p)	g' <sub>2</sub> (o,p)	A{g̃'(o,p)}/ A{g̃'(o,o)}	θ <sub>g</sub> - 180°
0	0.765345	0	1.0	0	-0.923883	0	1	0
0.01	0.765343	-0.00204	1.0	0.153	-0.923885	-0.003690	1.0	0.229
0.0158	0.765339	-0.00323	1.0	0.242	-0.923888	-0.005848	1.0	0.363
0.0251	0.765330	-0.00512	1.0	0.383	-0.923896	-0.009269	1.0	0.575
0.0398	0.765308	-0.00812	1.0	0.608	-0.923917	-0.014690	1.0	0.911
0.0631	0.765253	-0.01287	1.0	0.964	-0.923967	-0.023282	1.0	1.44
0.1	0.765113	-0.0204	1.0	1.53	-0.9240945	-0.036900	1.001	2.29
0.1585	0.764764	-0.03233	1.0	2.42	-0.9244152	-0.058483	1.003	3.62
0.2512	0.7638867	-0.051243	1.0	3.84	-0.925219	-0.092690	1.007	5.72
0.3981	0.761682	-0.081215	1.0	6.09	-0.927241	-0.146904	1.016	9.00
0.6310	0.756144	-0.128718	1.0	9.66	-0.932317	-0.232827	1.040	14.0
1.0	0.694426	-0.203535	0.9455	16.3	-0.9364859	-0.3899538	1.098	22.6
1.5848	0.602202	-0.264149	0.8592	23.7	-0.999057	-0.628097	1.277	32.2
2.5119	0.483358	-0.284162	0.7326	30.5	-1.157031	-0.938895	1.613	39.1
3.9811	0.3749262	-0.265162	0.6000	35.3	-1.418941	-1.297139	2.081	42.4
6.3095	0.290786	-0.229601	0.4841	38.3	-1.776613	-1.707093	2.667	43.9
10.0	0.223604	-0.192305	0.3853	40.7	-2.236097	-2.159600	3.365	44.0
15.849	0.1776148	-0.157866	0.3105	41.6	-2.815081	-2.766814	4.272	44.5
25.120	0.1410844	-0.128624	0.2495	42.4	-3.543979	3.513524	5.402	44.75



Sparrow et Gregg [3.11] ont résolu le problème non-stationnaire dans le cas général où la vitesse de rotation est fonction du temps. Leur résultat peut s'appliquer à la modulation sinusoïdale basse fréquence ; en utilisant les notations du présent travail on peut écrire :

$$\tilde{f}'(o,p) = (0,76535 - 0,023112 p^2) - 0,204835 p i \quad (3.24)$$

$$\tilde{g}'(o,p) = (0,923883 - 0,021185 p^2) - 0,36922 p i \quad (3.25)$$

Nous remarquons que pour  $p=0$ , nous retrouvons bien les valeurs déterminées précédemment.

## ii) Haute fréquence

Pour les hautes fréquences, Sharma [3.12] a déterminé une solution asymptotique, qui s'écrit avec les notations employées ici :

$$\tilde{f}'(o,p) = \frac{1}{\sqrt{2p}} - i \frac{1}{\sqrt{2p}} - \frac{0,313}{p} \quad (3.26)$$

$$\tilde{g}'(o,p) = -\sqrt{\frac{p}{2}} - i \sqrt{\frac{p}{2}} - \frac{3}{2} \frac{0,510}{p} \quad (3.27)$$

### 3.2.2. La fonction de transfert pour une sonde excentrée

Dans ce travail nous avons utilisé une microélectrode circulaire de diamètre  $d=0,03\text{cm}$  placée sur la surface du disque, à une distance  $r=1,1\text{cm}$  de l'axe de rotation. Dans cette configuration, la microélectrode est soumise à l'influence d'un écoulement parallèle à la surface du disque (voir figure 3.1) car, comme on montrera dans le chapitre 4, pour le rapport  $d/r$  de cette sonde l'effet de la composante normale de la vitesse peut être négligé [3.13] , [3.14].

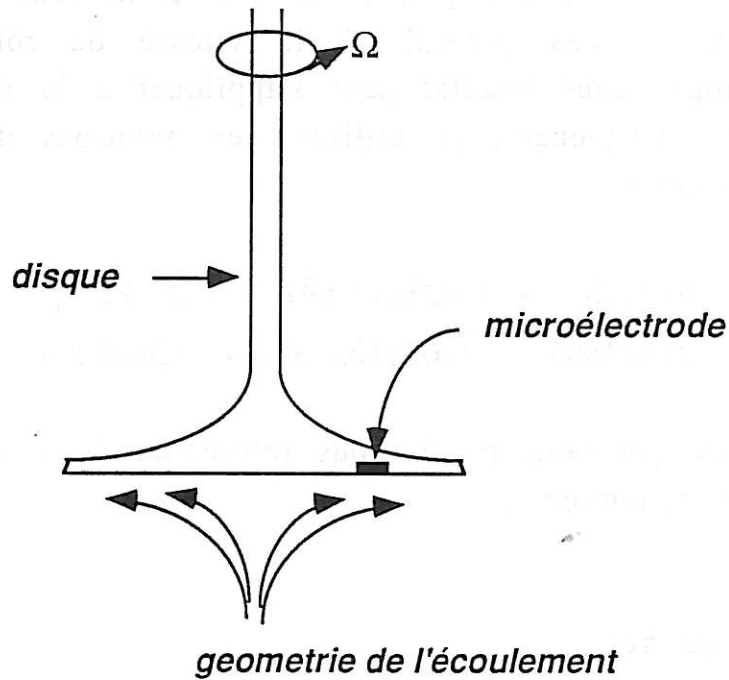


Figure 3.1. : Le disque tournant (électrode excentrée).

Pour un écoulement stationnaire, la composante parallèle à la surface  $\vec{v}_x$ , dans la direction d'attaque de cet écoulement par rapport à la sonde (voir figure 3.2), sera la résultante des composantes radiale  $\vec{v}_r$  et tangentielle  $\vec{v}_\theta$ . Cette affirmation est aussi vraie pour la vitesse moyenne  $\bar{v}_x$  d'un écoulement modulé. Ainsi :

$$\vec{v}_x = \vec{v}_\theta + \vec{v}_r$$

et :

$$|\vec{v}_x| = (|\vec{v}_r|^2 + |\vec{v}_\theta|^2)^{1/2} \quad (3.28)$$

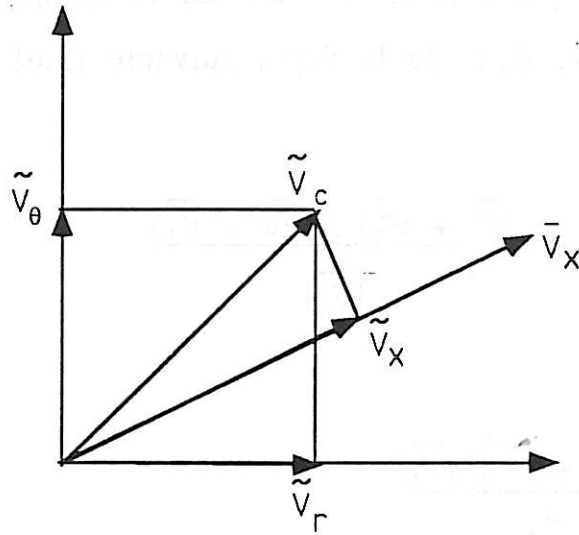


Figure 3.2. : Les résultantes des vitesses stationnaire ( $\bar{v}_x$ ) et fluctuante ( $\tilde{v}_c$ ) sur un point excentré de la surface du disque tournant.

Pour la vitesse fluctuante  $\tilde{v}_x$  dans la direction de l'écoulement moyen  $\bar{v}_x$  la situation est un peu plus complexe. En réalité, comme les composantes fluctuantes  $\tilde{v}_\theta$  et  $\tilde{v}_r$  varient différemment avec la fréquence de modulation (voir les fonctions  $\tilde{f}$  et  $\tilde{g}$  dans le tableau 3.1), la résultante  $\vec{v}_c = \vec{v}_\theta + \vec{v}_r$  va fluctuer aussi bien en module qu'en direction par rapport à l'écoulement moyen  $\bar{v}_x$ .

Dans la figure 3.2, on peut voir que la vitesse fluctuante  $\tilde{v}_c$  peut être décomposée en  $\tilde{v}_x$  (direction de l'écoulement) et  $\tilde{v}_z$  (direction transversale à l'écoulement). Comme on l'a vu

antérieurement, la composante  $\vec{v}_z$  ne va pas jouer sur la réponse d'une sonde circulaire parfaite. Le module de la composante  $\vec{v}_x$  qui nous intéresse peut être écrit de la façon suivante [3.6] :

$$\tilde{v}_x = \frac{\vec{v}_c \cdot \vec{v}_x}{|\vec{v}_x|} = \frac{(\vec{v}_\theta + \vec{v}_r) \cdot (\vec{v}_\theta + \vec{v}_r)}{|\vec{v}_x|}$$

$$\tilde{v}_x = \frac{|\vec{v}_\theta| |\vec{v}_\theta| + |\vec{v}_r| |\vec{v}_r|}{|\vec{v}_x|}$$

et finalement :

$$\tilde{v}_x = \frac{|\vec{v}_\theta| |\vec{v}_\theta| + |\vec{v}_r| |\vec{v}_r|}{(|\vec{v}_\theta|^2 + |\vec{v}_r|^2)^{1/2}} \quad (3.29)$$

A partir des équations 3.6, 3.7, 3.13 et 3.14, on a :

$$\tilde{v}_x = \frac{r \tilde{\Omega} \varepsilon (\tilde{f}F + \tilde{g}G)}{(F^2 + G^2)^{1/2}} \exp i\omega t$$

Comme :

$$F = F'(o)\zeta, \quad G = G'(o)\zeta, \quad \tilde{f} = (f_1' + if_2')\zeta \quad \text{et} \quad \tilde{g} = (g_1' + ig_2')\zeta$$

l'expression de  $\tilde{v}_x$  peut être réécrite :

$$\tilde{v}_x = \frac{r\Delta\Omega\zeta (f_1' + if_2')F' + (g_1' + ig_2')G'}{(F'^2 + G'^2)^{1/2}} \exp i\omega t \quad (3.30)$$

Son gradient par rapport à la coordonnée axiale  $y$  sera :

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_x &= \frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial y} \Big|_0 = \frac{\partial \tilde{v}_x}{\partial \zeta} \Big|_0 \sqrt{\Omega/\nu} = \\ &= r\Delta\Omega \sqrt{\Omega/\nu} \frac{(f_1' + if_2')F' + (g_1' + ig_2')G'}{(F'^2 + G'^2)^{1/2}} \exp i\omega t \end{aligned}$$

En utilisant les valeurs de  $F$  et  $G$  du tableau 3.1, on a :

$$\tilde{\alpha}_x = r\Delta\Omega \sqrt{\Omega/\nu} \frac{0,51023 (f_1'+if_2') - 0,61592 (g_1'+ig_2')}{(0,51023^2 + 0,61592^2)^{1/2}} \exp i\omega t \quad (3.31)$$

La fonction de transfert hydrodynamique sera alors donnée par l'expression :

$$Z_{HD1} = \frac{\tilde{\alpha}_x}{\tilde{\Omega}} = r \sqrt{\Omega/\nu} \frac{0,51023(f_1'+if_2') - 0,61592(g_1'+ig_2')}{0,79981} \quad (3.32)$$

$$= r \sqrt{\Omega/\nu} (0,63794 f_1' - 0,77008 g_1' + i(0,63794 f_2' - 0,77008 g_2'))$$

On peut voir à partir de cette expression que la fonction de transfert hydrodynamique en question dépend de la valeur de  $r \sqrt{\Omega/\nu}$  et de la fréquence réduite  $p$ , puisque  $f_1'$ ,  $g_1'$ ,  $f_2'$  et  $g_2'$  dépendent exclusivement de  $p$  [3.7].

Si on normalise cette expression en la divisant par sa valeur à  $p = 0$ , on obtient :

$$\frac{Z_{HD1}(p)}{Z_{HD1}(0)} = (0,63794 f_1' - 0,77008 g_1' + i(0,63794 f_2' - 0,77008 g_2')) \quad (3.33)$$

Cette fonction hydrodynamique réduite ne dépend que de la fréquence réduite  $p$ . A partir des valeurs de  $f_1'$ ,  $g_1'$ ,  $f_2'$  et  $g_2'$  données dans le tableau 3.1, on peut calculer les valeurs de  $Z_{HD1}(p)/Z_{HD1}(0)$  pour chaque valeur de  $p$ .

### 3.3. La vérification expérimentale de la fonction de transfert massique avec le disque tournant

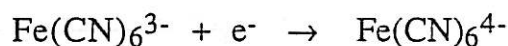
On présente ici les résultats expérimentaux de la vérification de la fonction de transfert massique d'une sonde circulaire placée sur la surface d'un disque tournant, excentrée par rapport à son axe de rotation.

#### 3.3.1. Les conditions expérimentales

Une sonde circulaire en platine de diamètre  $d = 0,030$  cm a été placée sur la surface d'un disque fabriqué en plexiglas, à une distance  $r = 1,1$  cm de l'axe de rotation (voir figure 3.1). Une grande grille en platine a servi de contre-électrode

et le potentiel de la sonde est fixé par rapport à une électrode de référence au calomel (montage à trois électrodes).

La solution utilisée dans la cellule hydrodynamique contient le couple redox rapide Ferri-Ferrocyanure à des concentrations équimolaires ( $10^{-2}$  M). Le potentiel a été fixé à -750 mV ce qui correspond au palier de diffusion de réduction :



On a ajouté KCl (1M) comme électrolyte support de façon à minimiser le transport des ions ferricyanure par migration ionique causée par le champ électrique.

Les expériences ont été faites dans une cellule cylindrique de volume assez grand ( $\approx 1$  l) pour que les conditions à l'infini de la distribution de vitesse soient satisfaites.

Le montage expérimental est présenté sur la figure 3.3. L'électrode à disque tournant est pilotée par un moteur à courant continu d'inertie très faible. Sa vitesse de rotation est contrôlée par un asservissement électronique de façon à assurer avec une bonne précision une vitesse de rotation moyenne  $\bar{\Omega}$ . Une modulation sinusoïdale de faible amplitude est surimposée à une fréquence  $\omega$  par un analyseur de réponse en fréquence (FRA Solartron 1172). La vitesse de rotation instantanée peut s'écrire :

$$\Omega(t) = \Omega(1 + (\tilde{\Omega}/\bar{\Omega}) \cos \omega t)$$

avec  $(\tilde{\Omega}/\bar{\Omega}) < 0,1$  de façon à respecter les conditions de linéarité.

Un codeur optique est relié au moteur et envoie une séquence d'impulsions vers un convertisseur fréquence/tension. On recueille à la sortie une tension sinusoïdale proportionnelle à  $\tilde{\Omega} \cos \omega t$ , que l'on envoie sur l'entrée X du FRA. La réponse instantanée du courant de diffusion  $I(t)$  est reçue par un contacteur tournant à mercure, qui est en contact électrique avec l'électrode.

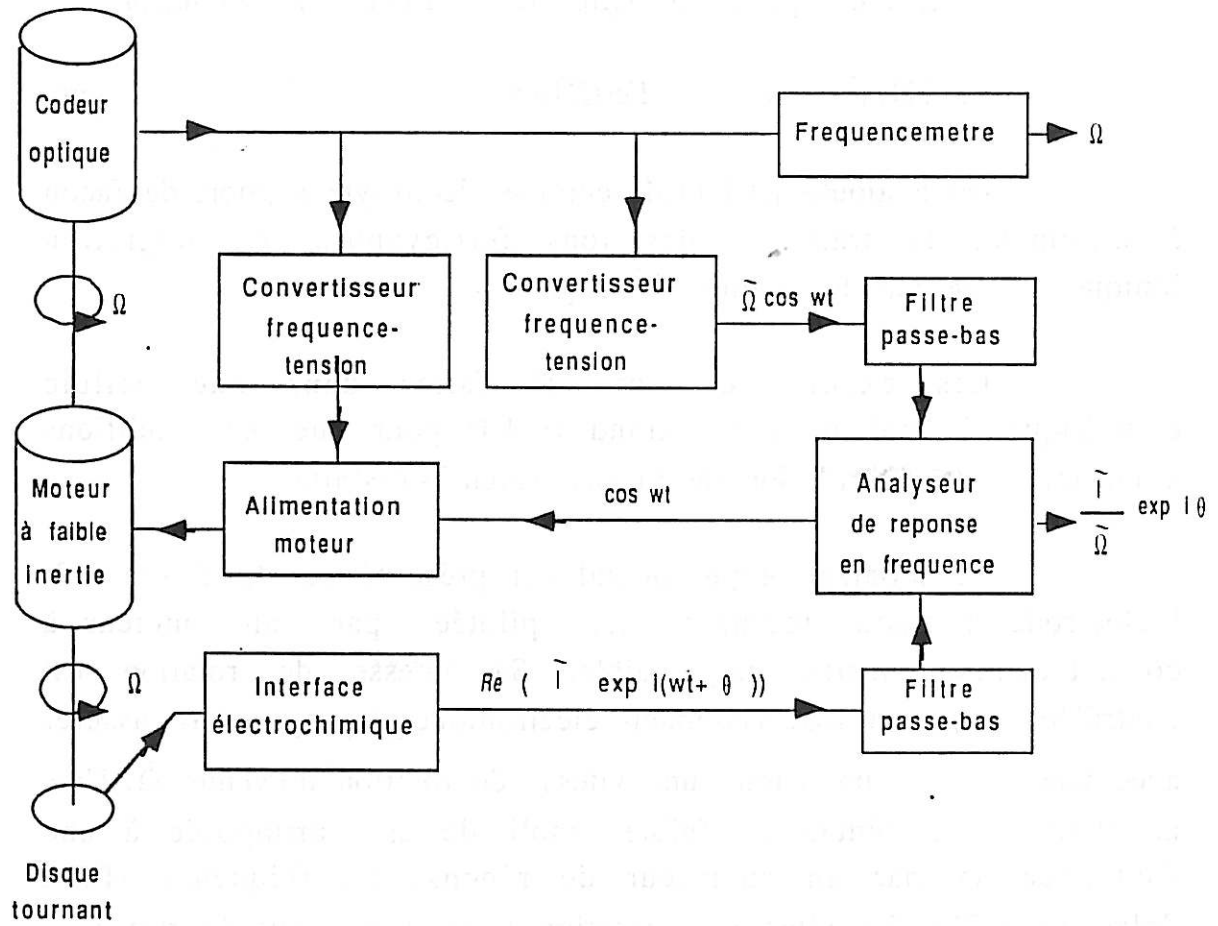


Figure 3.3. : Le montage expérimental.



Le moteur permet des modulations jusqu'à une fréquence de 100 Hz pour une vitesse de rotation moyenne de 600 t./mn.

La composante fluctuante du courant :

$$\text{Re} \{ \tilde{I} \exp i(\omega t + \psi) \}$$

est envoyée à l'entrée Y du FRA. La fonction de transfert mesurée correspond au rapport de l'entrée Y sur X, c'est-à-dire à  $\tilde{I}/\tilde{\Omega}$ , soit à l'impédance électrohydrodynamique  $Z_{\text{EHD}}$ .

Dans le domaine de haute fréquence de modulation, le module de la fonction de transfert hydrodynamique du disque tournant pour la composante de vitesse parallèle à la paroi, présentée en détail dans la section précédente, augmente avec la racine carrée de la fréquence. Cette situation est particulière au système du disque tournant car les perturbations de vitesse sont propagées de la surface du disque vers le sein de la solution.

En conséquence, la condition  $\tilde{\alpha}/\bar{\alpha} < 1$ , qui est valable dans la région basse fréquence, n'est pas nécessairement vérifiée dans le domaine de haute fréquence si le niveau de modulation  $\tilde{\Omega}$  est maintenu constant. Dans ce cas, on doit prendre en compte le terme quadratique  $\tilde{\alpha}(\partial\tilde{c}/\partial x)$  qui a été négligé dans l'équation (2.4), ce qui introduira un problème de non-linéarité.

Expérimentalement, le niveau de modulation  $\tilde{\Omega}$  a été choisi de façon que la condition de linéarité soit satisfaite pour toutes les valeurs des fréquences utilisées. De toute façon, dans les mesures de la turbulence, ce problème est d'une importance réduite car la situation est inverse, c'est-à-dire que les perturbations de la vitesse sont transportées du sein de la solution vers la paroi. Dans ce cas, les perturbations diminuent quand la fréquence augmente.

### 3.3.2. Les résultats expérimentaux

Dans la figure 3.4, on présente en module et phase les résultats mesurés expérimentalement de  $Z_{EHD}(\sigma)$  et les valeurs de  $H_x(\sigma)$  qui ont été obtenues à partir de l'équation (3.1). Dans la même figure, on représente par des lignes pointillées la variation théorique de  $H_x(\sigma)$  présenté dans le chapitre 2. On peut vérifier que pour l'amplitude, les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec la courbe théorique. Pour le déphasage on observe une petite déviation dans la région HF: les points expérimentaux présentent des valeurs supérieures aux valeurs théoriques.

Ces déviations peuvent être expliquées par l'influence de la convection dans la direction z. Pour un point excentré voisin de la surface du disque tournant, le vecteur vitesse en valeur moyenne  $\vec{v}_x$  et le vecteur fluctuation de vitesse  $\vec{v}_c$  sont alignés. Dans ce cas (voir figure 3. 2), il n'y a pas de composante de  $\vec{v}_c$  dans la direction z et par conséquent pas d'effet de la convection dans cette direction.

En haute fréquence, le vecteur fluctuation de vitesse a tendance à s'aligner avec la direction circumférencielle, car  $|\tilde{v}_\theta|$  augmente avec la fréquence pendant que  $|\tilde{v}_r|$  diminue (voir tableau 3.2). Dans ce cas,  $\vec{v}_c$  aura des composantes aussi bien dans la direction x que z. Sur une sonde circulaire parfaite, l'effet de cette composante  $\tilde{v}_z = \tilde{\beta}.y$  s'annule (voir paragraphe 2.5) et par conséquent il n'y a pas d'influence de la convection transversale. Cependant, comme notre sonde a une géométrie circulaire imparfaite, sa réponse sera aussi influencée par la composante  $\tilde{v}_z$ .

Pour la plupart des applications en hydrodynamique qui emploient la mesure de la d.s.p. -comme c'est le cas pour l'étude de la turbulence dans le chapitre 6- il est nécessaire de connaître seulement le module de  $H_x$ .

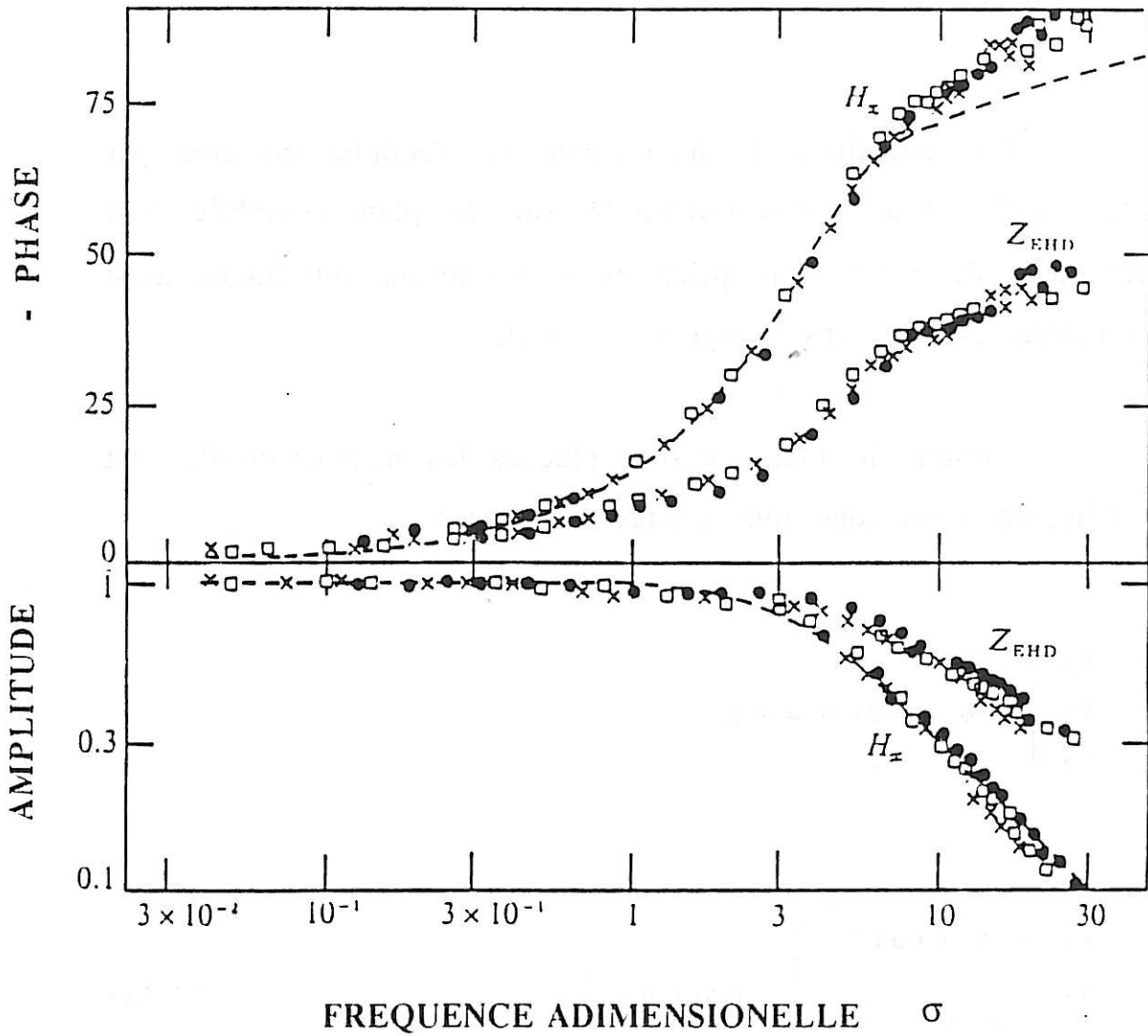


Figure 3.4 : Le résultat experimental avec le disque tournant.

- 120 t/mn
- 150 t/mn
- x 180 t/mn

### 3.4. La fonction de transfert hydrodynamique pour le cône-et-plan

Les équations du mouvement de l'écoulement créé par un cône qui tourne à une vitesse  $\Omega$  sur un plan immobile sont représentées de façon appropriée en coordonnées sphériques avec les symboles définis dans la figure 3.5 [3.2].

Comme le plan où sont placées les microélectrodes est immobile, on a les conditions limites suivantes :

$$\left. \begin{array}{l} v_{\varphi} \\ v_r \\ v_{\theta} \end{array} \right\} = 0 \quad \text{pour } \theta = \pi/2,$$

et

$$\left. \begin{array}{l} v_{\varphi} = \Omega r \cos \lambda^* \\ v_r \\ v_{\theta} \end{array} \right\} = 0 \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} v_{\varphi} \\ v_r \\ v_{\theta} \end{array}} \right\} \text{pour } \theta = \frac{\pi}{2} + \lambda^* \quad (3.34)$$

Si on admet l'existence d'un écoulement monodimensionnel circulaire parallèle au plan ( $v_r = v_{\theta} = 0$ , pour n'importe quelle valeur de  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ ), et si on tient compte de la symétrie par rapport à l'axe de rotation (dérivées relatives à  $\varphi$  égales à zéro), on peut écrire les équations de Navier-Stokes suivantes :

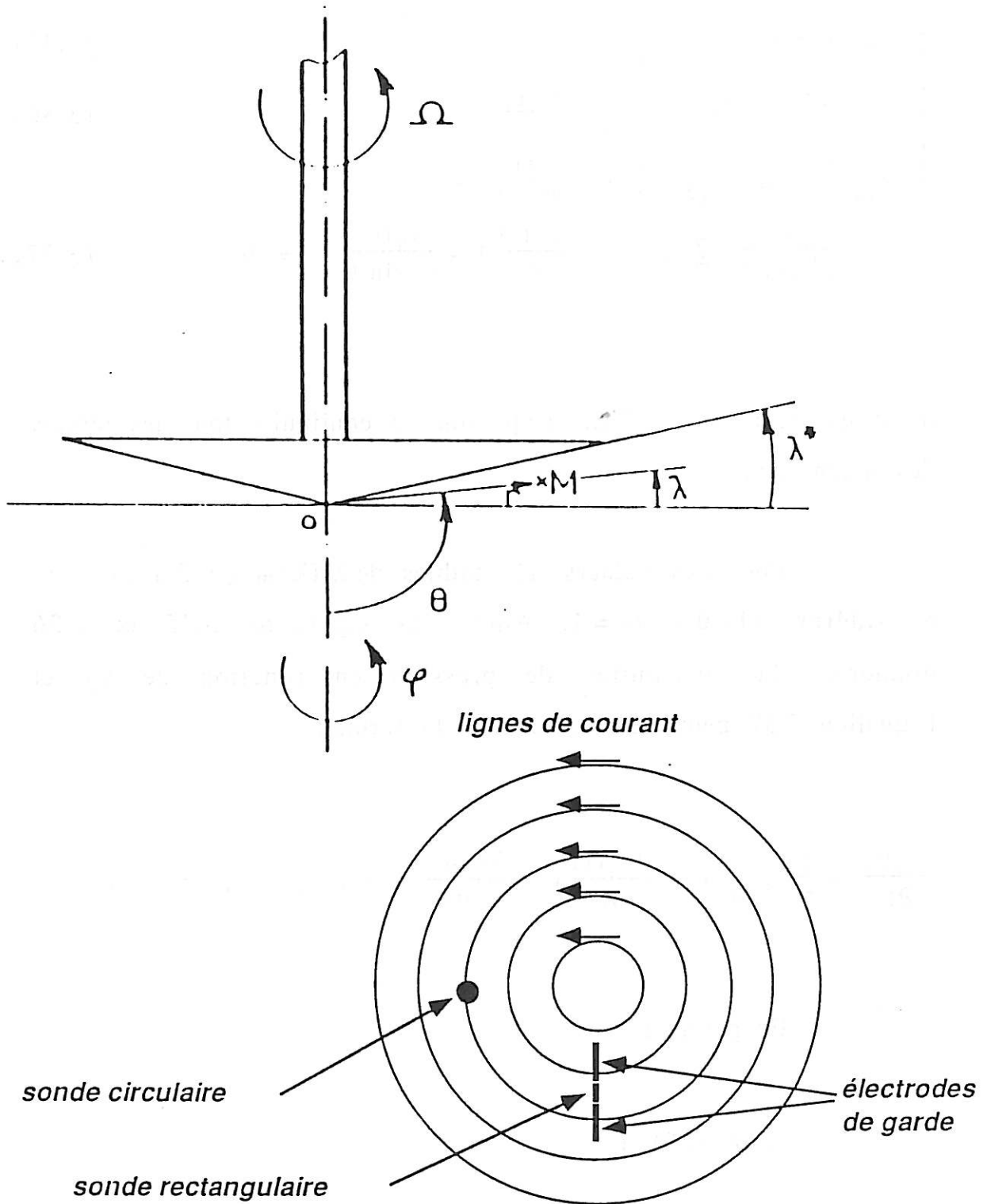


Figure 3.5: Schéma du système cône-et-plan. Géométrie de l'écoulement.

$$\left\{ \begin{array}{l} -\rho \frac{v_{\varphi}^2(t)}{r} = -\frac{\partial P(t)}{\partial r} \end{array} \right. \quad (3.35)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\rho \frac{v_{\varphi}^2(t) \cot \theta}{r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial P(t)}{\partial \theta} \end{array} \right. \quad (3.36)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial v_{\varphi}(t)}{\partial t} + \mu \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\partial v_{\varphi}(t)}{\partial r} \right\} + \right. \\ \left. \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \frac{\partial v_{\varphi}(t)}{\partial \theta} \right\} - \frac{v_{\varphi}(t)}{r^2 \sin \theta} \right\} = 0 \end{array} \right. \quad (3.37)$$

où  $P$  est la pression. Dans l'équation de continuité tous les termes deviennent égaux à zéro.

Pour des valeurs très faibles de  $\lambda$  ( $\lambda^*_{\max} = 3^\circ$ ) on peut considérer  $\sin \theta = \text{cte} = 1$ . Ainsi, les équations 3.35 et 3.36 donneront la distribution de pression en fonction de  $v_{\varphi}$ , et l'équation 3.37 peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\partial v_{\varphi}(t)}{\partial t} + \frac{\mu}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial v_{\varphi}(t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_{\varphi}(t)}{\partial \theta^2} - v_{\varphi}(t) \right\} = 0 \quad (3.38)$$

En posant :

$$v_{\varphi} = K(\theta) \cdot r$$

on a :

$$\frac{\partial K(\theta)}{\partial t} + \frac{\mu}{r^2} \left\{ \frac{\partial^2 K(\theta)}{\partial \theta^2} + K(\theta) \right\} = 0 \quad (3.39)$$

## i) La solution stationnaire

Pour un écoulement stationnaire ( $\Omega = \text{cte}$ ) l'équation 3.39 devient :

$$K''(\theta) + K(\theta) = 0 \quad (3.40)$$

qui a pour solution :

$$K(\theta) = k_1 \exp i\theta + k_2 \exp -i\theta$$

En posant :

$$k_1 = \frac{A}{2} \exp i\theta_0 \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{A}{2} \exp -i\theta_0$$

on a :

$$\begin{aligned} K(\theta) &= \frac{A}{2} \{ \exp i(\theta + \theta_0) + \exp -i(\theta + \theta_0) \} \\ &= A \cos(\theta + \theta_0) \end{aligned} \quad (3.41)$$

En appliquant les conditions limites :

$$\begin{cases} 0 = A \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta_0\right) \rightarrow \text{surface du plan} \\ \Omega \cos \lambda^* = A \cos\left(\frac{\pi}{2} + \lambda^* + \theta_0\right) \rightarrow \text{surface du c\^one} \end{cases}$$

on détermine les constantes A et  $\theta_0$  :

$$\theta_0 = 0$$

$$A = -\Omega \frac{\cos \lambda^*}{\sin \lambda^*} = -\Omega \cot \lambda^*$$

A partir de l'équation 3.41 on a alors :

$$K(\theta) = -\Omega \cot \lambda^* \sin \lambda$$

et par conséquent :

$$v_\varphi = -\Omega r \cot \lambda^* \sin \lambda \quad (3.42)$$

Le gradient de vitesse sera ainsi donné par :

$$\alpha_\varphi = \frac{\partial v_\varphi}{\partial y} = \frac{\partial v_\varphi}{r \partial \lambda} = \Omega \cot \lambda^* \cos \lambda \quad (3.43)$$

A la paroi,  $A = 0$  et  $\cos \lambda = 1$ . Donc, on a :

$$\alpha_\varphi|_0 = \left. \frac{\partial v_\varphi}{\partial y} \right|_0 = \Omega \cot \lambda^* \quad (3.44)$$

On peut voir à partir des expressions 3.43 et 3.44 que pour l'écoulement cône-et-plan le gradient de vitesse est indépendant de la distance  $r$  au centre de rotation. En particulier, à la paroi, le gradient ne dépend que de la vitesse de rotation  $\Omega$  et de l'angle  $\lambda^*$  entre le cône et le plan.

La constance du gradient de vitesse en fonction de  $r$ , comme l'existence d'un écoulement monodimensionnel circulaire (pour de faibles vitesses de rotation), rendent le cône-et-plan assez intéressant pour différentes applications en électrochimie (voir aussi la calibration de l'électrode tri-segmentée dans le chapitre 4).



Dans cette thèse, toutes les applications expérimentales du cône-et-plan ont été faites en respectant les conditions d'un écoulement monodimensionnel définies par Walters et Walters [3.15]. Ils utilisent comme critère l'écart du couple total  $T$  par rapport au couple  $T_0$  sans écoulement secondaire :

$$\frac{T}{T_0} = 1 + \Lambda(\theta, \lambda^*) \left\{ \frac{Re}{\lambda^*} \right\}^2 \quad (3.45)$$

où  $\Lambda$  est une constante tabulée pour différentes valeurs de l'angle du cône  $\lambda^*$  ;  $Re$  est le nombre de Reynolds défini comme :

$$\frac{\phi^2 \bar{\Omega} \Lambda}{\nu} \quad (3.46)$$

où  $\phi$  est le diamètre du cône.

Si on considère de plus que l'écoulement secondaire apparaît d'abord dans la région externe du cône et que notre électrode est proche du centre de rotation, on peut affirmer que nous avons toujours travaillé dans des conditions bien au-dessous des valeurs limites à partir desquelles on doit prendre en compte un écoulement secondaire.

## ii) L'écoulement modulé

Si on impose une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation du cône,

$$\Omega(t) = \bar{\Omega} + \Delta\Omega \operatorname{Re} \{ \exp i\omega t \} \quad (3.47)$$

où  $\Delta\Omega \ll \bar{\Omega}$ , la vitesse  $v_\phi(t)$  sera ainsi modulée :

$$v_\phi(t) = \bar{v} + \operatorname{Re} \{ \tilde{v}_\phi \exp i\omega t \} \quad (3.48)$$

Ici,  $\tilde{v}_\varphi = \Delta v_\varphi \exp i \psi$  est une quantité complexe, qui rend compte de son déphasage  $\psi$  par rapport à  $\tilde{\Omega}$ .

Ainsi, en retirant la solution stationnaire on peut réécrire l'équation 3.48 sous la forme :

$$\rho i \omega \tilde{K}(\theta) + \frac{\mu}{r^2} (\tilde{K}(\theta)'' + \tilde{K}(\theta)) = 0 \quad (3.49)$$

ou encore:

$$\tilde{K}(\theta)'' + \tilde{K}(\theta) \left( 1 - \frac{i \omega r^2}{v} \right) = 0 \quad (3.50)$$

qui a pour solution :

$$\tilde{K}(\theta) = k_1 \exp(i \sqrt{f^*} \theta) + k_2 \exp(-i r \sqrt{f^*} \theta) \quad (3.51)$$

où :

$$f^* = 1 - \frac{i \omega r^2}{v}$$

Avec les conditions limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A la surface du c\^one, } \theta = \frac{\pi}{2} + \lambda^* \text{ et } \tilde{K}(\theta) = \Delta \Omega \cos \lambda^* \\ \text{A la surface du plan, } \theta = \frac{\pi}{2} \text{ et } \tilde{K}(\theta) = 0 \end{array} \right.$$

on trouve :

$$k_1 = - \frac{i \Delta \Omega \cos \lambda^* \exp - i \sqrt{f^*} \frac{\pi}{2}}{2 \sin \sqrt{f^*} \lambda^*}$$

et :

$$k_2 = \frac{i \Delta \Omega \cos \lambda^* \exp ( i \sqrt{f^*} \frac{\pi}{2} )}{2 \sin \sqrt{f^*} \lambda^*}$$

En portant ces valeurs dans l'équation 3.51, on trouve :

$$\begin{aligned} \tilde{K}(\theta) &= \frac{i \Delta \Omega \cos \lambda^*}{2 \sin \sqrt{f^*} \lambda^*} \left( - \exp i \sqrt{f^*} \left( \theta - \frac{\pi}{2} \right) + \exp - i \sqrt{f^*} \left( \theta - \frac{\pi}{2} \right) \right) \\ &= \Delta \Omega \cos \lambda^* \frac{\sin \sqrt{f^*} \lambda}{\sin \sqrt{f^*} \lambda^*} \end{aligned} \quad (3.52)$$

et par conséquent :

$$\tilde{v}_\varphi = \Delta \Omega r \cos \lambda^* \frac{\sin \sqrt{f^*} \lambda}{\sin \sqrt{f^*} \lambda^*} \quad (3.53)$$

Le gradient de vitesse à la paroi sera :

$$\tilde{\alpha} = \frac{\partial \tilde{v}_\varphi}{r \partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} = \frac{\Delta \Omega \sqrt{f^*} \cos \lambda^*}{\sin \sqrt{f^*} \lambda^*} \quad (3.54)$$

Quand  $\omega \rightarrow 0$ , on retrouve la solution stationnaire car  $f^* \rightarrow 1$ .

La fonction de transfert hydrodynamique  $Z_{HD2}$  sera donnée par l'expression :

$$Z_{HD2} = \frac{\tilde{\alpha}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\sqrt{f^*} \cos \lambda^*}{\sin \sqrt{f^*} \lambda^*} \quad (3.55)$$

Sur la figure 3.6, on voit les valeurs en amplitude et phase de cette fonction pour différents angles  $\lambda^*$ .

### 3.5. Les vérifications expérimentales de la fonction de transfert massique avec le cône-et-plan

On présente dans cette section les résultats expérimentaux de la vérification des fonctions de transfert massique des sondes circulaire et rectangulaire placées sur le plan du système cône-et-plan.

#### 3.5.1. Les conditions expérimentales

Une électrode circulaire de diamètre  $d = 0,082$  cm et une électrode rectangulaire de longueur  $L = 0,26$  cm et de largeur  $l = 0,05$  cm ont été placées sur le plan, respectivement à des distances  $r = 1,14$  cm et  $r = 1,04$  cm de l'axe de rotation du cône (voir figure 3.5). La sonde rectangulaire a son côté le plus long dans la direction radiale et est protégée de chaque côté par des électrodes de garde.

Toutes les électrodes sont faites en platine et, comme dans le cas du disque tournant, une large grille en platine a été utilisée comme contre-électrode. Ici, comme les courants sont plus

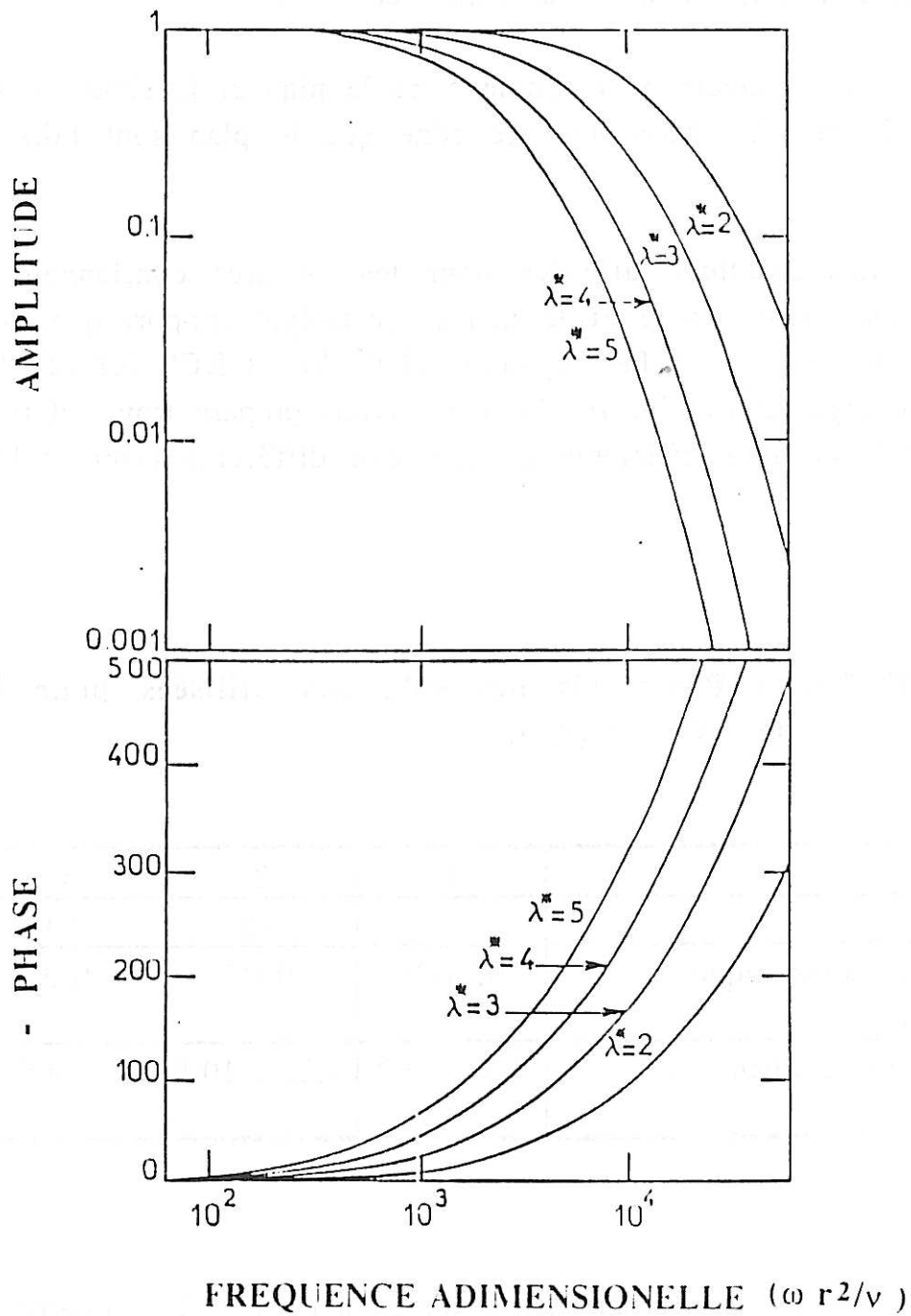


Figure 3.6: Variation de la fonction de transfert ZHD2 en fonction de la fréquence adimensionnelle .

faibles et que par conséquent le potentiel de la contre-électrode est stable, il n'a pas été nécessaire d'utiliser une troisième électrode de référence. Le potentiel de l'électrode de travail est fixé par rapport à la contre-électrode (montage à deux électrodes).

Deux valeurs pour l'angle entre le plan et le cône ont été utilisées : 2° et 3°. Aussi bien le cône que le plan sont faits en plexiglas.

Les solutions utilisées pour les mesures contiennent le même couple redox rapide et le même électrolyte support que pour le disque tournant : Ferri-Ferrocyanure ( $10^{-2}$  M) et KCl (0,7 M). Par addition de glycérol (0, 50, 70 %), nous avons préparé trois solutions de viscosités et de coefficients de diffusion différents (voir tableau 3.3).

**TABLEAU 3.3. : Propriétés des solutions utilisées pour les mesures avec le cône-et-plan.**

Solution	1	2	3
% glycérol	0	50	70
Viscosité cinématique ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	0,0085	0,07	0,2
Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$

Les viscosités ont été mesurées avec un viscosimètre de couette (CONTRAVES) et les coefficients de diffusion ont été déterminés par la mesure du nombre de Schmidt avec une électrode à disque tournant, en utilisant la technique de l'impédance électrohydrodynamique (EHD) [3.16].

Pour les mesures avec le cône-et-plan, le montage expérimental utilisé est identique à celui normalement employé pour les mesures EHD avec le disque tournant (figure 3.4). Les caractéristiques du moteur et le traitement du signal sont identiques (voir paragraphe 3.7).

### 3.5.2. Les résultats expérimentaux

#### i) Sonde circulaire - Mesure de $H_x$

Les résultats expérimentaux obtenus avec la solution 70 % de glycérol sont présentés dans la figure 3.7. Les propriétés physiques de la solution, ainsi que les paramètres ( $r = 1,14$  cm,  $d = 0,032$  cm et  $\bar{\Omega} = 50$  rpm), sont tels que l'effet de la fonction de transfert hydrodynamique apparaîtra seulement à des fréquences élevées ( $\sigma > 10$ ) et, même à ces fréquences-là, l'effet sur le module est très petit. On est dans la situation la plus favorable pour vérifier l'effet de la fonction de transfert massique  $H_x(\sigma)$ .

On peut voir dans cette figure que les points mesurés expérimentalement et correspondant à l'impédance  $Z_{EHD} = Z_{HD2} \cdot H_x$  -représentés par des cercles ouverts sur la figure- sont très proches des valeurs de  $H_x$  qui ont été corrigées de l'effet de  $Z_{HD2}$  -cercles noirs sur la figure.

Un très bon accord entre ces valeurs déduites de  $H_x$  et la valeur théorique -ligne continue sur la figure- peut être observé. La pente - 1 pour le module de  $H_x$  en haute fréquence est vérifiée sur plus d'une décade de fréquence.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec le disque tournant, on vérifie que cette fois-ci on n'a pas d'écart en haute fréquence pour la valeur de la phase.

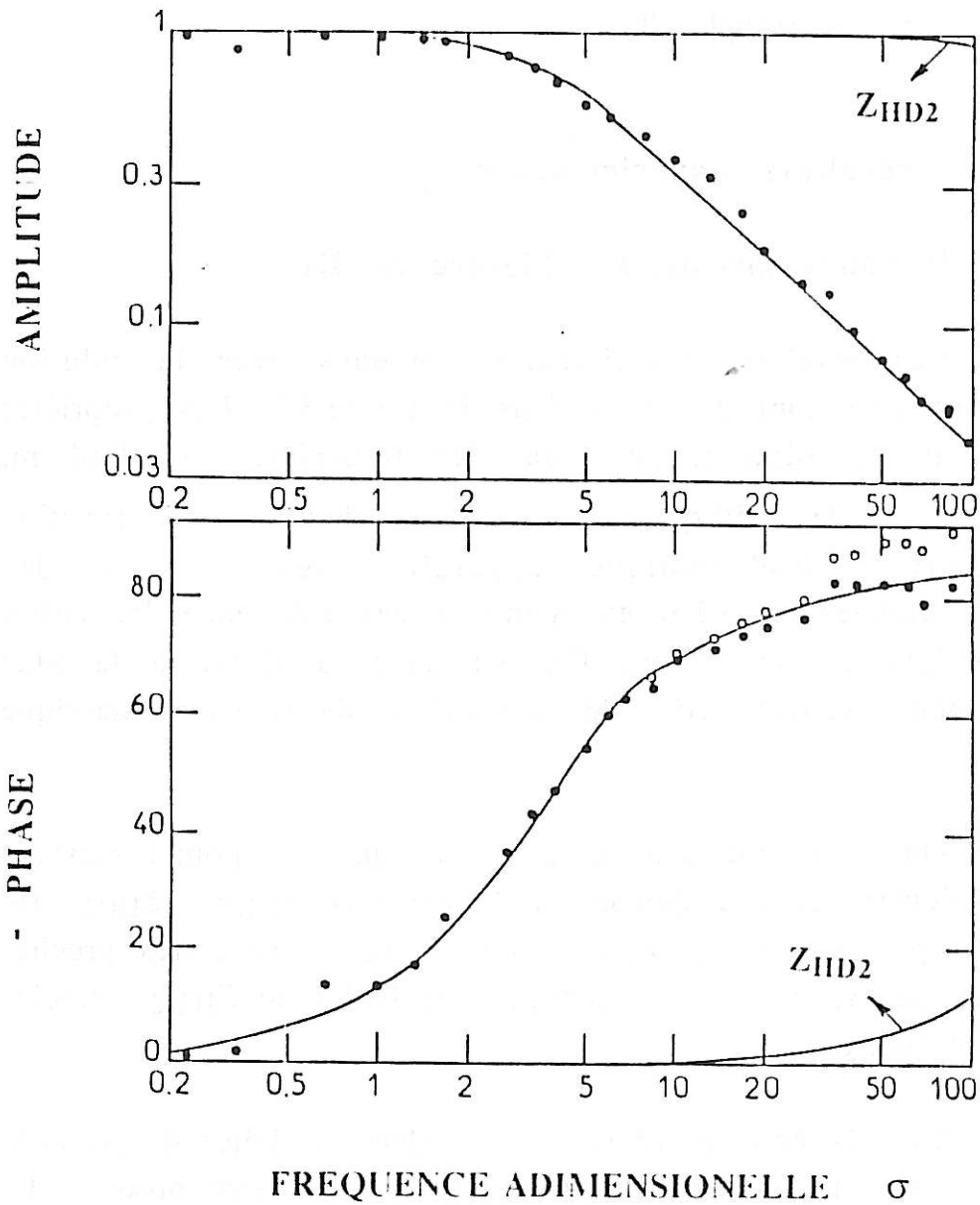


Figure 3.7: Fonction de transfert théorique  $H_x$  pour la sonde circulaire (ligne continue). La fonction de transfert hydrodynamique  $Z_{HD2}$  est également représentée dans ces coordonnées. Les points expérimentaux (  $\circ$  ) sont corrigés par  $Z_{HD2}$  à fin d'obtenir  $H_x$  expérimental (  $\bullet$  ).



Ce résultat renforce l'explication donnée antérieurement pour cet écart, qui a été attribué aux fluctuations dans la direction  $z$ . Ici, on n'a pas de fluctuations dans cette direction.

## ii) Sonde circulaire - Influence de $Z_{HD2}$

Ici on utilise la solution sans glycérol de façon à augmenter l'effet de la fonction de transfert hydrodynamique pour pouvoir vérifier son expression de façon expérimentale. Dans le même but on utilise le cône avec un angle de  $3^\circ$ .

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 3.8.a et 3.8.b pour deux vitesses de rotation différentes. Il faut rappeler que cette fonction hydrodynamique n'est pas une fonction explicite de  $\sigma$ . Elle dépend en fait de la fréquence réduite  $\omega^* = \omega r^2/\nu$  et pour une fréquence  $\omega$  elle est identique à différentes vitesses de rotation. En revanche, la fréquence réduite  $\sigma = \omega(d^2/\bar{\alpha}^2.D)^{1/3}$  est une fonction du gradient de vitesse  $\bar{\alpha}$  et par conséquent de la vitesse de rotation moyenne  $\bar{\Omega}$ . Nous avons donc représenté les courbes, fonctions de  $\sigma$ , obtenues à deux vitesses  $\bar{\Omega}$  différentes sur deux figures différentes.

Sur ces deux figures (3.8.a et 3.8.b) on a porté les courbes théoriques correspondant à  $H_x$  et  $Z_{HD2}$  (lignes continues). Les valeurs mesurées expérimentalement (cercles ouverts) sont en très bon accord avec les valeurs recalculées de  $Z_{EHD} = H_x \cdot Z_{HD2}$  (lignes pointillées).

Ces résultats confirment l'expression calculée pour  $Z_{HD2}$  (équation 3.55) et indirectement on vérifie aussi l'absence d'écoulement secondaire.

La même procédure a été utilisée pour la solution intermédiaire à 50 % en glycérol. Les résultats expérimentaux sont montrés sur la figure 3.9. On peut observer une fois de plus un très bon accord entre la théorie et l'expérience.

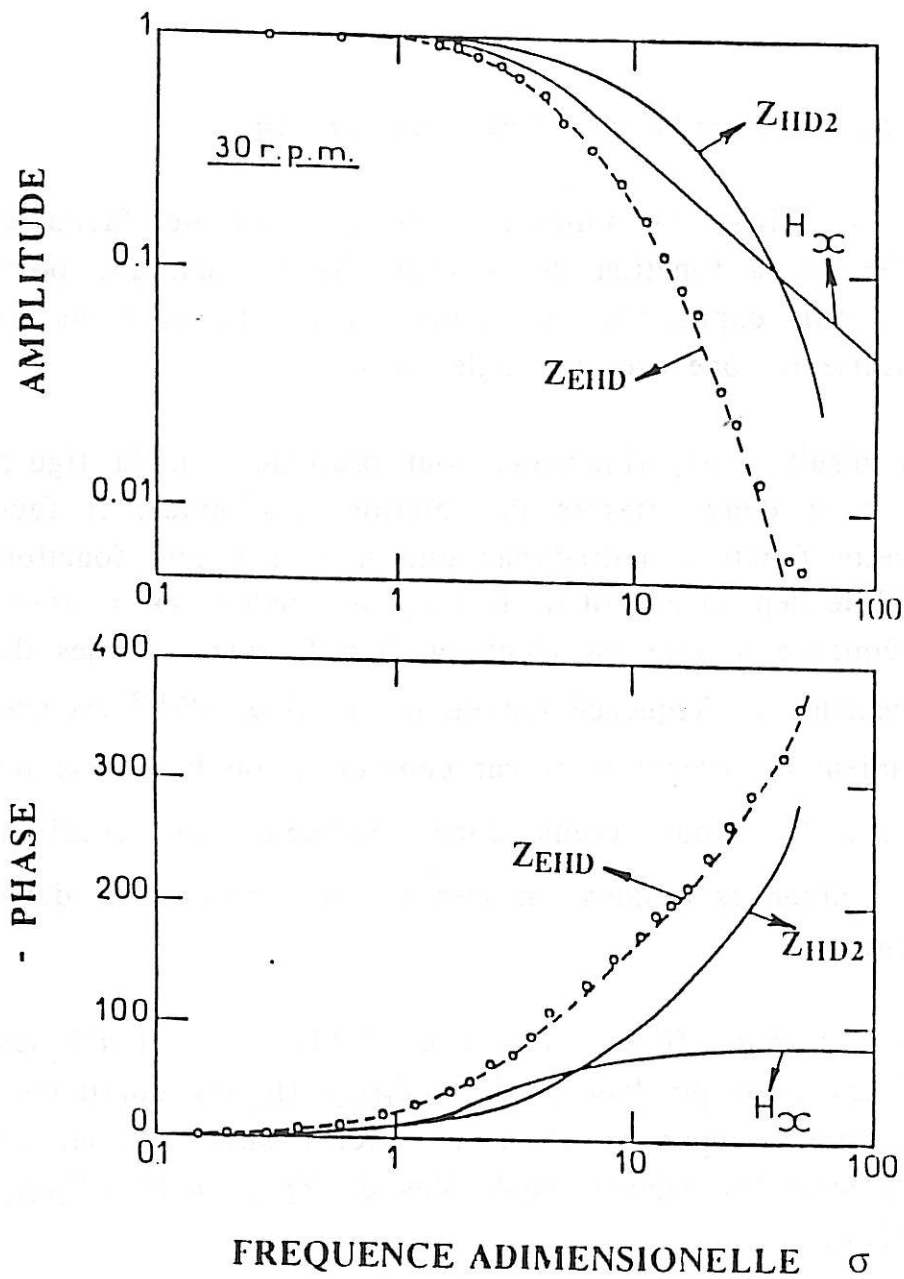


Figure 3.8.a: Fonction de transfert théorique  $H_x$  pour la sonde circulaire (ligne continue). La fonction de transfert hydrodynamique  $Z_{HD2}$  est également représentée dans ces coordonnées. Les points expérimentaux (o) sont comparés à la fonction de transfert théorique  $Z_{EHD} = Z_{HD2} \cdot H_x$  (ligne pointillé). - 30 t/mn.

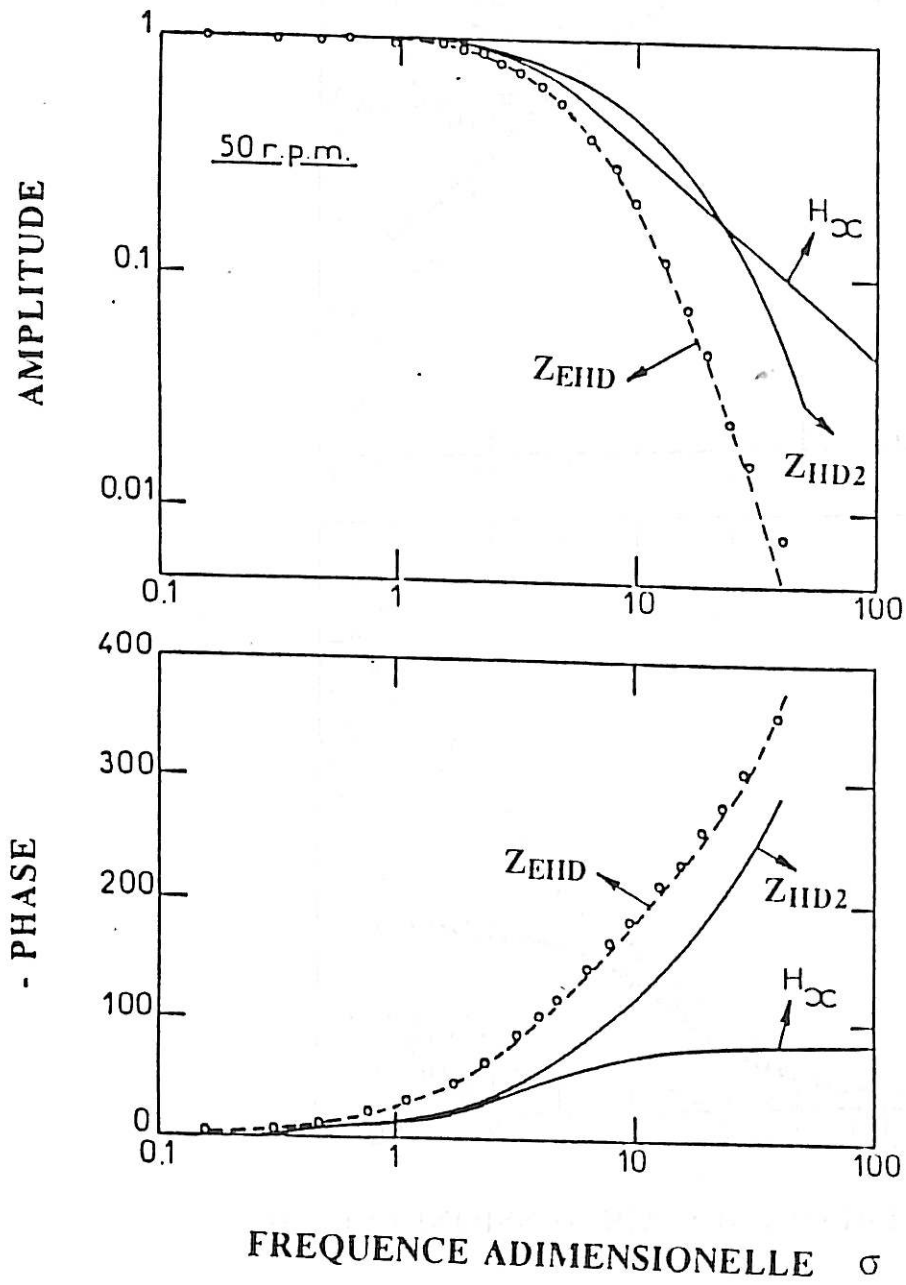


Figure 3.8.b: Conditions identiques à la figure 3.8 à 50 t/mn.

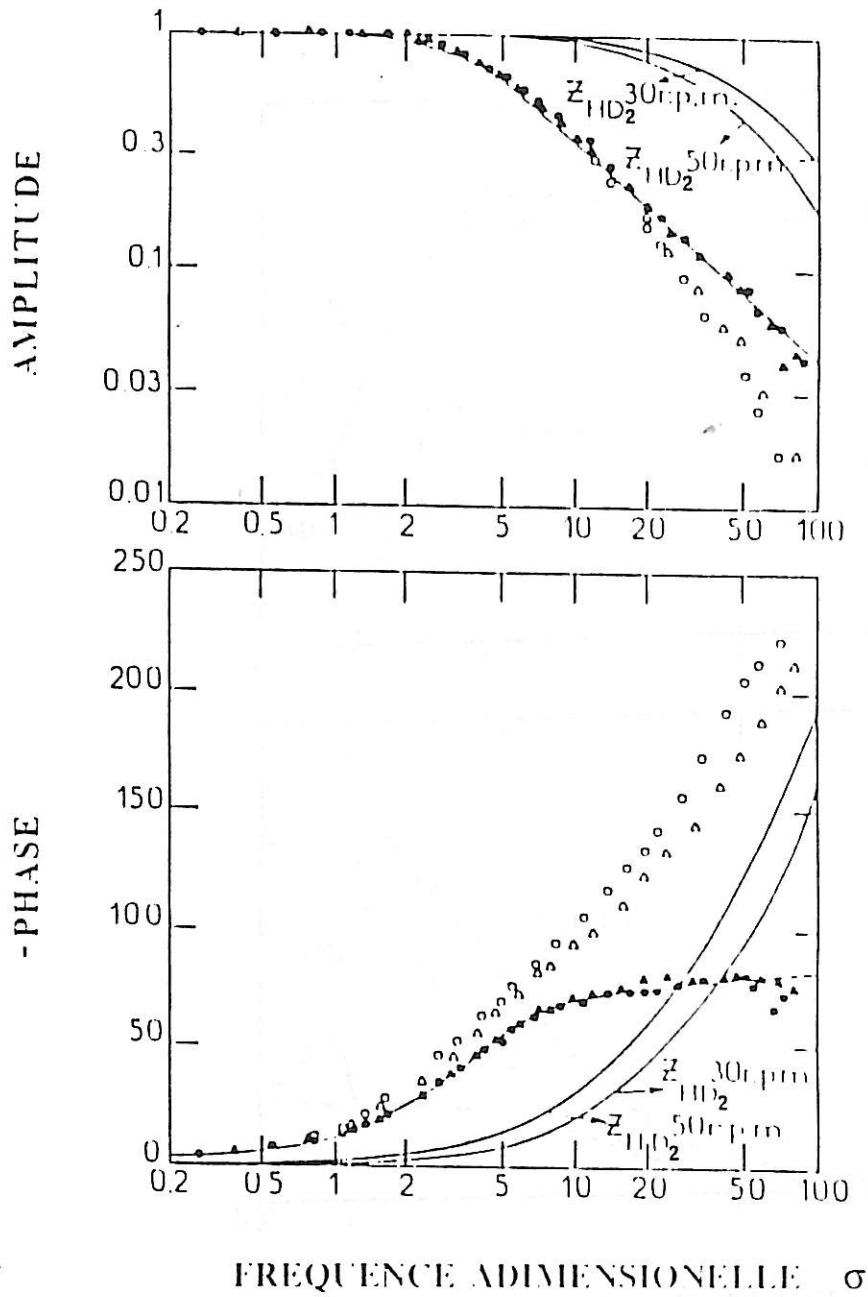


Figure 3.9: Fonction de transfert théorique  $H_x$  pour la sonde circulaire (ligne continue). Solution à 50% en glycerol. Les points expérimentaux ( $\Delta$ ) et ( $\circ$ ) - respectivement 30 et 50 t/mn - sont corrigés par  $Z_{HD2}$  à fin d'obtenir  $H_x$  experimental ( $\Delta$ ) et ( $\bullet$ ).

### iii) La sonde rectangulaire - Mesure de $H(\sigma')$

Comme il a été dit auparavant, la sonde rectangulaire a été protégée par deux électrodes de garde de façon à éliminer les effets de la diffusion transversale. On a utilisé ici la solution la plus visqueuse et l'angle de  $2^\circ$  pour le cône, de façon à réduire l'effet de  $Z_{HD2}$  pour étudier la fonction de transfert massique  $H(\sigma')$  seule.

Les résultats expérimentaux sont montrés sur la figure 3.10 -avec le même jeu de paramètres que pour la figure 3.7-. Comme la longueur de la sonde est grande ( $\Delta R = L = 0,26$  cm) et que  $Z_{HD2}$  est une fonction de  $r$ , il a été nécessaire de corriger cet effet de distribution hydrodynamique au moyen de l'intégrale :

$$\bar{Z}_{HD2} = \frac{1}{\Delta R} \int_r^{r+\Delta R} Z_{HD2} dr$$

d'où :  $H = Z_{EHD} / \bar{Z}_{HD2}$

Une fois de plus, on trouve un très bon accord entre les valeurs expérimentales corrigées par  $\bar{Z}_{HD2}$  (cercles ou triangles noirs) et la courbe théorique (ligne continue).

Ces résultats sont la première confirmation expérimentale de l'expression obtenue dans le chapitre 2 pour la fonction de transfert massique d'une sonde rectangulaire.

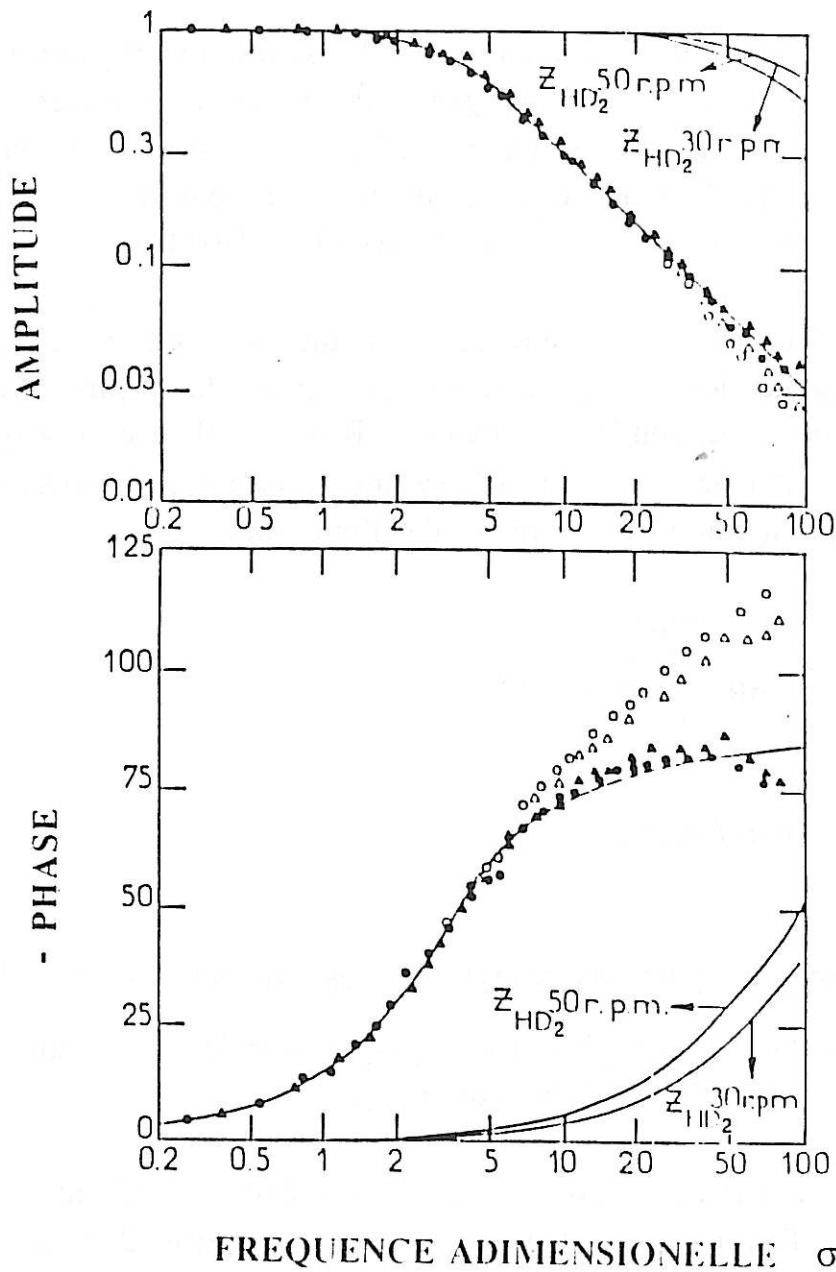


Figure 3.10: Fonction de transfert théorique  $H$  pour la sonde rectangulaire (ligne continue). La fonction de transfert hydrodynamique  $Z_{HD2}$  est également représentée dans ces coordonnées. Les points expérimentaux ( $\nabla$ ,  $\circ$ ) sont corrigés par  $Z_{HD2}$  afin d'obtenir  $H$  expérimental ( $\nabla$ ,  $\bullet$ ).

## LISTE DE SYMBOLES

$\phi$	diamètre du cône
—	valeur moyennée dans le temps
$Re$	partie reel
$\sim$	quantité complexe

*Minuscules latines*

$d$	diamètre de la sonde circulaire (cm)
$i$	$i^2 = -1$ (nombres complexes)
$f$	frequence (Hz)
$f^*$	fonction complexe définie par éqn. 3.51
$\tilde{f}, \tilde{g}, \tilde{h}, \tilde{p}$	fonctions adimensionnelles complexes (éqns 3.13-3.16)
$k_1$ et $k_2$	constantes de intégration
$l$	largeur de la sonde rectangulaire (cm)
$n$	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox
$p$	fréquence adimensionnelle ( $p = \omega/\bar{\Omega}$ )
$r, y$ et $\theta$	coordonnées cylindriques dans les direction radiale, normale et tangentielle
$r, \theta$ et $\phi$	coordonnées sphériques définis dans la figure 3.5
$t$	temps (s)
$v$	vitesse de l'écoulement (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_c$	composante fluctuante de la vitesse à la surface du disque(Fig. 3.2) (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_r$	vitesse dans la direction $r$ (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_x$	composante de la vitesse dans la direction de l'écoulement moyen(Fig. 3.2) (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_y$	vitesse dans la direction $y$ (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_\theta$	vitesse dans la direction $\theta$ (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_\phi$	vitesse dans la direction $\phi$ (cm.s <sup>-1</sup> )
$x, z$ et $y$	coordonnées dans les direction longitudinale, transverse et normale

*Majuscules latines*

D	coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
F, G, H, P	variables adimensionnelles définies par les éqns 3.2-3.5
$\mathcal{H}(f)$	Fonction de transfert électrochimique (C)
$H(\sigma')$	Fonction de transfert pour la sonde rectangulaire
$H_x(\sigma)$	Fonction de transfert pour la sonde circulaire
I	courant électrique (A)
$K(\theta)$	fonction définie par l'éqn. 3.39
L	longueur de la sonde rectangulaire (cm)
P	pression
R	rayon de la sonde circulaire (cm)
Re	nombre de Reynolds
Sc	nombre de Schmidt
T	couple
$W_{\alpha\alpha}$	densité spectrale de puissance des fluctuations du gradient de vitesse ( $\text{s}^{-1}$ )
$W_{ii}$	densité spectrale de puissance des fluctuations du courant de diffusion ( $\text{A}^2/\text{Hz}$ )
$Z_{\text{EHD}}$	impedance électrohydrodynamique
$Z_{\text{HD}}$	Fonction de transfert hydrodynamique
$Z_{\text{HD1}}$	Fonction de transfert hydrodynamique pour le disque tournant
$Z_{\text{HD2}}$	Fonction de transfert hydrodynamique pour le cône et plan

*Symboles grecs*

$\alpha$	gradient de vitesse selon x ( $\text{s}^{-1}$ )
$\beta$	gradient de vitesse selon z ( $\text{s}^{-1}$ )
$\varepsilon$	taux de modulation ( $\varepsilon = \Delta\Omega/\bar{\Omega}$ )
$\zeta$	coordonnée axiale adimensionnelle ( $\zeta = y (\Omega/\nu)^{1/2}$ )
$\lambda$	distance angulaire du plan selon la coordonnée sphérique $\theta$ (voir Fig. 3.5) (rad)
$\lambda^*$	angle entre le cône et le plan (voir Fig. 3.5) (rad)
$\mu$	viscosité ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\nu$	viscosité cinématique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )



$\rho$	densité (g.cm <sup>-3</sup> )
$\sigma$	frequence reduite (éqn 2.49)
$\sigma'$	frequence reduite (éqn 2.34)
$\psi$	déphasage (degré)
$\omega$	frequence: $\omega=2\pi f$ (rad.s <sup>-1</sup> )
$\Lambda$	constante de l'éqn 3.45
$\Omega$	vitesse de rotation du disque ou du cône

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [3.1] *Deslouis C., Gil O., Tribollet B.* - "Frequency response of electrochemical sensors to hydrodynamic fluctuations" - J. Fluid Mech., 215, 85-100 (1990).
- [3.2] *Deslouis C., Gil O., Tribollet B.* - " Frequency Response of Electrochemical Sensors in a Cone-and-Plate Modulated Flow" - Int. J. Heat Mass Transfer, 33, 2525-2532 (1990).
- [3.3] *Deslouis C., Gil O., Sobolik V.* - "Electrodiffusional Probe for Measurement of the Wall Shear Rate Vector" - J. Heat Mass Transfer, 33, n°6, 1363-1366 (1990).
- [3.4] *Deslouis C., Epelboin I., Gabrielli C., Tribollet B.* - "Impédance électromécanique obtenue au courant limite de diffusion à partir d'une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation d'une électrode à disque" - J. Electroanal. Chem., 82, 251-269 (1977).
- [3.5] *Ambari A., Deslouis C., Tribollet B.* - "Frequency response of the mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes" - Int. J. Heat Mass Transfer, 29, 35 (1986).
- [3.6] *Tribollet B., Newman J.* - "The modulated flow at a rotating disk electrode" - J.E.C.S., 130, 2016 (1983).
- [3.7] *Von Karman Th.* - "Über laminare und turbulente reibung" - Z. Angew Math. Mech., 1, 233 (1921).

- [3.8] *Newman J.* - "Numerical solution of coupled, ordinary, differential equations" - *Ind. Engng Chem.*, 7, 514, (1968).
- [3.9] *Cochran W.G.* - "The flow due to a rotating disk" - *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 30, 365 (1934).
- [3.10] *Deslouis C., Tribollet B.* - "Flow Modulation Techniques in Electrochemistry" - *Advances in Electrochemical Science and Engineering* - Ed. VCH Publisher, Weinheim - H. Gerischer & Ch. Tobias (1991), à paraître.
- [3.11] *Sparrow E.M., Gregg J.L.* - "Flow about an unsteady rotating disc" - *J. Aerospace Sc.*, 27, 252-256 (1960).
- [3.12] *Sharma V. P.* - "Flow and heat transfer due to small torsional oscillation of a disk about a constant mean" - *Acta mech.* 32, 19 (1979)
- [3.13] *Sobolik V., Wein O., Gil O., Tribollet B.* - "Three-segment electrodiffusion probes for measuring velocity fields close to a wall" - *Experiments in Fluids*, 9, 43-48 (1990).
- [3.14] *Mollet L., Dumargue P.; Daguinet M., Bodiou D.* - "Calcul du flux limite de diffusion sur une microélectrode de section circulaire. Equivalence avec une électrode de section rectangulaire. Vérification expérimentale dans le cas du disque tournant en régime laminaire" - *Electrochim. Acta*, 19, 841 (1974).
- [3.15] *Walters K., Walters R.D.* - "Polymer systems - Deformation and Flow" - Ed. Wetton R.E. et Whonlow R.W., 211-235, Londres (1967).
- [3.16] *Robertson B., Tribollet B., Deslouis C.* - "Measurement of diffusion coefficients by DC and EHD electrochemical methods" - *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2279-2284 (1988).

## CHAPITRE N° 4

L'ELECTRODE CIRCULAIRE TRI-SEGMENTEE -  
DETERMINATION DE LA DIRECTION D'UN ECOULEMENT  
PARIETAL ET ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSANTE  
NORMALE A LA PAROI

#### 4.1. Introduction

Comme on l'a vu dans le chapitre 2, la méthode électrochimique permet d'accéder aux valeurs du gradient de vitesse pariétal à partir du courant mesuré sur une électrode. Cependant, avec les microélectrodes couramment utilisées on est limité à l'amplitude de ce gradient puisqu'on mesure une grandeur scalaire.

Pour avoir accès non seulement à l'amplitude mais aussi à la direction du gradient de vitesse pariétal, Py et Gosse [4.1] ont proposé l'utilisation de bi-électrodes circulaire ou rectangulaire. A partir de la somme et de la différence des courants mesurés sur chaque demi-électrode, il est possible de calculer les deux composantes parallèles à la paroi. Avec ces bi-électrodes la direction  $\theta$  de l'écoulement est obtenue à partir de  $\sin \theta$ . Ainsi, la précision de cette procédure est bonne seulement aux petites valeurs de  $\theta$ .

Ce problème de précision est résolu avec la sonde carrée, composée de quatre petits carrés, proposée par Wichterle et Zak [4.2]. Cependant, dans ce cas, le traitement du signal est assez difficile car le courant total dépend de la direction de l'écoulement.

Récemment, Wein et Sobolik [4.3] ont proposé l'utilisation d'une électrode circulaire tri-segmentée (voir figure 4.1) pour la détermination de la direction de l'écoulement.

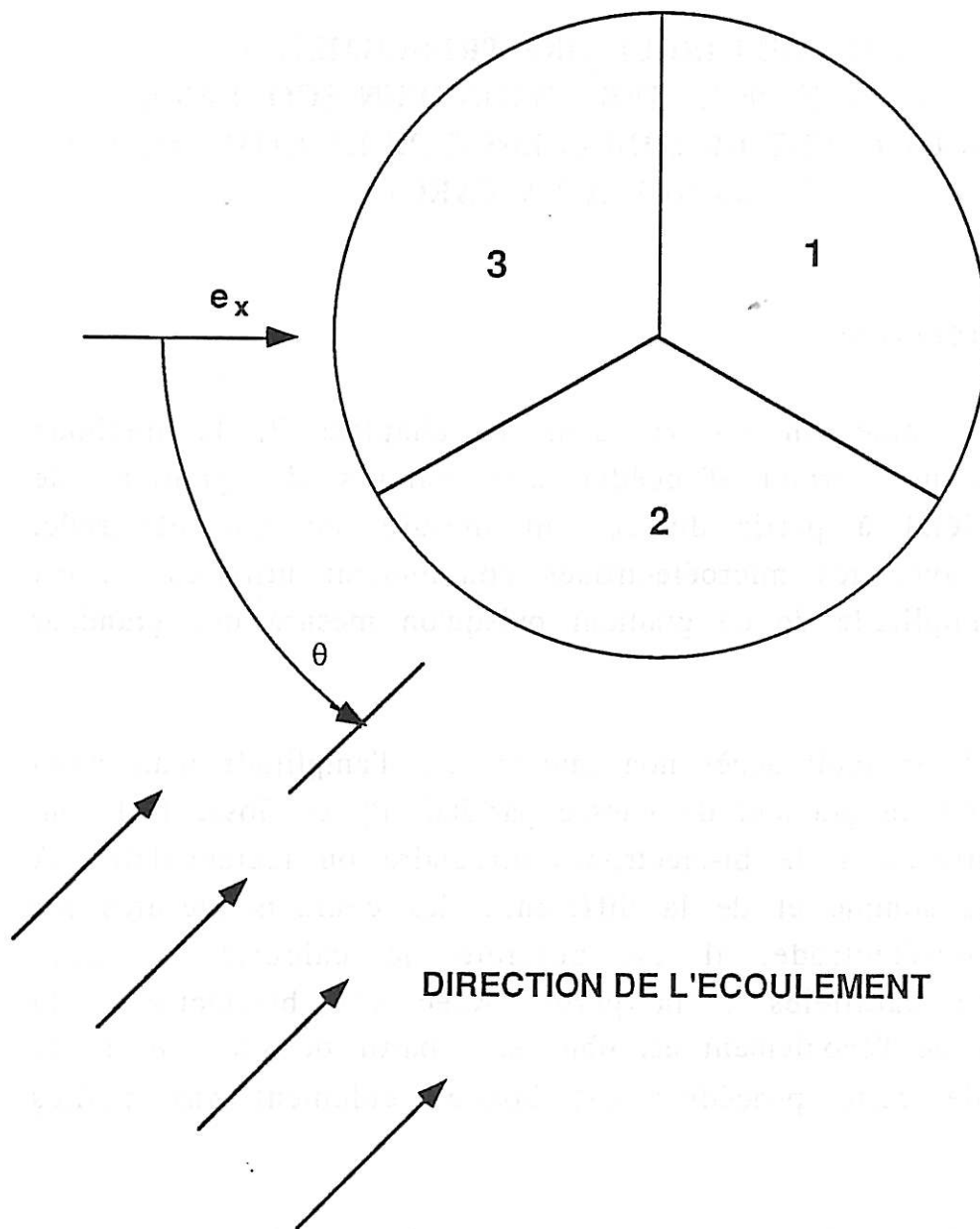


Figure 4.1. : L'électrode circulaire tri-segmentée.

$\theta$  est l'angle entre la direction de l'écoulement et la direction de référence  $e_x$ .

Avec trois segments de cercle à  $120^\circ$ , la précision de l'angle  $\theta$  est indépendante de la direction de l'écoulement et le traitement du signal est plus simple car, pour une électrode de géométrie circulaire, le courant total ne dépend pas de la direction de l'écoulement [4.4].

L'électrode circulaire tri-segmentée utilisée dans les expériences présentées dans ce chapitre a été fabriquée au moyen d'une nouvelle technique proposée par Sobolik et al [4.5]. A cause des imperfections dans la géométrie de cette électrode (voir figure 4.2), il est nécessaire de procéder à une calibration de la sonde de façon à tenir compte des écarts entre sa réponse et celle d'une sonde de géométrie parfaite.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord la théorie des sondes circulaires à plusieurs segments et nous indiquerons la façon de procéder en pratique pour obtenir la direction de l'écoulement.

Ensuite, seront présentés et discutés les résultats expérimentaux de la calibration de la sonde faite à l'aide soit d'un écoulement entre deux cylindres coaxiaux, soit à l'aide d'un écoulement cône-et-plan. Enfin, nous présenterons l'étude de l'influence de la composante normale à la paroi sur la caractéristique directionnelle de cette sonde [4.6]. Cette dernière étude a été faite à l'aide d'un disque tournant, à la surface duquel on a inséré une sonde circulaire tri-segmentée avec excentricité ajustable.

#### 4.2. La théorie des sondes circulaires à plusieurs segments

Comme il a été présenté dans les chapitres précédents, le courant stationnaire -ou la partie moyenne d'un courant fluctuant- sur une sonde circulaire est donné par l'intégrale :

$$I_{\text{tot}} = \iint_a dI = \iint_a nF j \Big|_{y=0} da \quad (4.1)$$

où  $dI$  est le courant local qui est reliée à la distance  $x_1$  du bord d'attaque de l'électrode par l'expression :

$$dI = K x_1^{-1/3} da \quad (4.2)$$

où :  $K = n F c_\infty D^{2/3} (\alpha/9)^{1/3} / \Gamma(4/3)$ ,

qui est obtenue à partir de la loi de Faraday et de la solution de Lévêque.

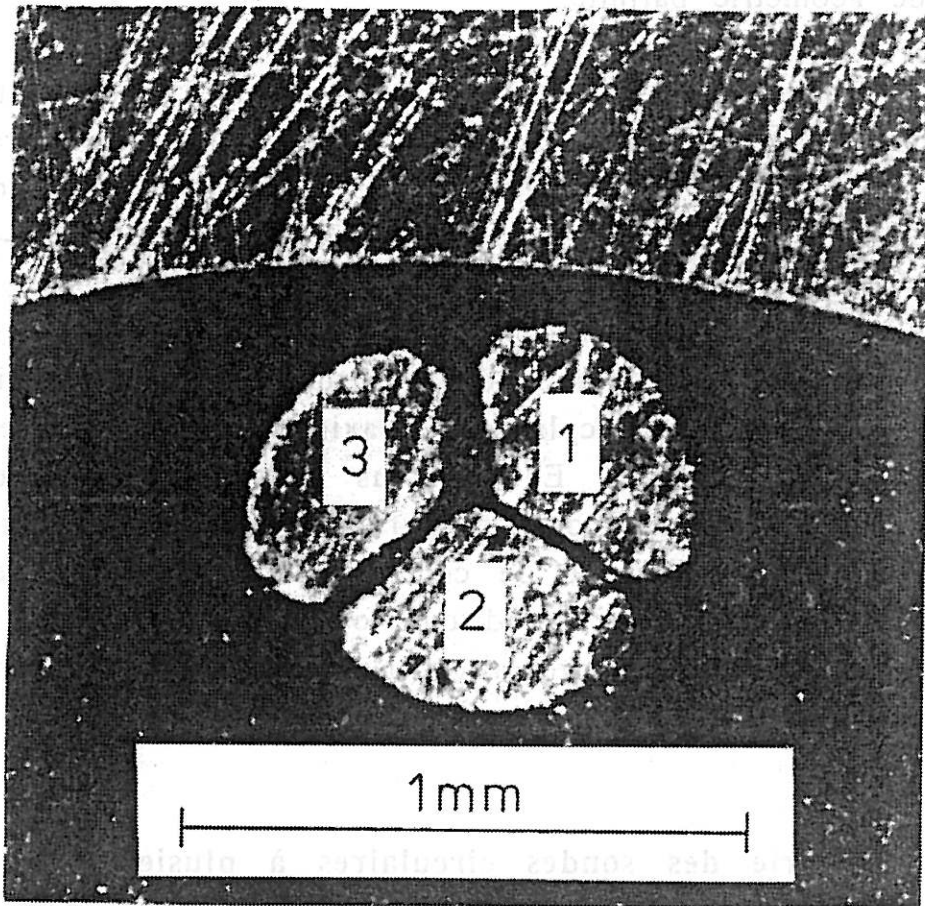


Figure 4.2. : Photographie de la sonde tri-segmentée. Les trois segments sont indiqués par des numéros. En haut, la partie claire est la contre-électrode. La partie noire est la résine isolante.

Si une sonde circulaire est composée de plusieurs segments de cercle séparés par de petits espaces isolants, le courant qui traverse chaque segment dépend de sa position par rapport à l'écoulement, car pour différentes positions on aura différentes valeurs de  $x$  et par conséquent différentes densités de courant.

Le courant normalisé ( $I_s^* = I_s/I_{tot}$ ) qui traverse chaque segment peut être facilement calculé [4.3]. Pour un secteur convexe ( $0 < \beta \leq \pi$ ) avec un côté orienté parallèlement à la direction de l'écoulement (voir figure 4.3), le courant normalisé dépendra seulement de la position  $\beta$  de l'autre côté ( $I_s^* = F(\beta)$ ) :

$$F(\beta) = 0.374 S \int_0^1 (W - C\phi)^{2/3} d\phi \quad \text{pour } 0 < \beta \leq \pi/2 \quad (4.3)$$

où

$$F(\beta) = 0.5 - 0.374 S \int_0^1 [(2W)^{2/3} - (W - C\phi)^{2/3}] d\phi \quad \text{pour } \pi/2 < \beta \leq \pi \quad (4.4)$$

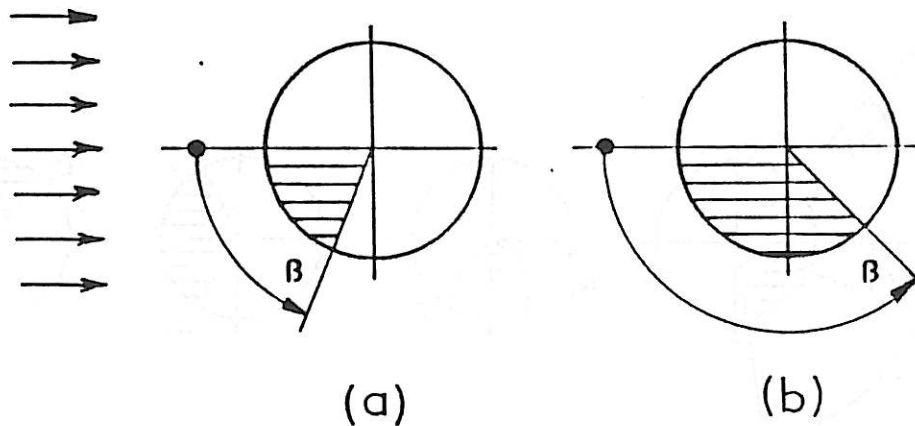


Figure 4.3. : Secteurs avec un côté parallèle à l'écoulement.

(a)  $0 < \beta \leq \pi/2$ .

(b)  $\pi/2 < \beta \leq \pi$ .

où :  $S = \sin \beta$ ,  $C = \cos \beta$ , et  $W = (1 - S^2 \phi^2)^{1/2}$ . L'angle  $\phi$  est l'angle entre la bissectrice du secteur et la direction de l'écoulement, qui pour un secteur correspondant à cette orientation est égale à la moitié de  $\beta$  ( $\phi = \beta/2$ ).

Pour un secteur convexe avec une orientation arbitraire par rapport à la direction de l'écoulement, le courant normalisé peut être obtenu à partir d'une combinaison algébrique (somme et/ou différence) du courant normalisé sur toute la sonde ( $F(\beta) = 1$ ) et du courant d'un secteur pour lequel les équations 4.3 et/ou 4.4 sont applicables.

En général, on peut identifier quatre situations différentes qui correspondent aux différentes valeurs des angles  $\beta_1$  et  $\beta_2$  qui suivent (voir figure 4.4) :

- |         |  |  |
|---------|--|--|
| a) pour | $-\pi < \beta_1 < 0 < \beta_2 < \pi$ , | $I_s^* = F(\beta_2) + F(-\beta_1)$               |
| b) pour | $0 < \beta_1 < \beta_2 < \pi$ ,        | $I_s^* = F(\beta_2) - F(\beta_1)$                |
| c) pour | $0 < \beta_1 < \pi < \beta_2 < 2\pi$ , | $I_s^* = 1 - F(2\pi - \beta_2) - F(\beta_1)$     |
| d) pour | $\pi < \beta_1 < \beta_2 < 2\pi$ ,     | $I_s^* = -F(2\pi - \beta_2) + F(2\pi - \beta_1)$ |
- (4.5)

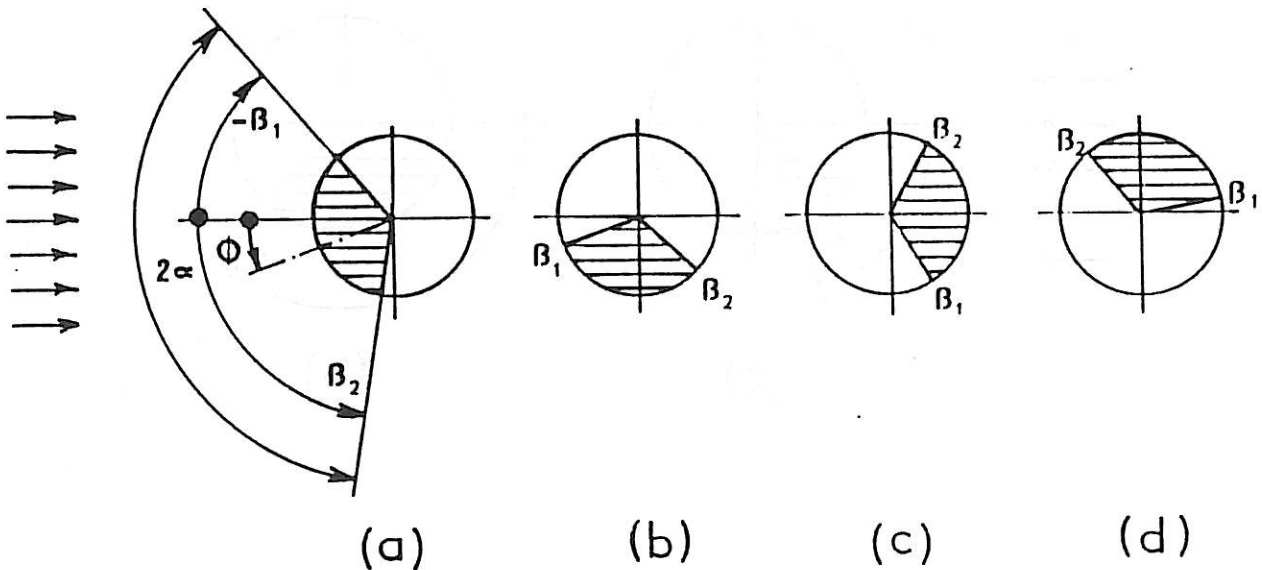


Figure 4.4. : Les quatre orientations des secteurs pour calculer le courant normalisé en fonction de  $\beta_1$  et  $\beta_2$ . Les situations (a), (b), (c) et (d) correspondent aux quatre expressions (4.5).



Le courant normalisé qui traverse un secteur, caractérisé par l'angle  $2\alpha$  et orienté par l'angle  $\phi$  entre sa bissectrice et la direction de l'écoulement (voir figure 4.4), peut être exprimé par une série de Fourier :

$$I_s^*(\alpha, \phi) = I_s/I_{tot} = \alpha/\pi + \sum_{m=1}^{\infty} C_m \sin(m\alpha) \cos(m\phi) \quad (4.6)$$

Les valeurs de  $C_m$  sont données dans le tableau 4.1.

Pour des mesures expérimentales, il faut définir une direction de référence arbitraire ( $\theta = 0$ ) par rapport à laquelle la direction  $\theta$  de l'écoulement sera mesurée. Cette référence  $\theta = 0$  sera identifiée par une marque faite sur le support de la sonde.

Dans le cas général où la sonde est divisée en "n" secteurs, cet angle  $\theta$  est relatif à l'angle  $\phi$  selon l'expression :

$$\theta = \phi - \varepsilon_i$$

où  $i$  représente chaque secteur individuel ( $1 \leq i \leq n$ ) et  $\varepsilon_i$  est l'angle entre la bissectrice du secteur  $i$  et la direction de référence. Si on écrit  $\phi$  comme une fonction de  $\theta$  dans l'équation 4.6, cette série de Fourier va contenir des termes en  $\cos(j\theta)$  et  $\sin(j\theta)$ . Chaque terme  $\sin(j\theta)$  correspond à un angle  $\varepsilon_i$  d'un secteur  $i$ .

**Tableau 4.1 : Coefficients de Fourier pour une sonde circulaire à plusieurs secteurs.**

m	1	2	3	4	5	6
$C_m$	0,12614	0,00702	- 0,00303	- 0,00064	0,00051	0,00015

Alors, le courant normalisé qui traverse un secteur  $i$  peut être écrit en fonction de  $\theta$  comme :

$$I_i^*(\theta) = I_s^*(\alpha_i, \phi_i) = \alpha_i/\pi + \sum_{j=1}^{\infty} a_{ij} \sin(j\theta) + \sum_{j=1}^{\infty} b_{ij} \cos(j\theta) \quad (4.7)$$

La variation des courants normalisés avec la direction de l'écoulement (caractéristique directionnelle) pour une sonde géométriquement parfaite avec trois secteurs identiques,  $\alpha_i = \pi/3$  ( $1 \leq i \leq 3$ ), est présentée dans la figure 4.5. Pour une sonde avec une géométrie imparfaite comme celle qu'on a utilisée, la caractéristique directionnelle doit être obtenue à partir d'une calibration expérimentale.

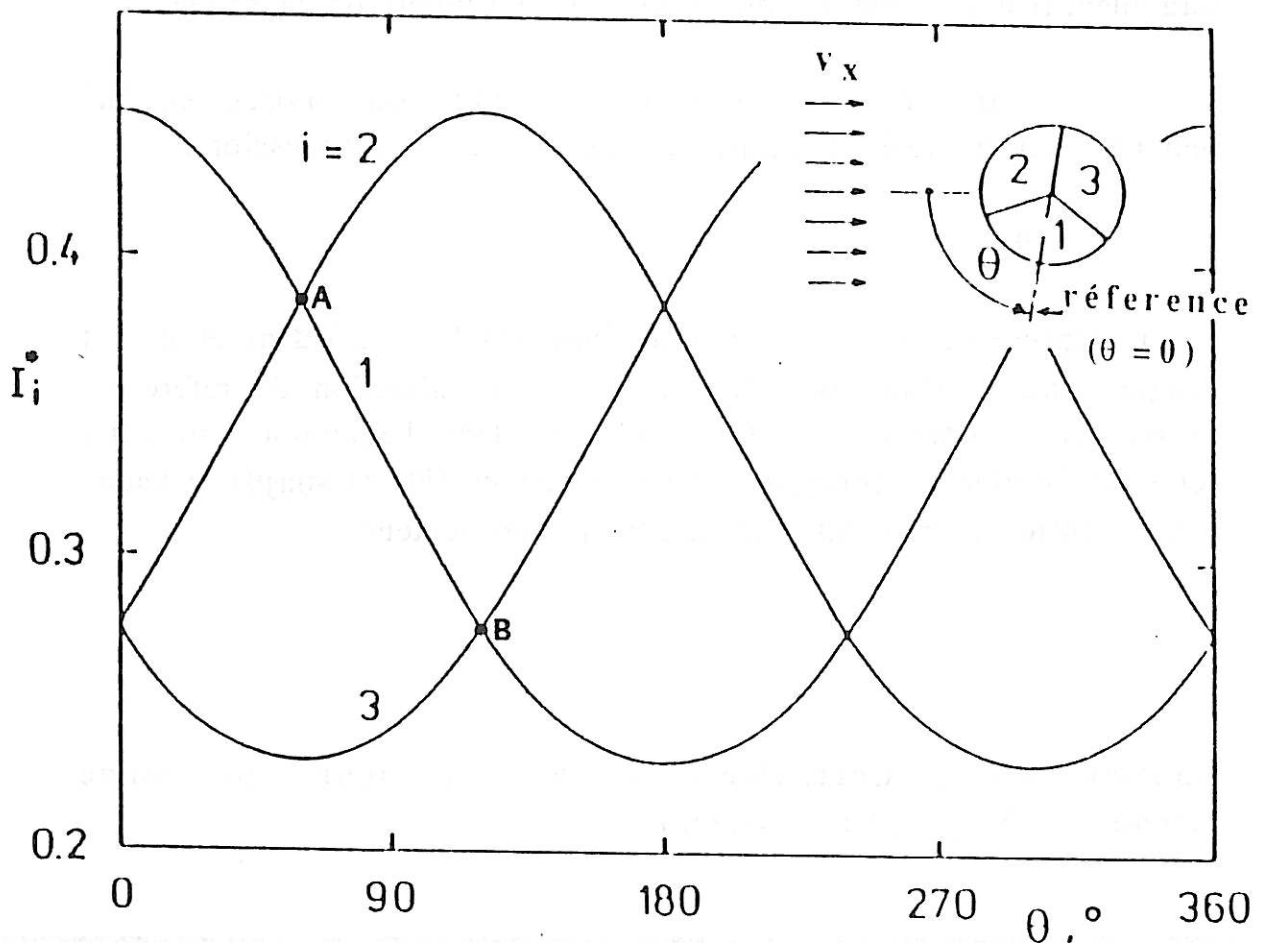


Figure 4.5. : Caractéristique directionnelle pour une tri-électrode circulaire géométriquement parfaite.

Les résultats de cette calibration peuvent être comparés aux résultats théoriques obtenus par simulation, comme cela a été proposée récemment par Sobolik et Wichterle [4.7]. Cette procédure nécessite tout d'abord de digitaliser la géométrie de la surface de l'électrode -en utilisant un analyseur d'images- puis simuler sa réponse pour différentes directions de l'écoulement.

Une fois déterminée la caractéristique directionnelle de la sonde par calibration, on peut toujours calculer l'angle  $\theta$  de l'écoulement par rapport à la direction de référence à partir des trois valeurs des courants mesurés. Ce calcul peut être effectué par deux procédures différentes.

La première et la plus précise passe par la solution de l'équation 4.6 pour les valeurs mesurées, en utilisant les valeurs des coefficients de Fourier,  $\alpha_i$ ,  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$ , estimées par la calibration. Pour une détermination sans ambiguïté, il faut résoudre cette équation pour au moins deux secteurs de l'électrode.

La deuxième procédure part du fait que, soit pour une sonde géométriquement parfaite, soit pour une sonde imparfaite, les courbes de la caractéristique directionnelle (voir figure 4.5) peuvent être représentées par six segments de droite différents délimités par les points d'intersection des séries de Fourier.

En comparant les valeurs relatives entre  $I_1^*$ ,  $I_2^*$  et  $I_3^*$ , on peut choisir le segment de droite à utiliser pour la détermination de  $\theta$ . Par exemple, pour  $I_3^* < I_1^* < I_2^*$ , on obtient les valeurs de  $\theta$  en résolvant l'équation linéaire du segment de droite  $\bar{AB}$  (voir figure 4.5) pour les valeurs de  $I_1^*$ .

### 4.3. Effet de la composante normale de la vitesse

La théorie présentée dans 4.2 part du principe que l'écoulement est parallèle à la paroi. Dans la plupart des cas réels, cette condition ne se présente pas et on doit tenir compte de l'effet de la composante de vitesse normale à la paroi sur les

caractéristiques directionnelles de la sonde qui sont déterminées par calibration dans un écoulement monodirectionnel.

Ces effets de la composante normale, qui ont été observés entre autres dans les expériences conduites dans des colonnes à bulles par Menzel et al [4.8] et par Pauli et al [4.9], sont analysés théoriquement par Wein et Sobolik [4.10].

Dans ce travail ils ont simulé la réponse d'une sonde tri-segmentée de géométrie parfaite sous des conditions d'écoulement qui peuvent être représentées par les champs de vitesse suivants :

$$v_x = [ \alpha + 2A (x \cos \theta + z \sin \theta) ] y \cos \theta$$

$$v_z = [ \alpha + 2A (x \cos \theta + z \sin \theta) ] y \sin \theta$$

$$v_y = - A y^2 \quad (4.8)$$

avec les trois paramètres ajustables  $\theta$ ,  $\alpha$  et  $A$ . Les coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont fixées par rapport à la direction de référence marquée sur la sonde. En particulier, le point  $(x,y,z) = (0,0,0)$  correspond au centre de la sonde et le vecteur de base  $e_x$  correspond à la direction de référence  $\theta = 0$  qui est marquée clairement sur le corps de la sonde (voir figure 4.1).

Le paramètre  $\theta$  donne comme auparavant la direction de l'écoulement par rapport à la direction de référence. Le paramètre  $\alpha$  donne l'amplitude du gradient de vitesse. Le paramètre  $A$  donne la caractérisation du profil de vitesse normal à la paroi. A partir de l'équation de continuité, écrite sous la forme :

$$2A = - \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} = \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial z}$$

il apparaît que le paramètre  $A$  caractérise aussi l'augmentation de l'amplitude du gradient de vitesse  $\alpha$  dans la direction de l'écoulement.

Pour cette classe de champs de vitesse proches de la paroi, Wein et Sobolik [4.10] ont montré que le courant  $I_s$  qui traverse un segment peut être représenté avec une bonne approximation par les équations :

$$I_1 + I_2 + I_3 = I_{\text{tot}} = KE(\chi)\alpha^{1/3} \quad (4.9)$$

$$I_i^* = I_i/I_{\text{tot}} = F_i(\theta, \chi)$$

$$= a_{i0} + \sum_{j=1}^4 h_j(\chi) [ a_{ij} \cos(j\theta) + b_{ij} \sin(j\theta) ] \quad (4.10)$$

$$\text{où } K = 0,687 n F c_{\infty} D^{2/3} R^{-1/3} S \quad (4.11)$$

$$E(\chi) = 1 - \frac{2}{99} \chi^2 \quad (4.12)$$

$$h_1(\chi) = 1 - 0,75 \chi - 0,04 \chi^2 \quad (4.13)$$

$$h_2(\chi) = 1 - 1,14 \chi - 0,94 \chi^2 \quad (4.14)$$

$$h_3(\chi) = 1 + 0,46 \chi + 0,42 \chi^2 \quad (4.15)$$

$$h_4(\chi) = 1 \quad (4.16)$$

et  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ , les coefficients de Fourier, sont des valeurs constantes pour une même sonde.

Ici, les termes  $E(\chi)$  et  $h_j(\chi)$  prennent en compte l'effet de la composante normale. Quand le paramètre adimensionnel  $\chi = 2AR/\alpha$  est égal à zéro, on voit à partir des équations 4.12 à 4.16 que  $E(\chi)$  et  $h_j(\chi)$  sont égaux à l'unité. Dans ce cas les expressions 4.9 et 4.10 deviennent identiques aux équations 4.2 et 4.7 qui ne prennent pas en compte l'effet de la composante normale de la vitesse ( $A = 0$ ).

Il faut remarquer que dans le modèle cinématique défini par l'équation (4.8) on admet un écoulement bidimensionnel, c.à.d., on admet que les lignes de l'écoulement sont parallèles. Donc, il faut faire attention si l'on veut appliquer cette théorie à des écoulements plus complexes. En remarquant que le paramètre  $\chi$  dépend aussi bien de la géométrie de l'écoulement que de la taille de la sonde, on peut le définir d'une façon plus universelle comme :

$$\chi = 2 \cos(\sigma) AR/\alpha \quad (4.17)$$

où  $\sigma$  représente l'angle entre la direction de l'écoulement et le gradient du module de la tension de cisaillement. Pour le cas particulier des lignes d'écoulement parallèles, on a  $\sigma = 0$ .

Pour une sonde géométriquement parfaite, les caractéristiques directionnelles et les valeurs correspondantes des coefficients de Fourier sont connues à partir des simulations numériques mentionnées auparavant [4.10]. Pour une sonde imparfaite les coefficients de Fourier et la constante  $K$  sont déterminés par calibration dans un écoulement monodirectionnel ( $\chi = 0$ ) comme cela a été expliqué antérieurement (paragraphe 4.2).

En connaissant les valeurs de  $K$ ,  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$  on peut traiter convenablement la réponse d'une sonde soumise à un écoulement tridimensionnel. Cela veut dire que les paramètres  $\theta$ ,  $\alpha$  et  $A$  peuvent être déterminés en résolvant en même temps les équations 4.9 et 4.10 avec la condition  $\sum_s F_s = 1$ . Les parties gauches de ces équations sont connues à partir des mesures expérimentales.

#### 4.4. La calibration expérimentale de la sonde

La triélectrode segmentée utilisée dans ces expériences a été fabriquée par la technique développée par Sobolik et al [4.5]. A partir de trois fils de platine de 0,5 mm de diamètre qui sont passés par des orifices chaque fois plus petits, on obtient par déformation mécanique une section qui correspond à une électrode

tri-segmentée montrée sur la photographie (voir figure 4.2). Les trois fils ainsi déformés sont alors collés avec une résine epoxy et ensuite placés dans un tuyau en inox qui sert de contre-électrode. La séparation entre les fils est assurée par l'addition à la colle de minuscules particules de verre qui se placeront entre eux.

Pour la calibration, deux types différents d'écoulement monodimensionnels ont été utilisés : celui produit par un cône qui tourne à vitesse constante  $\Omega$  sur un plan immobile sur lequel est placée la sonde, et celui produit par deux cylindres coaxiaux.

Le premier cas correspond à l'écoulement cône-et-plan décrit dans la section 3.3 ; dans le deuxième cas le cylindre intérieur tourne à une vitesse constante  $\Omega$  et le cylindre extérieur, sur lequel est placée la sonde, est immobile. Dans les deux cas on a travaillé dans les conditions d'un écoulement primaire monodimensionnel.

Les hypothèses des écoulements précédents peuvent être vérifiées par la mesure du courant total en fonction de la vitesse de rotation du cône ou du cylindre intérieur. D'après la théorie, le courant est proportionnel à  $\alpha^{1/3}$  et par conséquent à  $\Omega^{1/3}$  car le gradient de vitesse  $\alpha$  est proportionnel à  $\Omega$ . Quand on est en présence d'un écoulement secondaire (cône-et-plan), ou des instabilités de Taylor (cylindres coaxiaux), la proportionnalité entre  $\alpha$  et  $\Omega$  n'est plus vérifiée. En considérant la vitesse de rotation  $\Omega$  à partir de laquelle les perturbations apparaissent, et en se plaçant expérimentalement au-dessous de cette valeur, on est sûr de travailler dans le bon domaine de vitesse de rotation.

On peut voir dans la figure 4.7 qu'aussi bien pour le cône-et-plan que pour les deux cylindres coaxiaux on a un grand domaine de valeurs de  $\Omega$  dans lequel on peut faire les mesures. Ces résultats confirment aussi la cohérence des mesures faites dans ces deux écoulement différents avec la même sonde. Dans ces conditions, on vérifie aussi expérimentalement que le courant total ne dépend pas de la direction de l'écoulement.

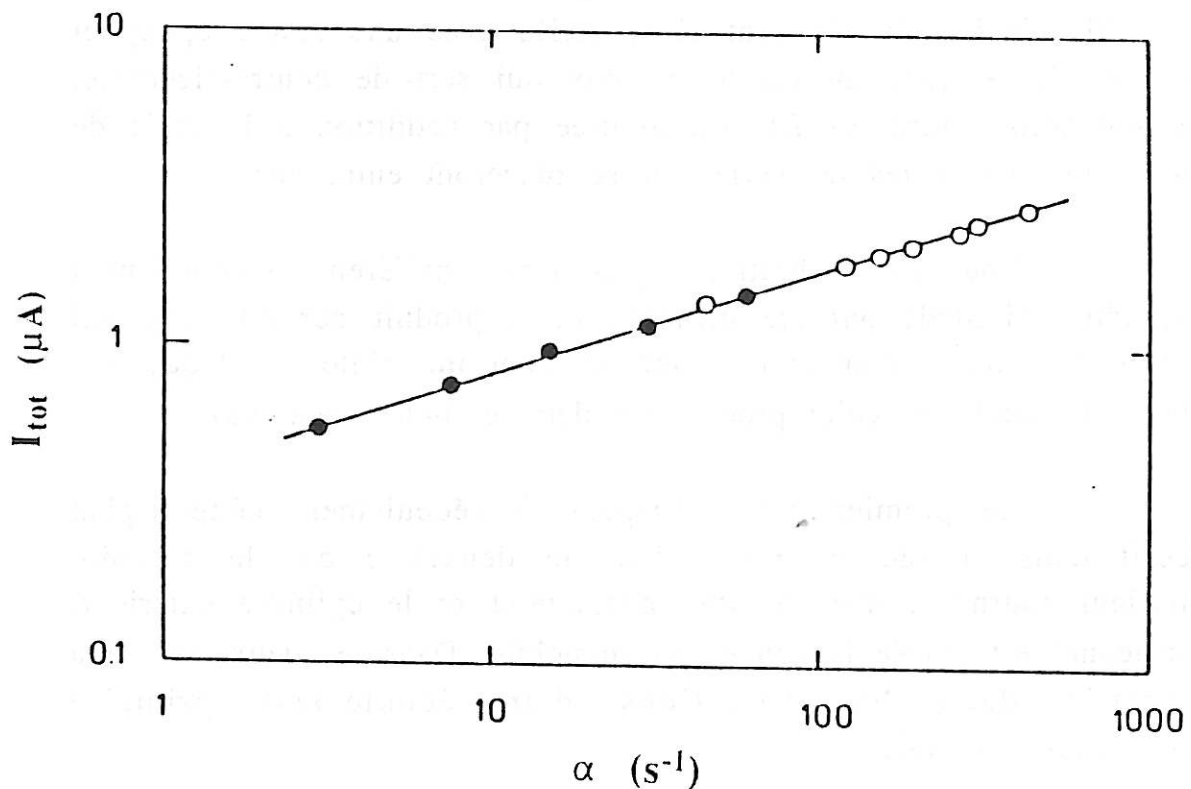


Figure 4.7. : Courant total en fonction du gradient de vitesse pariétale: (o) cylindres coaxiaux, (●) cône-et-plan.

La déviation standard des courants mesurés à gradient de vitesse constant, mais pour différentes directions d'écoulement, est de seulement 0,7 %.

Pour les caractéristiques directionnelles de la sonde (voir figure 4.8), il y a un très bon accord entre les mesures faites avec le cône-et-plan et les cylindres coaxiaux. Les petites déviations, qui sont certainement dues à des imperfections dans les deux systèmes, sont aléatoires. Les lignes continues dans cette figure représentent les séries de Fourier calculées à partir des mesures expérimentales avec l'inclusion de deux termes dans la série. La plus grande déviation standard est celle du deuxième secteur (0,009). Cependant, si on retient 4 termes dans la série de Fourier, cette déviation est réduite à 0,0016.



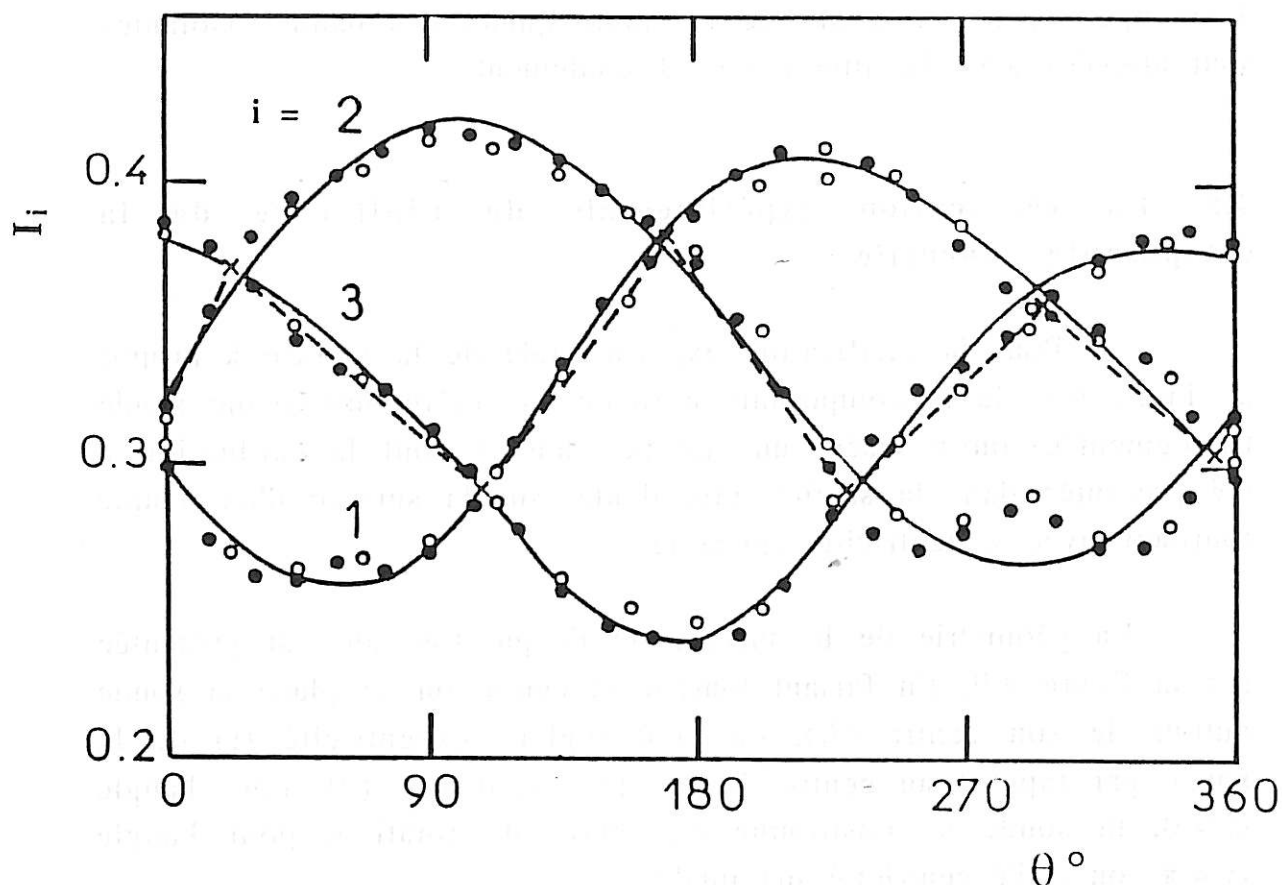


Figure 4.8. : Caractéristique directionnelle de la sonde trisegmentée: (o) cylindres coaxiaux, (●) cône-et-plan.

A partir de ces séries de Fourier, on a déterminé les points qui délimiteront les segments de droite utilisés pour la détermination de l'angle de l'écoulement par l'approximation linéaire citée auparavant. La déviation standard des angles estimée par cette procédure est 5 %.

On peut observer dans la figure 4.8 qu'il y a deux maxima inattendus pour  $\theta$  voisin de  $60^\circ$  et  $300^\circ$ . Ces déviations sont expliquées par le fait que les deux bandes isolantes entre les secteurs sont un peu trop larges (voir figure 4.2). A cause de ce défaut de la sonde, la couche de diffusion commence à se développer près du centre de la sonde quand ces bandes isolantes sont alignées avec la direction de l'écoulement.

developper près du centre de la sonde quand ces bandes isolantes sont alignées avec la direction de l'écoulement.

#### 4.5. La vérification expérimentale de l'influence de la composante normale

Pour la vérification expérimentale de la théorie à propos de l'influence de la composante normale sur la réponse d'une sonde tri-segmentée, on a inséré une de ces sondes dont la calibration a été présentée dans la section précédente, sur la surface d'un disque tournant avec excentricité ajustable.

La géométrie de la surface du disque tournant est présentée sur la figure 4.9. En faisant tourner le cercle où se place la sonde autour de son centre (A), on peut régler l'excentricité ( $r$ ) de la sonde par rapport au centre de rotation du disque (O). Pour l'angle  $\alpha = 0$ , la sonde se positionne au centre de rotation, pour l'angle  $\alpha = \pi$ , on a l'excentricité maximale.

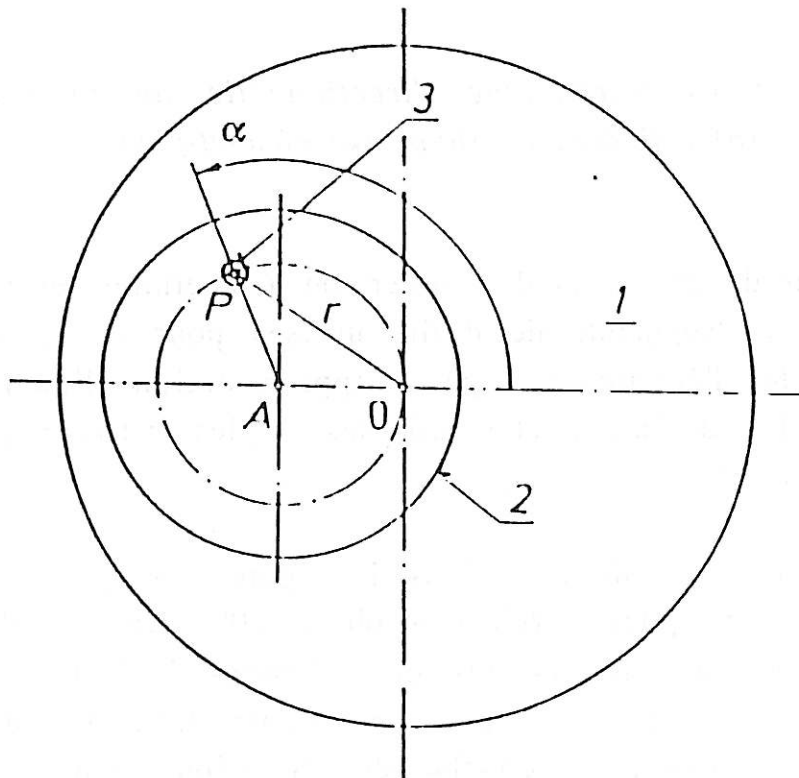


Figure 4.9. : Géométrie de la surface du disque tournant.

Quand on change l'excentricité  $r$ , on change en même temps la direction de l'écoulement ( $\theta$ ) par rapport à la direction de référence  $\vec{e}_x$  marquée sur la sonde. Sur la figure 4.10 et dans le tableau 4.2, on présente les huit positions de la sonde utilisées pour les mesures expérimentales.

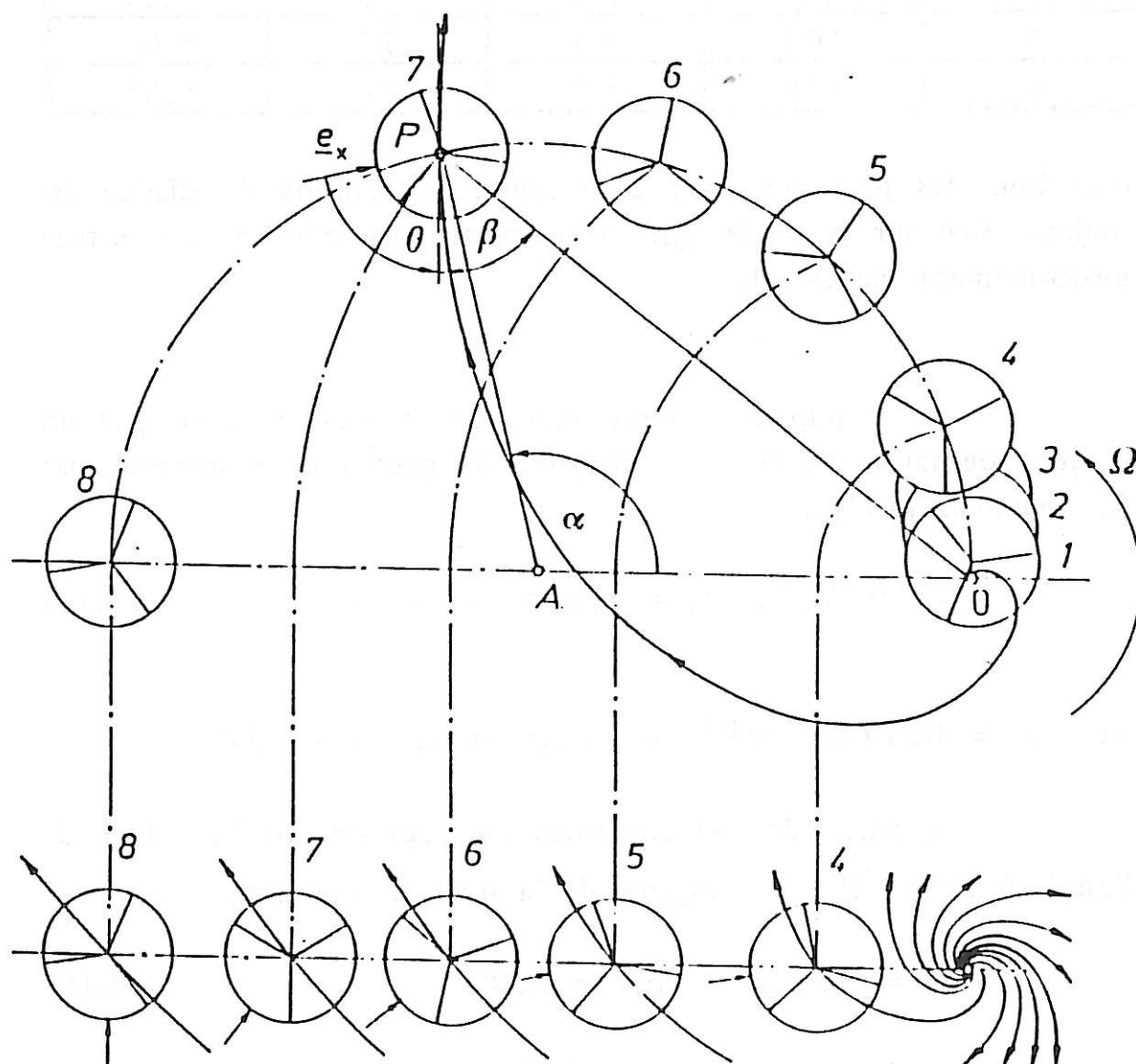


Figure 4.10. : La géométrie de l'écoulement pour les huit positions de la sonde (voir aussi tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Les huit positions de la sonde.

Position	$\alpha$ (degrés)	$r$ (mm)	$\theta$ (degrés)	$\chi_0$
1	2	0,1	-	-
2	6	0,3	-	-
3	11	0,5	124	0,55
4	20	0,9	120	0,31
5	48	2,1	106	0,13
6	73	3,1	93	0,09
7	104	4,1	78	0,06
8	180	5,2	40	0,05

obs: Pour les positions 1 et 2 le centre de rotation du disque est toujours situé sur la sonde, qui se comporte donc comme une surface uniformément accessible.

Le champ de vitesse dans un écoulement crée par un disque tournant, présenté au chapitre 3, peut être représenté par les équations [4.11] :

$$v_y = A y^2, \quad v_r = \alpha_r y \quad \text{et} \quad v_\phi = \alpha_\phi y \quad (4.18)$$

où  $A = 0,510 \Omega^{3/2} \nu^{-1/2}$ ,  $\alpha_r = A r$  et  $\alpha_\phi = -1,208 A r$ .

A partir de ces équations on peut obtenir la valeur de l'angle  $\beta$  entre  $\vec{OP}$  et la tangente de la ligne de courant :

$$\beta = \arctan(-\alpha_\phi/\alpha_r) = 50,4^\circ \quad (4.19)$$

Cet angle, qui est constant et indépendant de la distance  $r$  du centre de rotation du disque, est la principale caractéristique de la spirale logarithmique qui représente la ligne d'écoulement à la surface du disque (voir figure 4.10).

La direction de référence  $\vec{e}_x$  ( $\theta = 0$ ) a été choisie de façon à être perpendiculaire au rayon  $\bar{A}P$  du cercle où se place la sonde. Ainsi, l'angle  $\theta$  est donné par :

$$\theta = 180^\circ - \beta - \alpha/2 = 129,6^\circ - \alpha/2 \quad (4.20)$$

et l'excentricité  $r$  par :

$$r = 2r_A \sin(\alpha/2) \quad (4.21)$$

où  $r_A$  est le rayon du cercle de centre A.

Si on substitue les expressions 4.18 dans la définition du gradient de vitesse, on a :

$$\alpha = (\alpha_r^2 + \alpha_\phi^2)^{1/2} = 0,800 \Omega^{3/2} \nu^{-1/2} r \quad (4.22)$$

Comme  $\alpha$  change seulement dans la direction radiale, on a  $\sigma = \beta$ . La substitution des équations 4.18 et 4.22 dans la définition 4.17 donne :

$$\chi_0 = \cos(50,4^\circ) 2Ar/\alpha = 0,81 R/r \quad (4.23)$$

Le courant limite total sur la sonde peut être exprimé à partir de l'équation 4.9 de la façon suivante :

$$Q = I_{tot}(r)/I_{tot}(0) = 1,027 (r/R)^{1/3} E(\chi) \quad (4.24)$$

où le courant total qui traverse la sonde quand elle est au centre du disque  $I_{tot}(0)$  est donné par la formule de Levich [4.11] :

$$I_{tot}(0) = 0,6205 n F c_\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} S \quad (4.25)$$

Le facteur de correction  $E(\chi)$  peut être écrit de la façon suivante :

$$E(\chi) = 1 - 0,013 (R/r)^2 \quad (4.26)$$

et il aura un effet négligeable sur la valeur de  $Q$ , vu que dans les conditions de nos expériences on a  $R/r \ll 1$ .

Les mesures avec le disque tournant ont été faites avec la même sonde que celle dont on a présenté la calibration dans la section précédente et en utilisant les trois solutions aqueuses présentées dans le tableau 4.3. Pour chaque solution on a mesuré les courants de diffusion pour huit excentricités différentes de la sonde (tableau 4.2) et à cinq vitesses différentes de rotation du disque (de 82 à 1312 rpm). Pour chaque excentricité une photographie de la surface du disque a été prise de façon à pouvoir connaître à chaque fois parfaitement sa géométrie. A partir de chaque mesure expérimentale on obtient un triplet de courants limites de diffusion ( $I_1, I_2, I_3$ ) qui traversent respectivement les segments 1, 2 et 3. Le courant total  $I_s$  doit être proportionnel à  $\Omega^{1/2}$  pour n'importe quelle excentricité de la sonde. Cette proportionnalité théorique a été vérifiée dans l'expérience : la relation  $I_s/\Omega^{1/2}$  n'a pas varié de plus de 2 % pour toutes les vitesses et excentricités de la sonde.

Tableau 4.3 : Les solutions aqueuses et leurs propriétés à 20°C.

Solution	1	2	3
Glycérol, [%]	72,8	39,1	0
Coefficient de diffusion $D$ , [ $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /s]	8,0	77,0	720
Viscosité $\nu$ , [ $10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s]	62,5	7,9	0,97
$K_3Fe(CN)_6$ , [mol/m <sup>3</sup> ]	25,0	25,0	25,0
$K_4Fe(CN)_6$ , [mol/m <sup>3</sup> ]	25,0	25,0	25,0
$K_2SO_4$ , [mol/m <sup>3</sup> ]	60,0	60,0	60,0

Les coefficients de diffusion présentés dans le tableau 4.3 ont été calculés à partir de  $I_{tot}(0)$  -sonde au centre de rotation- en utilisant l'équation 4.25. La surface de la sonde a été obtenue par mesure directe de sa photographie et les viscosités ont été mesurées expérimentalement. Les valeurs des coefficients de diffusion sont en bon accord avec celles données par Wein et Pokryvaylo [4.12] et par Robertson et al [4.13].

Il y a plusieurs expressions théoriques pour la valeur du rapport  $Q = I_{tot}(r)/I_{tot}(0)$ . La plus simple (équation 4.24 avec  $E(\chi) = 1$ ) est basée sur l'hypothèse d'un écoulement monodirectionnel et prend en compte seulement la valeur locale de  $\alpha$  au centre de la sonde. Une approche similaire a été suggérée par Chin et Litt [4.14] avec un résultat un peu sous-estimé,  $Q = 1,00 (r/R)^{1/3}$ .

Dans l'analyse de Mollet et al [4.15], la composante normale de la vitesse a été aussi prise en compte. Malheureusement, les variations correspondantes de la vitesse radiale sont négligées et l'écoulement est supposé bidimensionnel, ce qui est en contradiction avec l'équation de continuité. Le résultat asymptotique pour  $(R/r) \rightarrow 0$  peut être écrit sous la forme :

$$Q = 1,027 (r/R)^{1/3} (1 + 0,213 (R/r)) \quad (4.27)$$

La solution numérique du problème récemment proposée par Wein et Sobolik [4.10] peut être représentée par la formule empirique :

$$Q = 1,0274 (r/R)^{1/3} (1 + 0,0452 (R/r)^2) \quad (4.28)$$

avec une précision de quatre chiffres décimaux pour  $R/r < 1$ .

Les résultats expérimentaux et les expressions théoriques sont présentés sur la figure 4.11. On peut voir que le résultat donné par l'équation 4.28 est étonnamment proche de l'estimation simplifiée de l'équation 4.24. Les mesures expérimentales sont légèrement inférieures aux prévisions

théoriques. Ces écarts sont fort probablement dus à des résistances additionnelles au transport de matière (limitations cinétiques et/ou chute ohmique) dans le bord d'attaque de la sonde située de façon excentrée. Les densités locales de courant aux bords de la sonde devraient prendre une valeur infinie dans la théorie de la diffusion convective normalement utilisée pour prévoir les courants limites de diffusion. On doit remarquer que cette limitation n'intervient pas si la sonde est située au centre de rotation du disque -surface uniformément accessible.

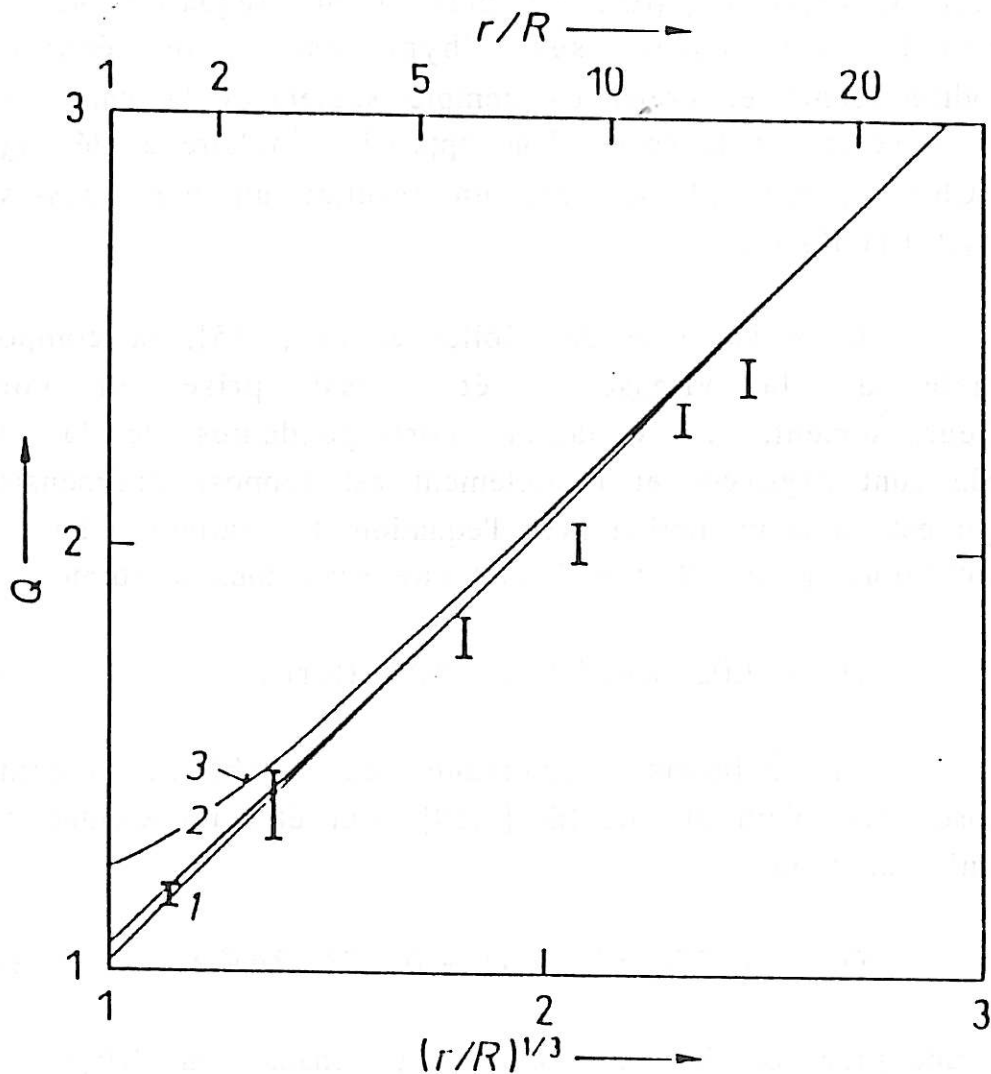


Figure 4.11: Rapport  $Q=I_{tot}(r)/I_{tot}(0)$  en fonction de  $(r/R)^{1/3}$ ; les dispersions des donnée expérimentales obtenues avec les trois solutions sont indiquées par les intervalles verticaux. 1- théorie simplifiée, éqn 4.24 ; 2- théorie exacte, éqn 4.28 ; 3- théorie asymptotique, éqn 4.27



De toute façon, les déviations des mesures expérimentales sont de 2 à 4 % par rapport à la théorie, ce qui est normalement considéré comme un résultat tout à fait raisonnable.

La valeur du paramètre  $\chi$  -qui rend compte de l'effet de la composante normale de la vitesse- et celle de  $\theta$  -direction de l'écoulement- sont obtenues par la solution de l'équation 4.10 pour les trois courants normalisés [4.10].

A partir de la courbe de calibration effectuée sous conditions viscosimétriques (figure 4.8), on peut voir que pour obtenir  $\theta$  dans ces conditions ( $\chi = 0$ ) il est nécessaire de connaître les courants d'au moins deux segments. Par conséquent, si on doit déterminer  $\theta$  et  $\chi$  simultanément, il faut utiliser les valeurs des courants normalisés mesurés pour les trois segments. Avec trois équations, les deux paramètres  $\theta$  et  $\chi$  peuvent être déterminés sans ambiguïté.

Les résultats ainsi obtenus sont présentés et comparés aux prévisions théoriques dans les figures 4.12 et 4.13.

On peut vérifier un très bon accord entre les résultats expérimentaux et la théorie pour la direction de l'écoulement  $\theta$  (figure 4.12). Ces résultats permettent d'affirmer que cette théorie est tout à fait adéquate pour prévoir la réponse de la sonde circulaire tri-segmentée avec la présence d'une composante normale de la vitesse.

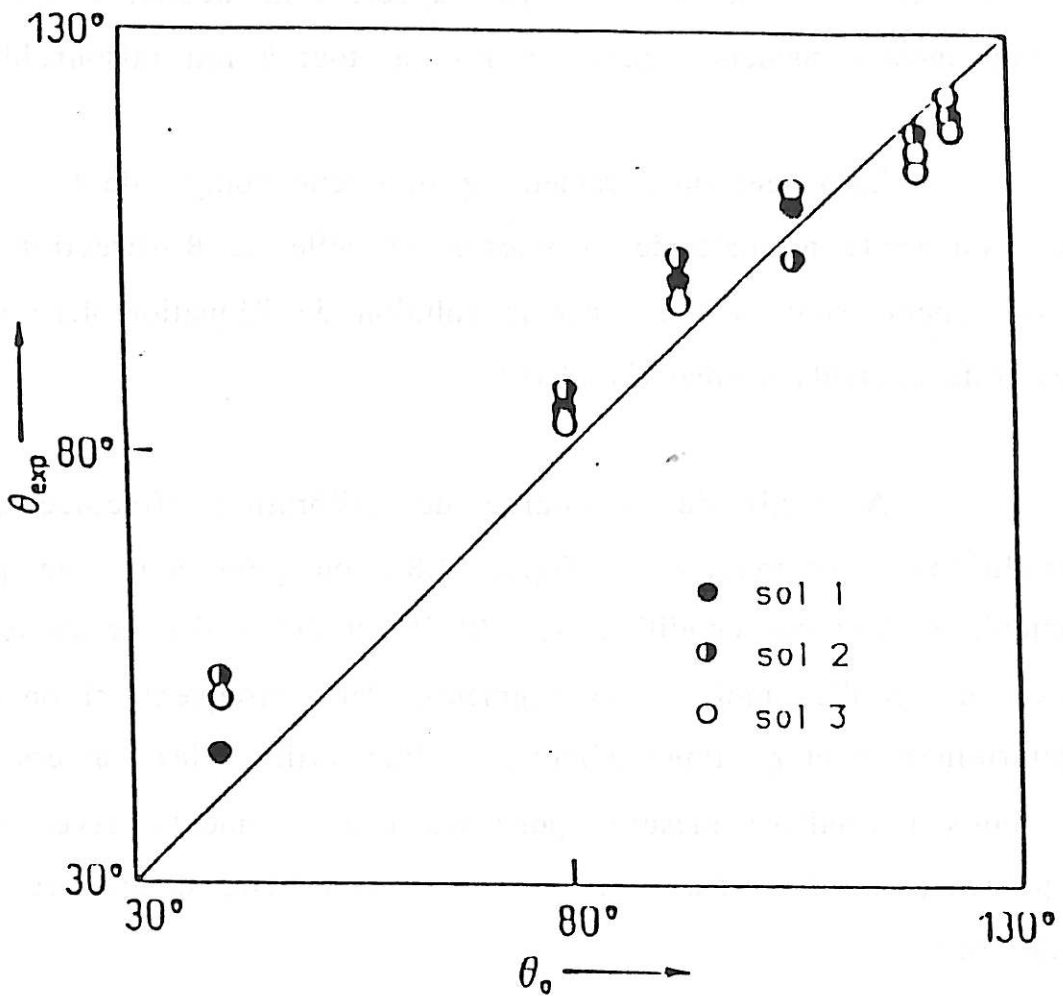


Figure 4.12: Direction de l'écoulement ( $\theta$ ) - voir tableau 4.3

Les résultats expérimentaux pour le coefficient normal  $\chi$  présentent une grande dispersion par rapport à la prévision théorique (figure 4.13). Les déviations sont plus nettes pour des petites valeurs de  $r$ ,  $\theta$  et  $\chi$ . A une petite excentricité  $r$ , les conditions théoriques de linéarité ne sont pas observées car la courbure des lignes de courants est très accentuée dans cette région.

Il faut encore remarquer que la connaissance de la valeur de  $\chi$  n'est pas suffisante pour déterminer le coefficient  $A$  de la composante normale de la vitesse (équation 4.8). Dans notre cas,

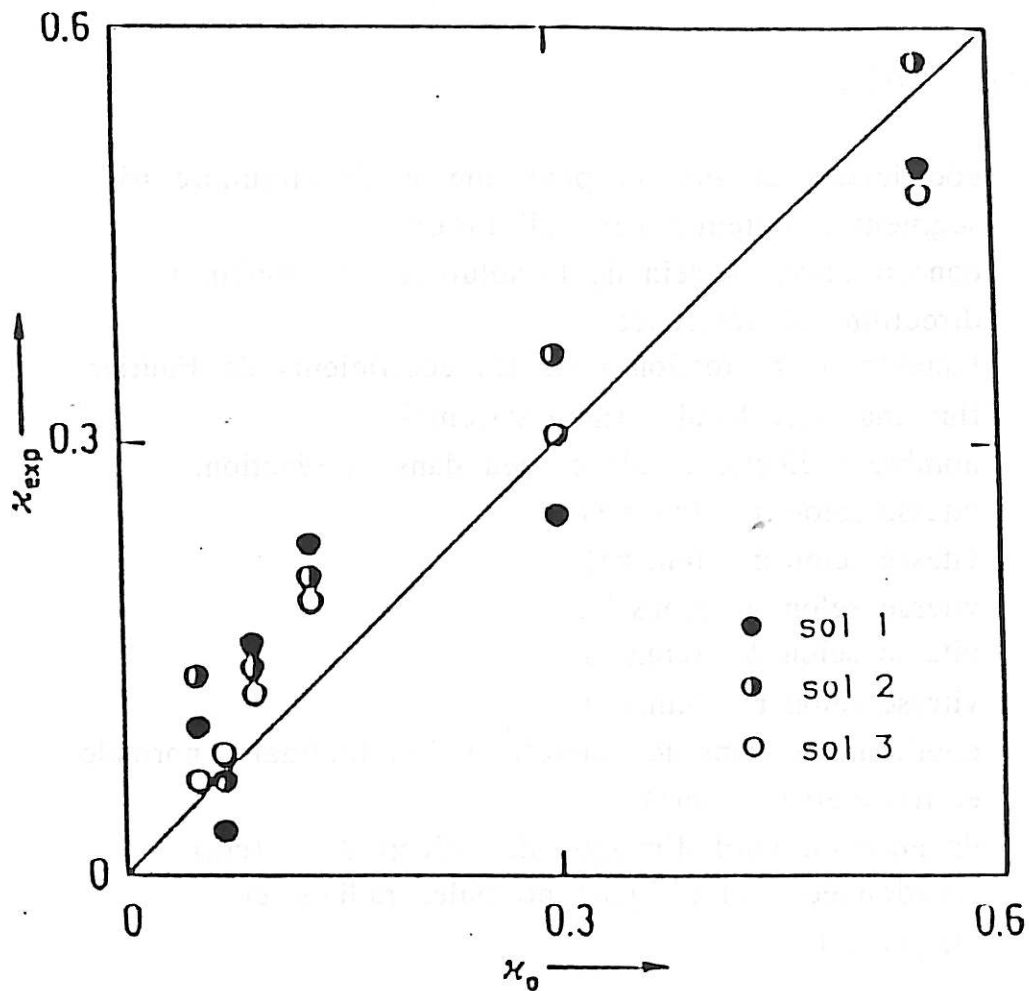


Figure 4.13: Coefficients de la vitesse normale ( $\chi$ ) - voir tableau 4.3

il faut aussi connaître l'angle  $\sigma$  entre la direction de l'écoulement et le gradient du module du gradient de vitesse pariétale (voir équations 4.8, 4.17 et 4.23).

Malgré quelques imperfections géométriques, cette électrode se montre adaptée à la mesure du module de  $\alpha$  et de la direction  $\theta$  du gradient de vitesse pariétale, aussi bien sous conditions viscosimétriques qu'en présence d'une composante normale de la vitesse dans la région proche à la paroi.

## LISTE DE SYMBOLES

*Minuscules latines*

$a_{ij}$ et $b_{ij}$	coefficients de Fourier pour une sonde circulaire trisegmentée obtenus par calibration.
$c_{\infty}$	concentration au sein de la solution (mole/cm <sup>3</sup> ).
$e_x$	direction de référence.
$h_j(\chi)$	facteurs de correction pour les coefficients de Fourier
$j$	flux massique local (mole.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> ).
$n$	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.
$v_x$	vitesse selon x (cm.s <sup>-1</sup> ).
$v_z$	vitesse selon z (cm.s <sup>-1</sup> ).
$v_y$	vitesse selon y (cm.s <sup>-1</sup> ).
$v_{\phi}$	vitesse selon $\phi$ (cm.s <sup>-1</sup> ).
$v_r$	vitesse selon r (cm.s <sup>-1</sup> ).
$x, y$ et $z$	coordonnées dans les directions longitudinale, normale et transverse. (cm)
$x_1$	distance du bord d'attaque de l'électrode (cm).
$y, r$ et $\phi$	coordonnées cylindriques normale, radiale et tangentielle.

*Majuscules latines*

$A$	paramètre pour la vitesse normale (eqn 4.8).
$C_m$	coefficients de Fourier pour une sonde circulaire à plusieurs secteurs.
$D$	coefficient de diffusion. (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$E(\chi)$	facteur de correction pour le courant total
$F$	nombre de Faraday ( $F = 96500$ C).
$I_{tot}$	courant électrique total sur la sonde (A).
$I_s$	courant électrique sur le segment $s$ de la sonde (A).
$I_s^*$	courant normalisé ( $I_s^* = I_s/I_{tot}$ ).
$Q$	rapport entre courants : $Q = I_{tot(r)}/I_{tot(o)}$ .
$R$	rayon de la sonde ( $R = 0,0337$ cm).
$S$	surface de la sonde ( $S = 0,00357$ cm <sup>2</sup> )

*Symboles grecques*

$\alpha$	gradient de vitesse pariétal dans la direction x (s <sup>-1</sup> ).
$\beta$	gradient de vitesse pariétal dans la direction z (s <sup>-1</sup> ).
$\beta_1$ et $\beta_2$	angles définis dans la figure 4.4 (rad.).
$\epsilon_i$	angle entre la bissectrice du secteur i et la direction de référence. (rad.).
$\theta$	direction de l'écoulement par rapport à la direction de référence (degré).
$\sigma$	angle entre la direction de l'écoulement et le gradient du module de la tension de cisaillement (rad.).
$\phi$	angle entre la bissectrice d'un secteur et la direction de l'écoulement (rad.).
$\chi$	coefficient de l'effet normal
$\Gamma$	fonction Gama.
$\Omega$	vitesse de rotation. (s <sup>-1</sup> ).

*REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

[4.1] *Py B., Gosse J.* - "Sur la réalisation d'une sonde polarographique sensible à la direction de l'écoulement" - C.R. Acad. Sci., 269, 401-405 (1969).

[4.2] *Wichterle K., Zak L.* - "Direction sensitive probes for electrodiffusion measurement of wall shear rate gradient" - Czech. Pat. AO 231308 (1981).

[4.3] *Wein O., Sobolik V.* - "Theory of direction sensitive probes for electrodiffusion measurement of wall velocity gradients" - Coll. Czech. Commun., 52, 2169-2180 (1987).

[4.4] *Deslouis C., Gil O., Sobolik V.* - "Electrodiffusional probe for measurement of the wall shear rate vector" - Int. J. Heat Mass Transfer, 33, 1363-1366 (1990).

[4.5] *Sobolik V., Mitschka P., Menzel T.* - "Method of manufacture of segmented probe with circular cross-section" - Czech. Pat. AO 262823 (1989).

- [4.6] *Sobolik V., Wein O., Gil O., Tribollet B.* - "Three-segment electrodiffusion probes for measuring velocity fields close to a wall" - *Experiments in Fluids*, 9, 43-48 (1990).
- [4.7] *Sobolik V. et Wichterle K.* - " Directional characteristics of actual multisegmented probes" - Congress CHISA 90, Prague, Tchecoslovaquie (1990).
- [4.8] *Menzel Th., Sobolik V., Onken U., Cermak J.* - "Electrodiffusional probe for direction specific shear rate measurement" - 9th Internat. Congress CHISA 87, Prague, Tchecoslovaquie (1987).
- [4.9] *Pauli J., Menzel Th., Onken U.* - "Directional specific shear rate measurements in gas-liquid two-phase flow" - *Chem. Eng. Process*, 11, 124-132 (1989).
- [4.10] *Wein O., Sobolik V.* - "Segmented electrodiffusion probes - simultaneous measurement of shear rate and normal flow component" - *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54, 3043 (1989).
- [4.11] *Levich W.G.* - "Physicochemical Hydrodynamics" - Prentice-Hall, Inc. (1962).
- [4.12] *Wein O., Pokryvaylo N.A.* - "Convective diffusion to a rotating sphere electrode" - *Inzh. Phys. Zhurn.*, 43, 448-455 (1982).
- [4.13] *Robertson B., Tribollet B., Deslouis C.* - "Measurement of diffusion coefficients by DC and EHD electrochemical methods" - *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2279-2284 (1988).
- [4.14] *Chin D.T., Litt M.* - "Mass transfer to point electrodes on the surface of a rotating disk" - *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1338-1343 (1972).
- [4.15] *Mollet L., Dumargue P., Daguene M., Bodiot D.* - "Calcul du flux limite de diffusion sur une microélectrode de section circulaire - équivalence avec une électrode de section rectangulaire. Vérification expérimentale dans le cas du disque tournant en régime laminaire" - *Electrochim. Acta*, 19, 841-844 (1974).

## CHAPITRE N° 5

### L'UTILISATION DE L'OXYGENE COMME TRACEUR ELECTROCHIMIQUE

#### 5.1. Introduction

La méthode électrochimique (voir chapitre 1), utilisée dans ce travail peut être appliquée à différents domaines, pour l'analyse aussi bien des écoulements que du transport de matière.

En génie chimique on rencontre des applications par exemple dans l'étude de colonnes à bulles [5.1], de réacteurs chimiques [5.2] et électrochimiques [5.3], et de milieux poreux [5.4]. Dans le génie du bâtiment ou en architecture cette technique - combinée à des mesures de conductimétrie - permet d'étudier la dynamique des films liquides minces en mouvement [5.5].

Dans toutes ces applications, la méthode est actuellement limitée à des études de laboratoire car sa mise en œuvre impose d'utiliser un traceur ionique intervenant dans une réaction redox de vitesse standard élevée, que l'on ajoute au fluide étudié. Habituellement on ajoute aussi un électrolyte support qui ne participe pas à la réaction et qui sert à éliminer l'effet de la migration ionique.

La présence de ces produits chimiques rend plus difficile l'application de la méthode soit à cause de l'incompatibilité chimique avec le milieu étudié, soit à cause des quantités de produit qu'il serait nécessaire d'employer pour des études à grande échelle.

Pour éliminer ces inconvénients et généraliser l'emploi de cette technique, nous avons envisagé d'utiliser l'oxygène dissous dans l'eau comme traceur électrochimique. Ce traceur étant présent

dans la plupart des milieux liquides à étudier, on peut également envisager d'appliquer la méthode à d'autres à domaines -comme par exemple les études en génie maritime- et la mise en œuvre des applications déjà envisagées en sera facilitée..

Jusqu'à présent, la plupart des études de polarographie relatives à l'oxygène ont été consacrées à la détermination de la concentration de l'oxygène dans l'eau de mer, l'eau naturelle ou les milieux biologiques [5.6]. Les travaux relatifs à l'utilisation de l'oxygène pour la mesure des phénomènes de transport convectif de matière sont peu nombreux. On peut citer Cornet et al [5.7] qui ont fait des expériences avec des solutions 0,5 M en NaCl, condition très proche de l'eau de mer.

Dans ce travail, nous avons envisagé la possibilité d'utiliser la réduction de l'oxygène non seulement pour mesurer les courants limites de diffusion et ainsi déterminer le gradient de vitesse, mais aussi pour analyser les fluctuations des courants dues à des fluctuations du champ de vitesse, ce qui permettra de futures applications dans l'étude de la turbulence.

Nous avons aussi essayé d'estimer le poids des paramètres cinétiques lorsque la concentration d'électrolyte support (NaCl) diminue, de façon à pouvoir se rapprocher des conditions en eau douce.

Les expériences ont été faites avec des solutions de NaCl dont les concentrations varient de 0,5 M (eau de mer) à 0,0033 M (eau douce). Le choix du métal de l'électrode est primordial ; des électrodes en or ont été retenues car la surtension d'hydrogène est décalée vers des potentiels plus négatifs sur l'or. Cela permet une meilleure définition du palier de diffusion de l'oxygène. Dans des expériences préliminaires les électrodes en platine se sont avérées moins adaptées. Elles ont présenté des résultats irreproductibles d'un jour à l'autre, et une tendance à devenir de plus en plus inactives du fait probablement de l'absorption d'hydrogène et d'oxygène dans le réseau cristallin.



Un autre avantage des électrodes en or est que ce métal est déjà utilisé pour la préparation des microélectrodes par photolithographie et dépôt d'or que nous décrivons dans le chapitre 6.

## 5.2. Conditions expérimentales

Les solutions ont été préparées en ajoutant NaCl pur Pro-analyse à de l'eau bi-distillée et maintenue à la température de  $25^{\circ} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  en contact avec l'air. L'étude a été menée à l'aide d'une électrode à disque tournant, constituée par la section droite d'un barreau d'or de diamètre 3 mm, dont la paroi latérale était protégée de la solution par une gaine thermo-rétractable en polyéthylène.

Sa surface a été polie mécaniquement avant chaque expérience au papier émeri de degré 1200 puis à la poudre d'aluminium ( $0,3 \mu$ ), rincée soigneusement à l'eau distillée dans un bac ultra-sons et enfin séchée à l'air chaud pulsé.

Un système à disque tournant (licence AE/CNRS) a été utilisé afin de moduler sinusoïdalement la vitesse de rotation dont la valeur est définie comme :  $\Omega(t) = \bar{\Omega} (1 + \varepsilon \cos \omega t)$ . La fréquence  $\omega/2\pi$  a varié entre 0 et 100 Hz sans atténuation et le taux de modulation a été de l'ordre de 10 % afin d'assurer les conditions de linéarité. La modulation était appliquée au système d'asservissement qui contrôle la vitesse angulaire du disque à partir de la sortie du générateur d'un analyseur de fonction de transfert 1250 Schlumberger.

Les courant moyens ont été mesurés au moyen d'une technique potentiométrique. Dans les expériences en régime non stationnaire, les réponses en courant ont été analysées en fonction de la fréquence à l'aide de l'analyseur Solartron. Cela a permis de déterminer l'impédance électrohydrodynamique (EHD), et par conséquent d'évaluer la possibilité d'utiliser la réduction de l'oxygène pour les mesures en régime transitoire.

Pour une plus grande précision, les signaux courant et vitesse étaient filtrés de façon identique, avant d'être envoyés au Solartron, ainsi que le montre le diagramme schématique du montage expérimental sur la figure 5.1. Les mesures ont été effectuées avec ou sans compensation automatique de la chute ohmique.

### 5.3. Résultats

#### 5.3.1. Mesures stationnaires

Les courbes courant-potential ont été obtenues pour des concentrations en NaCl comprises entre 0,5 M et 0,0033 M et sont présentées sur la figure 5.2, après élimination de la chute ohmique. Les données à plus haute concentration présentent des courants plus importants et un plateau de diffusion moins bien défini. Le potentiel de dégagement d'hydrogène est moins important aux concentrations élevées, ce qui est cohérent avec un pH légèrement plus faible.

Pour analyser les courants limites de diffusion en fonction de  $\Omega$ , nous avons choisi un potentiel commun pour toutes les concentrations, qui assure un contrôle total par le transport de matière pour la réaction de réduction de l'oxygène. Cependant, ce potentiel correspond également à un courant de réduction des protons qui est ajouté, courant qui est insensible à la vitesse de rotation du disque. Ainsi, le courant est la somme du courant d'hydrogène et du courant de réduction de l'oxygène :

$$I = I_{H_2} + I_{d O_2} \quad (5.1)$$

Comme  $I_{d O_2}$  est proportionnel à  $\Omega^{1/2}$ , les courbes  $I$  fonction de  $\Omega^{1/2}$ , présentées sur la figure 5.3, fournissent des lignes droites qui interceptent l'axe des ordonnées à une valeur positive, laquelle correspond au courant d'hydrogène conformément à l'équation 5.1.

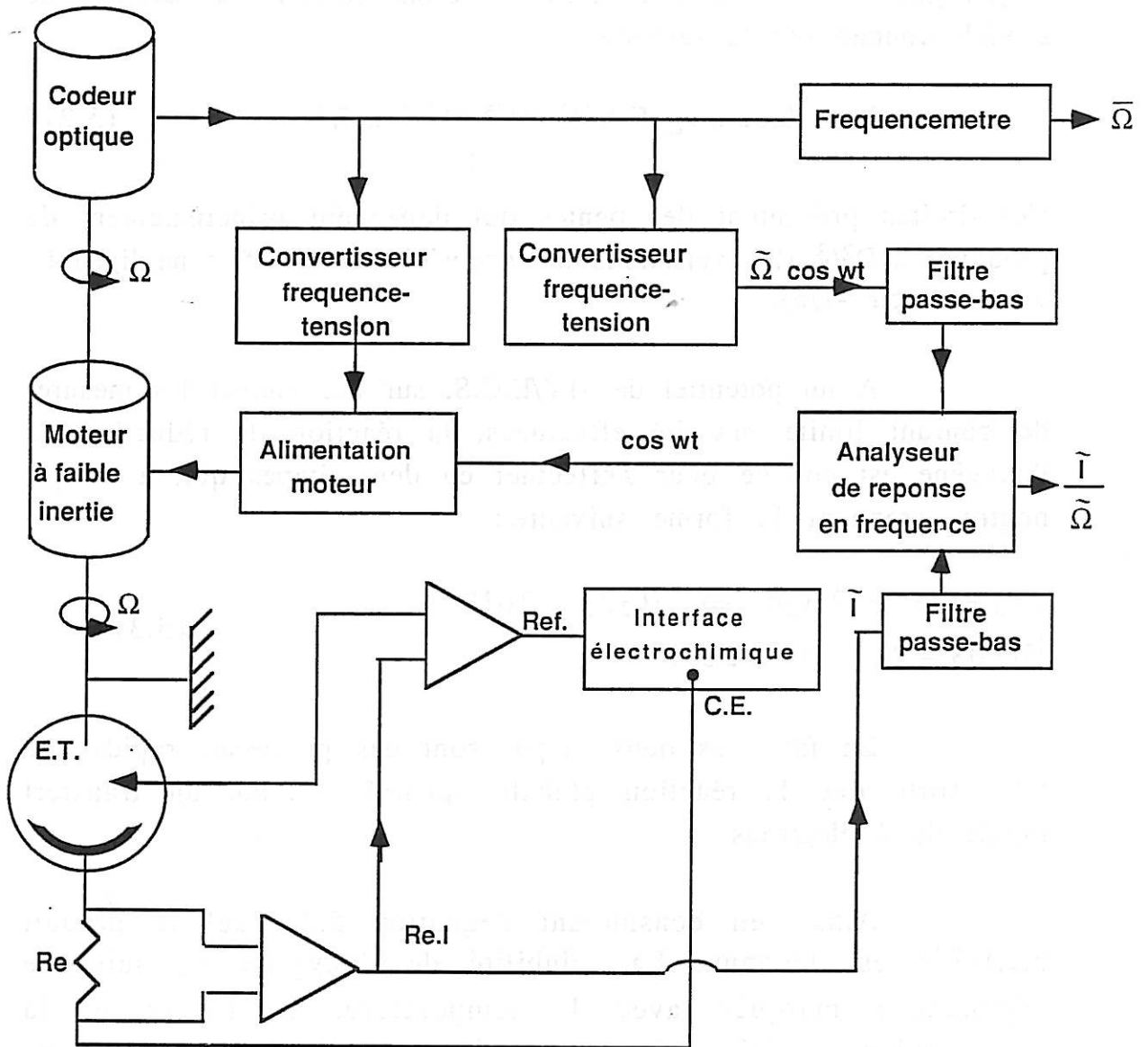


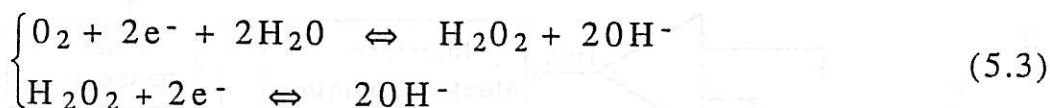
Figure 5.1. : Schéma du montage expérimental.

Comme on pourrait s'y attendre d'après l'aspect des courbes courant-potential de la figure 5.2., la composante  $I_{H_2}$  varie avec la teneur en NaCl pour un potentiel donné, montrant ainsi une faible dépendance du pH. Après élimination du courant d'hydrogène, les différentes lignes droites suivent la relation de Levich donnée par la relation :

$$I_d = 0,62 n c_{\infty} F D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \pi R^2 \quad (5.2)$$

Ces droites présentent des pentes qui dépendent principalement du produit  $c_{\infty} D^{2/3}$  (les variations de viscosité ont un effet négligeable,  $\nu$  variant en  $-1/6$ ).

A un potentiel de  $-1V/E.C.S.$  sur l'or auquel les mesures de courant limite ont été effectuées, la réaction de réduction de l'oxygène est connue pour s'effectuer en deux étapes qui, à un pH neutre, prennent la forme suivante :



En fait, ces deux étapes sont des processus rapides de telle sorte que la réaction globale apparaît comme un transfert rapide de 4 électrons.

Ainsi, en considérant l'équation 5.2, seul le produit  $c_{\infty} D^{2/3}$  est inconnu. La solubilité de l'oxygène  $c_{\infty}$  suit une dépendance marquée avec la température, la nature et la concentration des ions présents dans l'eau. Cette remarque est vraie également pour la diffusivité de l'oxygène bien qu'une valeur de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  soit généralement utilisée dans la littérature. Cette dernière valeur sera précisée plus loin par les mesures d'impédance électrohydrodynamique et à partir de cela on pourra en déduire la solubilité de l'oxygène.

On peut en conclure à ce stade-là que la technique est adaptée aux mesures stationnaires pourvu que l'on possède une

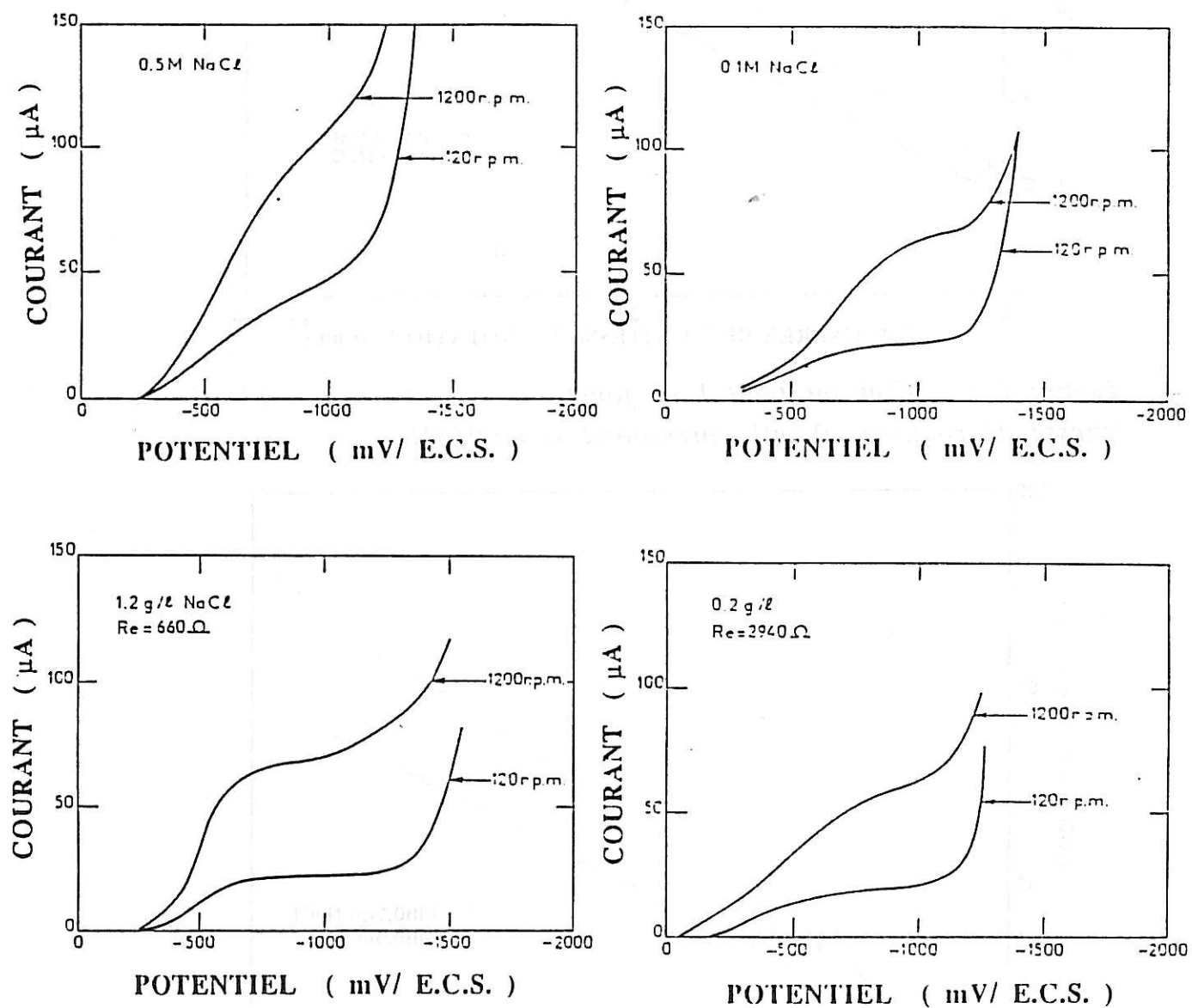


Figure 5.2 : Courbes courant-potentiel .  
 1,2 g/l correspond à 0,02M  
 0,2g/l correspond à 0,0033M

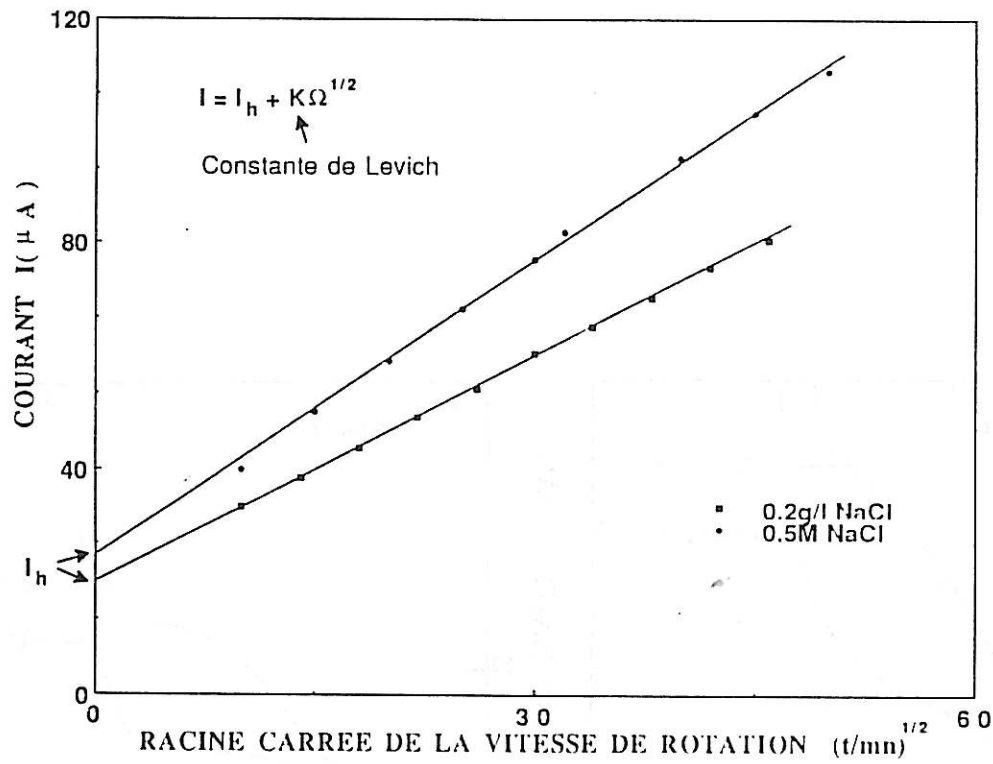


Figure 5.3. : Courant total  $I$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation. 0,2g/l correspond à 0,0033M

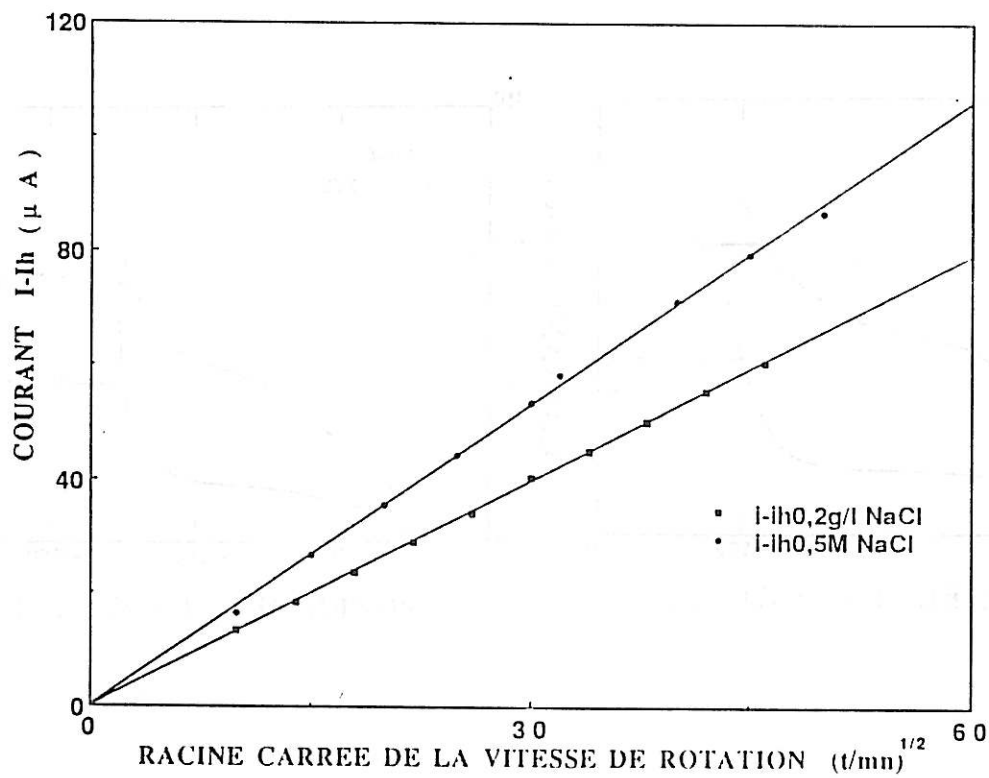


Figure 5.4. : Courant de diffusion de l'oxygène  $I_d O_2 = I - I_{H_2}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation. 0,2g/l correspond à 0,0033M

détermination préliminaire du courant d'hydrogène, de la solubilité et de la diffusivité de l'oxygène.

### 5.3.2. Mesures d'impédance EHD

Les mesures d'impédance EHD ont été entreprises au même potentiel, c'est-à-dire à - 1 V/ECS, que celui utilisé pour les déterminations des courants limites de diffusion. En utilisant la notation symbolique complexe, on peut exprimer la vitesse angulaire dépendante du temps suivant l'équation :

$$\Omega(t) = \bar{\Omega} + \text{Re} (\tilde{\Omega} \exp i\omega t) \quad (5.4)$$

où  $\text{Re}$  signifie la partie réelle d'une quantité complexe. Comme  $\Omega$  est le signal de perturbation,  $\bar{\Omega}$  est une valeur réelle.

La réponse temporelle du courant est :

$$I(t) = \bar{I} + \text{Re} (\tilde{I} \exp i\omega t) \quad (5.5)$$

où  $\tilde{I}$  est ici une quantité complexe. Ainsi, le rapport  $\tilde{I}/\tilde{\Omega}$  est une quantité complexe et son analyse avec la fréquence  $\omega/2\pi$  constitue le principe de la technique de l'impédance EHD mentionnée auparavant.

Pour les concentrations 0,5 et 0,1 M NaCl (figures 5.5 et 5.6), les données obtenues à deux vitesses de rotation différentes (240 et 1200 rpm) se regroupent d'une façon satisfaisante sur un seul diagramme aussi bien en déphasage qu'en amplitude normalisée en fonction de la fréquence réduite  $p = \omega/\bar{\Omega}$ .

Ce comportement est caractéristique d'un processus totalement contrôlé par le transport de matière se déroulant sur un interface uniformément accessible du point de vue de la diffusion. Dans une telle situation la théorie prévoit que les données sont fonctions d'une seule fréquence adimensionnelle  $p.Sc^{1/3}$ , où le

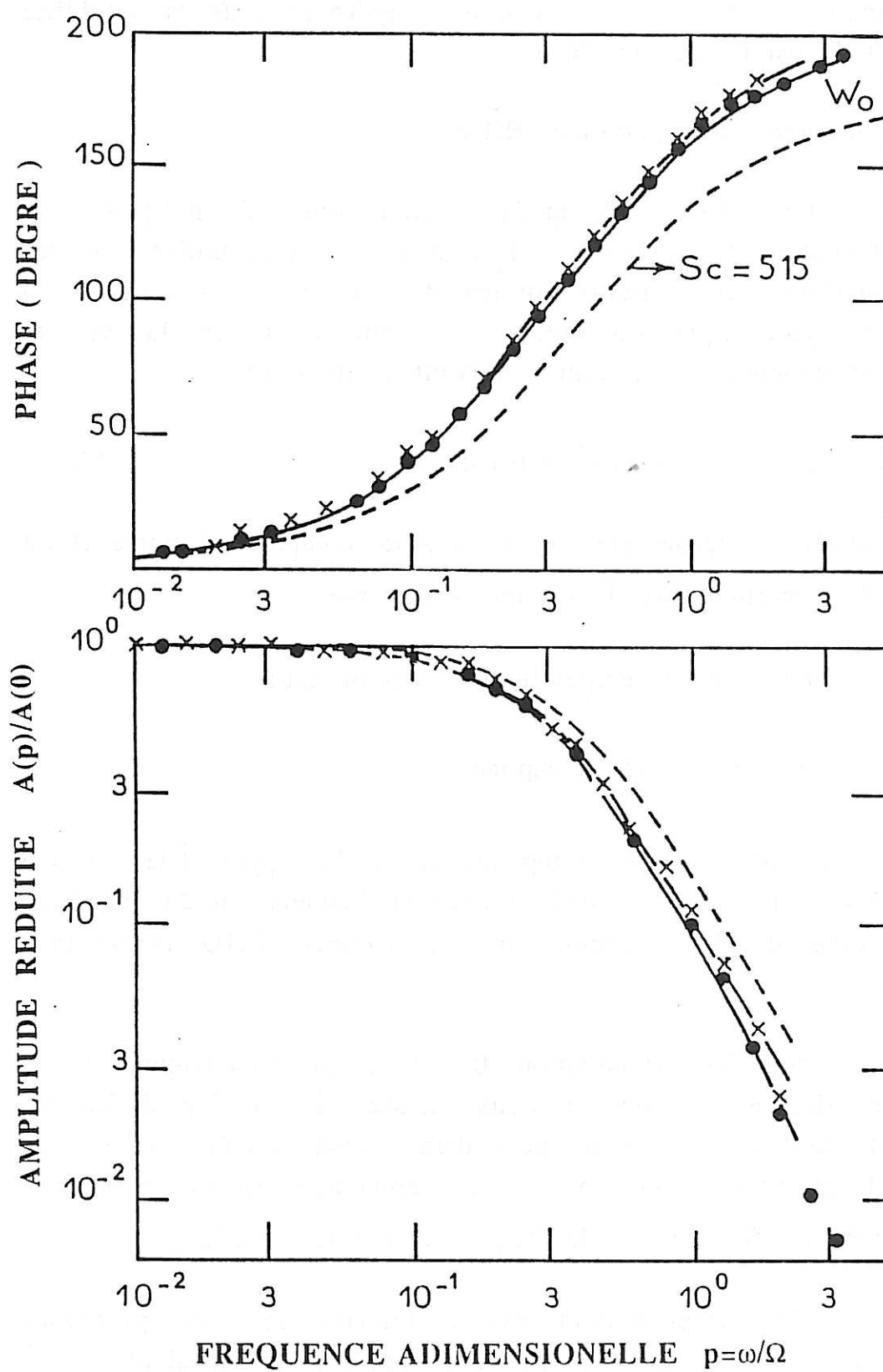


Figure 5.5. : Impédance EHD (0,5 M NaCl).

x = 240 t/mn et • = 1200 t/mn



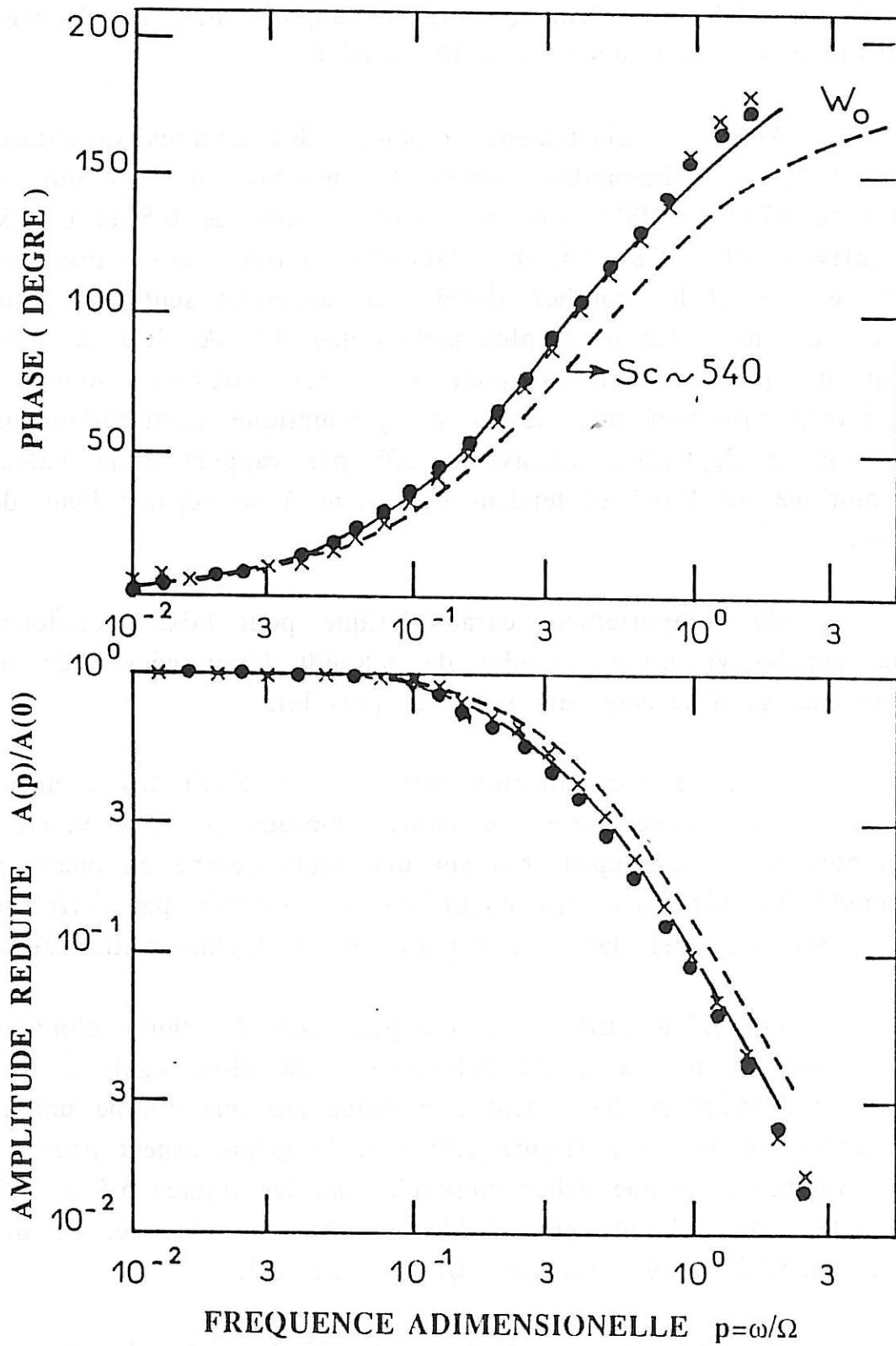


Figure 5.6. : Impédance EHD (0,1 M NaCl).

x = 240 t/mn et • = 1200 t/mn

nombre de Schmidt  $Sc$  -caractéristique de l'espèce diffusante dans le milieu étudié- est défini comme le rapport entre la viscosité cinématique de la solution  $\nu$  et la diffusivité  $D$ .

Ainsi, un ajustement graphique des courbes théoriques aux données expérimentales fournit des nombres de Schmidt de l'ordre de 1300 et 1000 pour des concentrations de 0,5 et 0,1 M respectivement. Cependant l'accord entre les données expérimentales et les courbes ajustées est excellent seulement pour des valeurs moyennes de  $p$  plus petites que 0,3. Au-delà de cette valeur de  $p$ , les données pour les deux vitesses moyennes considérées montrent une déviation systématique particulièrement nette sur le déphasage (d'environ  $20^\circ$  par rapport à la valeur asymptotique de  $180^\circ$ ) et tendent également à se séparer l'une de l'autre.

Ce comportement caractéristique peut laisser quelques doutes sur les valeurs du nombre de Schmidt déterminées ci-dessus et une analyse différente sera proposée plus loin.

Pour la concentration 0,02 M en NaCl les données obtenues sans compensation de chute ohmique à deux vitesses différentes ne se regroupent pas sur une seule courbe en phase et en amplitude, bien que des conditions de contrôle par diffusion pure soient observées dans des expériences en régime stationnaire.

Lorsqu'on utilise une compensation de chute ohmique automatique, la résistance de l'électrolyte est alors égale à 547 ohms, les données se regroupent à nouveau sur une courbe unique aux faibles valeurs de  $p$  (figure 5.7) avec le même aspect pour les hautes valeurs de  $p$  que celles présentées par les figures 5.5 et 5.6. Une valeur de Schmidt plus faible de 885 est obtenue, ce qui fournit une diffusivité d'environ  $1,01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour une concentration de 0,0033 M NaCl, l'utilisation d'une compensation de chute ohmique de 3320 ohms (la résistance de l'électrolyte est égale à 3445 ohms) améliore les choses, c'est-à-dire réduit l'écart entre les deux diagrammes, mais ne parvient pas

à regrouper l'ensemble des données sur une seule courbe (figure 5.8). Une estimation raisonnable supérieure du nombre de Schmidt déduite du diagramme à  $\Omega = 240$  rpm après compensation de chute ohmique, fournit une valeur semblable à celle obtenue à 0,02 M, c'est-à-dire de l'ordre de  $Sc \approx 885$ , et évidemment la même diffusivité que celle à 0,02 M.

#### 5.4. Discussion

Nous allons maintenant discuter la possibilité d'utiliser la réduction de l'oxygène pour étudier les écoulements dépendants du temps, c'est-à-dire, instables ou turbulents. Le moyen habituel d'effectuer une analyse statistique en turbulence est de mesurer les spectres monodimensionnels des fluctuations de vitesse à partir des corrélations temporelles en un point.

Comme cela sera expliqué en détail dans le chapitre 6, la densité spectrale de puissance (d.s.p.) de fluctuations du gradient de vitesse  $W_{\alpha\alpha}$  peut être déduite de la d.s.p. des fluctuations du courant  $W_{ii}$  par la relation :

$$W_{ii} = |\mathcal{H}(f)|^2 W_{\alpha\alpha} \quad (5.6)$$

où  $\mathcal{H}(f)$  est la fonction de transfert présentée dans le chapitre 2.

Cette fonction est couramment calculée en supposant que le courant est proportionnel au flux de diffusion dans les conditions du courant limite, non seulement en régime stationnaire mais également non-stationnaire.

En fait, nous allons montrer plus loin que la fonction expérimentale  $\mathcal{H}(f)$  doit contenir des paramètres cinétiques; ce résultat sera utile pour comprendre les données d'impédances hydrodynamiques avec l'oxygène.

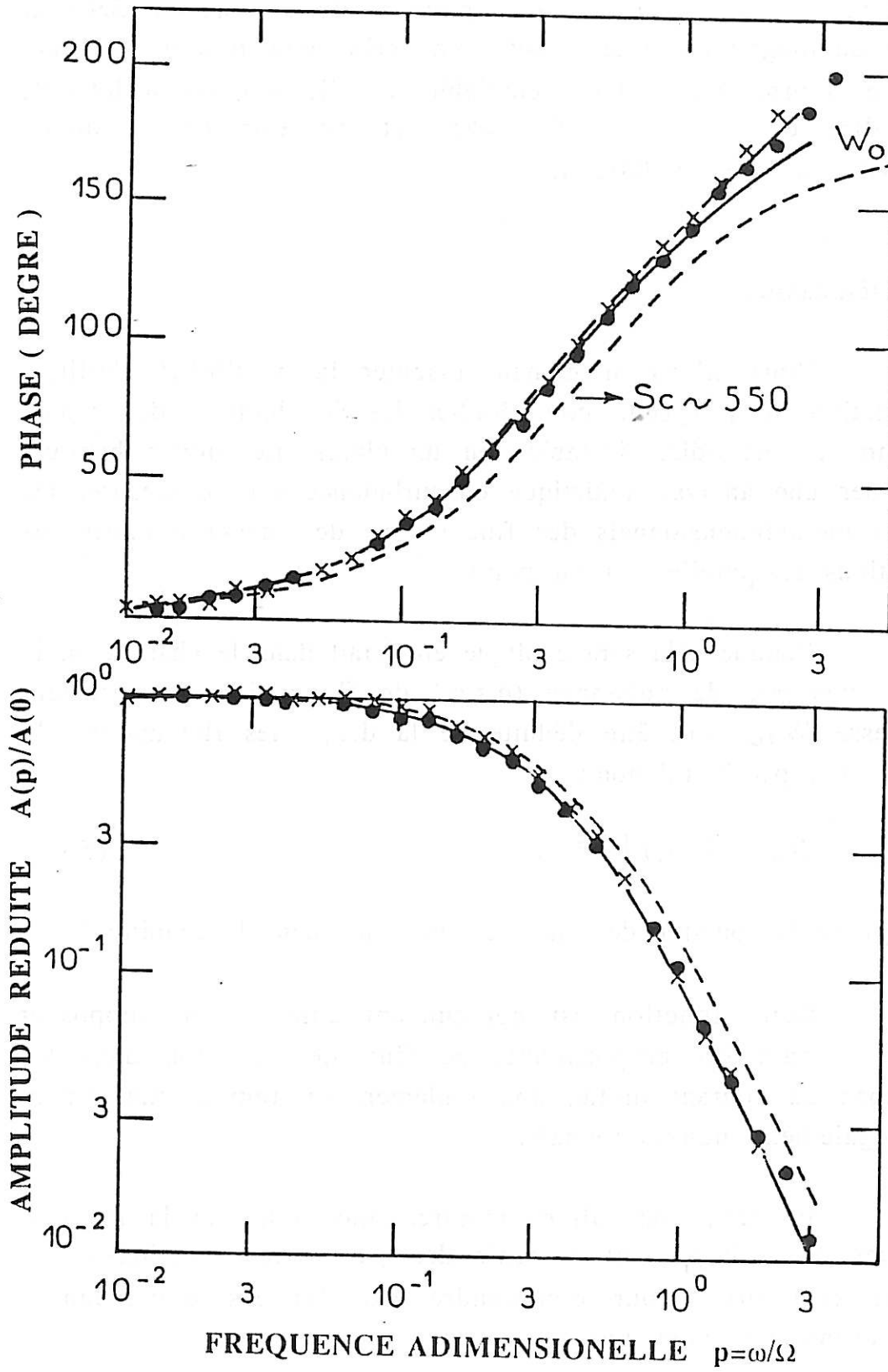


Figure 5.7. : Impédance EHD (0,02 M NaCl).

x = 240 t/mn et • = 1200 t/mn

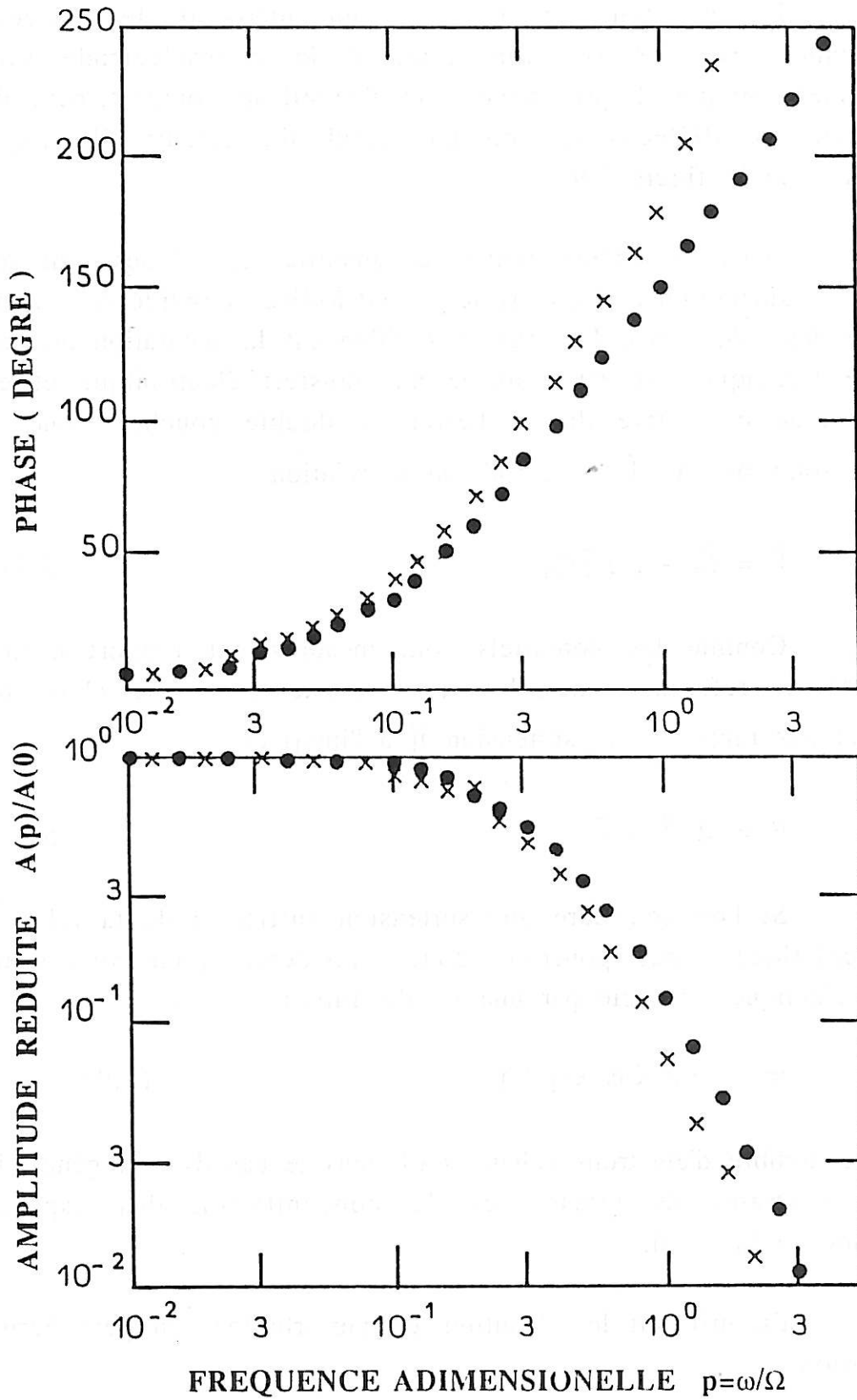


Figure 5.8. : Impédance EHD (0,0033 M NaCl).

x = 240 t/mn et • = 1200 t/mn

Le problème sera traité en utilisant le concept d'impédance EHD, mais l'application à la microélectrode sera relativement simple. Représentons tout d'abord le comportement de l'interface métal/électrolyte comme celui du circuit électrique équivalent de la figure 5.9.

Dans ce schéma, toutes les quantités électriques sont des quantités surmontées d'un tilde, c'est-à-dire considérées dans l'espace des fréquences. La seule hypothèse est la séparation en une branche faradique qui est associée au transfert électronique et en une branche capacitive due à l'effet de double couche. Donc le courant total mesuré  $\tilde{I}$  est défini par la relation :

$$\tilde{I} = \tilde{I}_F + i \omega \tilde{\eta} C_d \quad (5.7)$$

Comme les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence en solution, il existe donc une chute de potentiel par rapport à la surtension  $\tilde{\eta}$  à l'interface :

$$\tilde{E} = \text{Re } \tilde{I} + \tilde{\eta} \quad (5.8)$$

Si l'on considère une surtension suffisante de la relation électrochimique, nous pourrions donc considérer, pour simplifier, que la cinétique est régie par une loi de Tafel :

$$I_F = n F K c_0 \exp b\eta \quad (5.9)$$

$n$  est le nombre d'électrons échangés (4 dans le cas de l'oxygène),  $K$  est la constante de vitesse,  $c_0$  la concentration des espèces diffusantes à la paroi.

En utilisant les quantités de perturbation, on peut écrire la relation :

$$\frac{\tilde{I}_F}{nF} = K \tilde{c}_0 \exp b\eta + K c_0 b \tilde{\eta} \exp b\eta \quad (5.10)$$

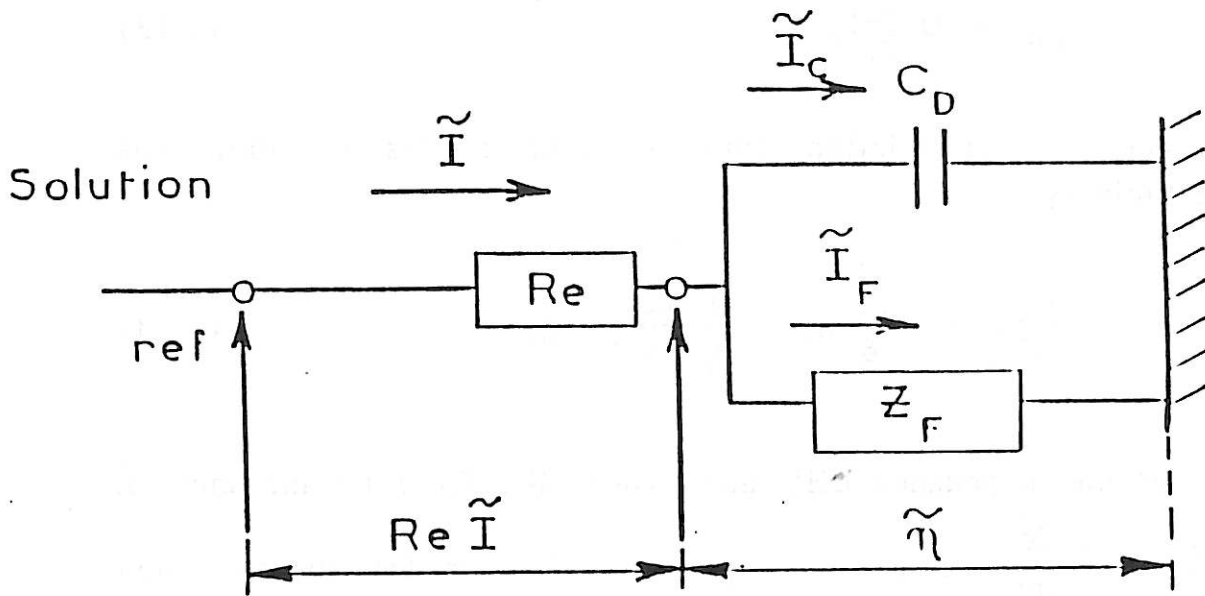


Figure 5.9 : Circuit électrique équivalent

Cette équation fournit les caractéristiques de la branche faradique sous la forme de la somme d'une résistance de transfert de charge  $R_t$  et de l'impédance de diffusion  $Z_D$  (voir figure 5.9), avec  $R_t^{-1}$  et  $Z_D$  définis par les relations :

$$R_t^{-1} = (nF K c_0 b \exp b\eta) \quad (5.11)$$

$$Z_D = - (R_t K \frac{\delta}{D\theta'_0} \exp b\eta) \quad (5.12)$$

$\delta$  est l'épaisseur de la couche de Nernst et  $-1/\theta'_0$  est l'impédance de Warburg convective sans dimension qui est seulement une fonction de  $pSc^{1/3}$  [5.8].

A l'interface nous pouvons également écrire l'équation de conservation de matière :

$$\frac{\tilde{I}_F}{nF} = D \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \Big|_0 \quad (5.13)$$

et également la relation entre le flux et les concentrations interfaciales :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \Big|_0 = -\frac{\tilde{c}_0}{\delta} \theta'_0 + \frac{\tilde{\Omega}}{\bar{\Omega}} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \Big|_0 W_0 \quad (5.14)$$

$W_0$  est une impédance EHD adimensionnelle. Entre les inconnues  $\tilde{I}$ ,  $\tilde{E}$ ,  $\tilde{\Omega}$ ,  $\tilde{c}_0$ ,  $\tilde{\eta}$ ,  $\frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \Big|_0$  et  $\tilde{I}_F$ , nous pouvons éliminer les quantités non observables  $\tilde{c}_0$ ,  $\tilde{\eta}$ ,  $\frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \Big|_0$  et  $\tilde{I}_F$  en utilisant les équations 5.7, 5.8, 5.10, 5.13 et 5.14. Il reste donc seulement une relation entre les quantités observables  $\tilde{I}$ ,  $\tilde{E}$  et  $\tilde{\Omega}$  :

$$\tilde{I}(R_t + Z_D)(1 + i\omega Re C_d) - (R_t + Z_D) i\omega C_d \tilde{E} = Z_D \frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} \tilde{\Omega} W_0 \quad (5.15)$$

En utilisant une régulation potentiostatique ( $\tilde{E} = 0$ ), on obtient l'équation :

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} \cdot \frac{Z_D}{(R_t + Z_D)(1 + i\omega Re C_d)} \cdot W_0 \quad (5.16)$$

Quand  $Re = 0$ , une situation qui est pratiquement réalisée soit en présence d'un grand excès d'électrolyte support (par exemple à 0,5 ou même 0,1 M de NaCl), soit par l'utilisation de la compensation automatique de la chute ohmique, on trouve donc le même résultat qu'en écrivant directement  $\tilde{I} = \tilde{I}_F$ , car il n'y a pas de modulation du potentiel de l'interface.



Ainsi, même en l'absence de chute ohmique, il n'y a pas proportionnalité entre  $\frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}}$  et  $W_0$ , mais il y a toujours une dépendance de la cinétique par le terme  $\frac{Z_D}{R_t + Z_D}$  dans l'équation 5.16, ce qui s'explique par la dépendance de  $R_t$  suivant  $\Omega$  par l'intermédiaire de  $c_0$ .

Evidemment, avec une réaction électrochimique très rapide et dans les conditions du plateau de diffusion, on a  $R_t \ll |Z_D|$ , même à moyenne fréquence, de sorte que  $\tilde{I}$  est effectivement proportionnel à  $W_0$  qui est représenté par la courbe théorique en tirets sur les figures 5.5 - 5.8.

A partir des équations 5.11 et 5.12, le terme  $Z_D/(R_t + Z_D)$  peut être réécrit :

$$\frac{1}{1 + \frac{I_d}{I_k} (-\theta'_0)}$$

$I_k$  est le courant cinétique au même potentiel, que l'on observerait au lieu de  $I_d$  si le transport de matière n'était pas limitant.  $I_k$  est défini par :

$$I_k = nF c_\infty k \exp b\eta$$

Puisque  $-\theta'_0$  dans l'équation 5.14 dépend seulement de  $pSc^{1/3}$ , alors l'équation 5.16 dépend seulement de deux paramètres quand  $Re = 0$  : le nombre de Schmidt et  $I_d/I_k$  qui doit être proportionnel à  $\Omega^{1/2}$ .

Les différents diagrammes des figures 5.5 à 5.8 ont été analysés par une méthode de simplexe en ajustant le nombre de Schmidt et le rapport  $I_d/I_k$ . Les résultats obtenus par cette technique d'ajustement sont reproduits dans le tableau 5.1.

On peut remarquer que les valeurs du nombre de Schmidt dépendent très faiblement de la concentration en chlorure excepté à la valeur 0,1 M en NaCl et pour la vitesse de rotation 240 t/mn. Pour la concentration de 0,02 M, le rapport  $I_d/I_k$  varie à peu près proportionnellement à  $\Omega^{1/2}$  comme on peut s'y attendre, c.à.d. qu'entre 240 et 1200 t/mn le rapport doit être égal à 2,24.

Les valeurs obtenues à 0,02M en NaCl sont très satisfaisantes lorsque l'on utilise la compensation de chute ohmique. La viscosité cinématique  $\gamma$  des solutions entre 0,5 M et 0,02 M en NaCl peut être considérée comme constante. En prenant pour valeur moyenne  $\gamma = 0,89 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 25° C, on obtient les valeurs de la diffusivité représentées dans le tableau 5.1. Ainsi, à partir des courants mesurés expérimentalement, il est possible de trouver les valeurs des concentrations en oxygène, reportées dans la dernière colonne de ce tableau. Ces valeurs montrent que la plupart des variations observées dans les courants sont dues à la solubilité de l'oxygène.

Tableau 5.1: Valeurs de paramètres Sc et  $I_d/I_k$  obtenues par ajustement. Diffusivité et concentration de  $O_2$  pour chaque concentration.

	$\Omega = 240 \text{ t/mn}$		$\Omega = 1200 \text{ t/mn}$		D.10 <sup>-5</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	[O <sub>2</sub> ].10 <sup>-7</sup> (mol/cm <sup>3</sup> )
	Sc	$I_d/I_k$	Sc	$I_d/I_k$		
0,5 M NaCl	515	0,23	500	0,26	1,74	2,21
0,1 M NaCl	620	0,20	540	0,16	1,65	1,97
0,02 M NaCl	555	0,088	545	0,135	1,62	2,14

La cohérence plus faible des données à 0,5 et 0,1M en NaCl est probablement attribuable à une influence importante de la réaction de dégagement d'hydrogène. Comme la chute ohmique est faible pour cette concentration, nous n'avons pas utilisé de compensation automatique. Cependant, du fait que ce courant d'hydrogène est plus important, on peut s'attendre à un effet cinétique comme nous allons le montrer en suite.

#### 5.4.1. Prise en compte de la réduction de proton

Si maintenant on essaie de considérer le courant additif dû à la réduction des protons, il est nécessaire d'ajouter au circuit équivalent de la figure 5.9 une branche faradique en parallèle à celle correspondant à la réduction de l'oxygène.

Ainsi, l'équation 5.7 devient:

$$\bar{I} = \bar{I}_{F_1} + \bar{I}_{F_2} + i\omega C_d \bar{\eta} \quad (5.19)$$

où  $\bar{I}_{F_1}$  est relatif à la réduction de l'oxygène et  $\bar{I}_{F_2}$  à la réduction de des protons. En supposant que dans ce domaine de potentiel  $Z_{F_2}$  est seulement une résistance de transfert de charge  $R_{t_2}$ , on obtient finalement l'équation suivante:

$$\frac{\bar{I}}{\bar{\Omega}} = \frac{\bar{I}_{F_1}}{\bar{\Omega}} \cdot \frac{Z_{D_1}}{\{1+i\omega ReC_d+ReR_{t_2}^{-1}\}(R_{t_1}+Z_{D_1})} \cdot W_0 \quad (5.20)$$

Ainsi, la présence d'une réaction parallèle augmentant la partie réelle de l'expression entre parenthèses, sans changer la partie imaginaire, a une action bénéfique en réduisant l'augmentation de phase. Au contraire, l'amplitude est divisée par le coefficient  $1+Re/R_{t_2}$ , ce qui est néfaste pour l'analyse spectrale. Lorsque la chute ohmique est compensée, l'équation 5.20 s'identifie à l'équation 5.16 pour laquelle  $Re=0$ .

### 5.5. Application au cas de la microélectrode

Dans les équations précédentes (5.7-5.15) les seules modifications à apporter sont les suivantes:

i) Dans l'équation 5.14, la valeur  $-1/\theta'_0$  représente maintenant l'impédance de Warburg convective sans dimension d'une microélectrode.

ii) L'équation 5.14 devient également:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \Big|_0 = -\frac{\tilde{c}_0 \theta'_0}{\delta} + \frac{1}{3} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \cdot \tilde{\alpha} H_x(\omega) \quad (5.21)$$

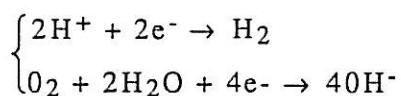
et l'équation 5.16 devient:

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{\alpha}} = \frac{1}{3} \frac{\tilde{I}}{\tilde{\alpha}} \frac{Z_D}{(R_t + Z_D) \{1 + i\omega Re C_d\}} \cdot H_x(\omega) \quad (5.22)$$

Dans le cas d'une microélectrode, l'effet de la chute ohmique est moins important:  $Re$  varie comme  $d^{-1}$  ( $d$  est le diamètre de la microélectrode) et  $C_d$  comme  $d^2$ ; ainsi le produit  $Re \cdot C_d$  varie comme  $d$  et joue donc un rôle d'autant moins important que plus petite est l'électrode. Au contraire du cas d'une électrode tournante, l'effet de  $Z_D/(R_t + Z_D)$  peut être assez important puisque la vitesse du transport de matière est augmentée, et donc  $R_t$  est augmentée par rapport à  $Z_D$ .

En conclusion, l'étude présentée ici démontre la possibilité d'utiliser la réaction de réduction de l'oxygène comme réaction indicatrice pour des mesures hydrodynamiques dans des conditions stationnaires ou non stationnaires. Les conditions d'utilisation en eau douce sont en général satisfaisantes compte tenu du domaine de conductivité rencontré.

Un problème qui est susceptible de survenir est la présence de quantités significatives de carbonates qui peuvent précipiter et former un dépôt de tartre. En fait, les deux réactions conjointes :



peuvent localement provoquer une alcalinisation qui augmente la concentration en carbonates, et donc précipiter en particulier le carbonate de calcium. Des inhibiteurs d'entartrage, agissant à de très faibles concentrations, peuvent être utilisés dans cette situation.

Un deuxième aspect pratique est que l'utilisation d'un système de régulation impliquant deux électrodes doit être évité dans le cas présent pour deux raisons : premièrement il est difficile avec ce système de compenser la chute ohmique, et deuxièmement la contre-électrode -dans une telle situation et pour ce système redox- se trouve dans des conditions quasi idéalement polarisables et donc son potentiel peut fluctuer lorsque la vitesse fluctue, ce qui se traduira par l'instabilité du potentiel de l'électrode de travail.

*LISTE DE SYMBOLES*

-	valeur moyennée dans le temps
<i>Re</i>	partie réelle
~	quantité complexe

*Minuscules latines*

<i>c</i>	concentration (mole/cm <sup>3</sup> )
<i>c<sub>0</sub></i>	concentration à la surface de l'électrode (mole/cm <sup>3</sup> )
<i>c<sub>∞</sub></i>	concentration au sein de la solution (mole/cm <sup>3</sup> )
<i>i</i>	$i^2 = -1$
<i>n</i>	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox
<i>p</i>	fréquence adimensionnelle ( $p = \omega/\bar{\Omega}$ )
<i>t</i>	temps (s)
<i>y</i>	coordonnée dans la direction normale (cm)

*Majuscules latines*

<i>C<sub>d</sub></i>	capacité (F.cm <sup>-2</sup> )
<i>D</i>	coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<i>E</i>	potentiel imposé par le potentiostat (V)
<i>F</i>	nombre de Faraday ( $F = 96500$ C/equiv.)
<i><math>\mathcal{H}(f)</math></i>	Fonction de transfert électrochimique (C)
<i>I</i>	courant électrique (A)
<i>I<sub>d</sub></i>	courant de diffusion (A)
<i>I<sub>d O<sub>2</sub></sub></i>	courant de diffusion d'oxygène (A)
<i>I<sub>F</sub></i>	courant faradique (A)
<i>I<sub>F1</sub></i>	courant faradique d'oxygène (A)
<i>I<sub>F2</sub></i>	courant faradique d'hydrogène (A)
<i>I<sub>H<sub>2</sub></sub></i>	courant de réduction de protons (A)
<i>I<sub>k</sub></i>	courant cinétique (A)
<i>K</i>	constante de vitesse (cm.s <sup>-1</sup> )

R	rayon de la sonde (cm).
R <sub>e</sub>	résistance d'électrolyte (ohm.cm <sup>2</sup> )
R <sub>t</sub>	résistance de transfert de charge (ohm.cm <sup>2</sup> )
Sc	nombre de Schmidt
W <sub>αα</sub>	densité spectrale de puissance des fluctuations du gradient de vitesse (s <sup>-1</sup> )
W <sub>ii</sub>	densité spectrale de puissance des fluctuations du courant de diffusion (A <sup>2</sup> /Hz)
Z <sub>D</sub>	impédance de diffusion (ohm.cm <sup>2</sup> )

### *Symboles grecques*

δ	épaisseur de la couche de Nernst (cm)
δ <sub>H</sub>	couche limite hydrodynamique (cm)
ε	taux de modulation (ε = ΔΩ/Ω̄)
η	surtension à l'interface électrode/solution (V)
ν	viscosité cinématique (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
ω	fréquence: ω=2πf (rad.s <sup>-1</sup> )
Ω	vitesse de rotation. (s <sup>-1</sup> ).

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [5.1] *Pauli J., Menzel Th., Onken U.* - "Directional specific shear rate measurements in gas-liquid two-phase flow" - Chem. Eng. Process, 11,124-132 (1989).
- [5.2] *Lafiti M.A., Midoux N., Storck A. et Gence J.N.*- "The use of micro-electrodes in the study of the flow regimes in a packed bed reactor with single liquid flow" - Chem Eng. Science, 44, v11, 2501 (1989).
- [5.3] *Legentilhomme P. et Legrand J.* - "Overall mass transfer in swirling decaying flow in annular electrochemical cells" - J. Appl. Electrochem., 20, 216-222 (1990)
- [5.4] *Baudet C.*- "Dispersion en milieu poreux: effets hydrodynamiques locaux" - Thèse de Doctorat d l'Université Paris 11 (1987).
- [5.5] *Deslouis C., Tribollet B., Comolet R. et Vlachos G.* - "Sur une méthode électrochimique pour l'étude des films d'eau en écoulement sur un plan" - La Houille Blanche, 6, 459-467 (1987).
- [5.6] *Pauli J., Huelscher M., Onken U.* - "Electrodifffusion flow measurement in an airlift fermenter for mammalian cell cultures" - CHISA'90 Prague (1990)
- [5.7] *Greif R., Cornet I. et Kappesser R.* - "Diffusivity of oxygen in a non-newtonian saline solution"- Int. J. Heat Mass Transfer, 15, 593-597 (1972)
- [5.8] *Tribollet B., Newman J.* - "The modulated flow at a rotating disk electrode" - J.E.C.S., 130, 2016 (1983).



## CHAPITRE N° 6

### UTILISATION D'UNE BI-ELECTRODE CIRCULAIRE A L'ETUDE DE LA TURBULENCE PARIETALE

#### 6.1. Introduction

La connaissance des fonctions de transfert massique des sondes électrochimiques -voir chapitres 2 et 3- permet de remonter aux fluctuations du gradient de vitesse pariétale à partir de la mesure expérimentale des fluctuations du courant limite de diffusion.

Dans ce chapitre on présente l'exemple de l'application d'une bi-sonde circulaire (voir figure 6.2) à l'étude de la turbulence pariétale. Comme il a été dit auparavant, à partir de la somme des deux courants mesurés sur les deux demi-sondes, on a accès aux fluctuations du gradient de vitesse dans la direction de l'écoulement moyen. En mesurant la différence entre ces deux courants on peut remonter aux fluctuations dans la direction transversale.

Les bi-sondes circulaires ont été fabriquées par une technique de lithographie et déposition métallique qui est décrite en détail dans le paragraphe 6.3. Les expériences ont été réalisées dans un canal de section rectangulaire sur la paroi duquel ont été placées les microélectrodes.

#### 6.2. Relation entre champ de vitesse et champ de concentration au voisinage de la microélectrode

La turbulence pariétale comporte des aspects spécifiques dus à la présence d'une paroi solide. Elle est cependant aussi conditionnée par la configuration géométrique globale du système (ouverte ou fermée) qui fixe notamment la distribution des

vitesses moyennes de la couche limite hydrodynamique. Dans le cas qui nous concerne, la paroi est rigide, imperméable et lisse, et nous avons étudié l'écoulement dans un canal rectangulaire bidimensionnel de rapport d'aspect géométrique 10 (largeur  $b$  du canal/hauteur  $h$  du canal). L'écoulement est alors similaire à celui entre deux plaques horizontales parallèles et infinies dans la direction transverse à l'écoulement, distantes de  $h$ . Il est à pression constante, et bien établi, c'est-à-dire que sa structure est homogène dans le temps. L'écoulement principal a lieu dans la direction  $x$  (voir figure 6.1) et ne dépend que de la coordonnée  $y$  (perpendiculaire à la paroi).

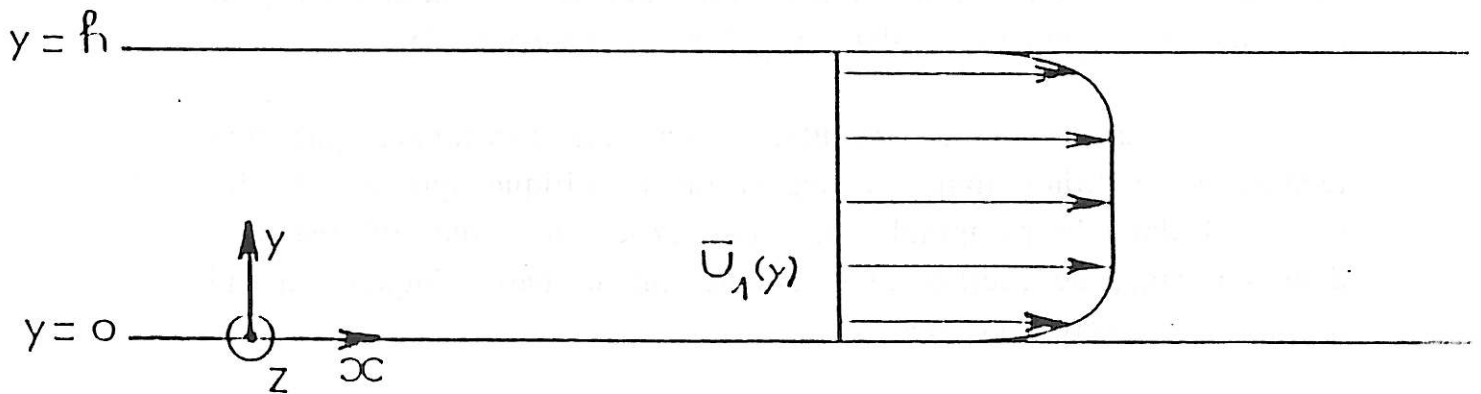


Figure 6.1. : Forme du profil de vitesse moyen dans le canal.

Le nombre de Reynolds  $Re$  permettant de caractériser le régime de l'écoulement est défini par :

$$Re = \frac{Uh}{\nu} \quad (6.1)$$

où  $h$  est la hauteur du canal,  $\nu$  la viscosité cinématique et  $U$  la vitesse débitante déterminée par la mesure du débit volumique  $Q$  :

$$U = \frac{Q}{hb} \quad (6.2)$$

Dans notre cas -écoulement bidimensionnel turbulent dans un canal rectangulaire lisse- on peut identifier trois régions distinctes près de la paroi :

- La sous-couche visqueuse à de très petites distances de la paroi où la viscosité du liquide  $\nu$  a un rôle prédominant et dans laquelle la distribution de vitesse est linéaire. Dans cette région la viscosité cinématique turbulente est négligeable devant  $\nu$ . Cette couche pariétale visqueuse est aussi de nature fluctuante, bien que les perturbations  $y$  soient atténuées par rapport à celles de l'écoulement extérieur turbulent.
- Une région de transition, ou région de bouffées, où les effets visqueux et inertiels sont du même ordre de grandeur.
- Une région turbulente développée, de forte vitesse, où on doit considérer le terme de viscosité cinématique turbulente.

Comme la couche limite de diffusion  $\delta_D$  est beaucoup plus petite que la couche visqueuse  $\delta_\nu$ , le profil de vitesse au voisinage de la paroi peut être représenté par une approximation linéaire :  $\tilde{v}_x = \tilde{\alpha} y$ ,  $\tilde{v}_z = \tilde{\beta} y$  et  $\tilde{v}_y = \tilde{\gamma} y^2$ . Dans la couche limite de diffusion  $\delta_D$ , la composante  $\tilde{v}_y$  est négligeable devant les autres, car elle varie en  $y^2$ .

Le champ de vitesse  $\vec{v}$  (x,y,z,t) du fluide au voisinage de la paroi est relié au champ de concentration par l'équation de la diffusion convective :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \bar{c} + \bar{v}_x \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} + \vec{\nabla}_j (\tilde{v}_j \tilde{c}) = D \Delta (\bar{c} + \tilde{c}) \quad (6.3)$$

Cette équation peut se découpler en une équation stationnaire obtenue en la moyennant :

$$\bar{v}_x \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \vec{\nabla} \cdot \overline{\tilde{v}_j \tilde{c}} = D \Delta \bar{c} \quad (6.4)$$

et en une équation non stationnaire :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} = \bar{v}_x \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} + \tilde{v}_j \vec{\nabla} \bar{c} + \vec{\nabla}_j (\tilde{v}_j \tilde{c} - \overline{\tilde{v}_j \tilde{c}}) = D \Delta \tilde{c} \quad (6.5)$$

Les termes quadratiques  $\overline{\tilde{v}_j \tilde{c}}$  peuvent être définis comme [6.1] :

$$\overline{\tilde{v}_j \tilde{c}} = -D_{Tj} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}$$

où  $D_{Tj}$  est le coefficient de diffusion turbulent. Dans la région proche de la paroi, ce coefficient est négligeable devant le coefficient de diffusion moléculaire  $D$ .

La résolution des équations 6.4 et 6.5 s'avère extrêmement complexe dans le cas général. L'utilisation de microélectrodes de formes judicieusement choisies permet d'effectuer des simplifications dans ces équations et autorise, dans certains cas, le calcul du flux de matière en fonction des caractéristiques de l'écoulement dans la conduite. Pour la bi-sonde circulaire, les calculs sont présentés dans le chapitre 2.

### 6.3. Analyse spectrale de la turbulence pariétale

L'étude expérimentale de la turbulence repose de façon privilégiée sur l'utilisation de techniques de traitement de signal. Comme l'analyse de la turbulence dans le domaine temporel est assez difficile, on préfère travailler dans le domaine fréquentiel, c'est-à-dire faire une analyse spectrale. Cette méthode, qui suppose des propriétés stationnaires d'un point de vue statistique, consiste à rechercher les fréquences qui rendent compte de l'évolution de la vitesse.

Considérons une microélectrode fonctionnant en puits de matière parfait (palier de diffusion). La couche de diffusion se comporte comme un filtre. Si  $h(t)$  est la réponse impulsionnelle du système supposé linéaire, c'est-à-dire homogène dans le temps, alors les signaux d'entrée  $\tilde{\alpha}(t)$  et de sortie  $\tilde{I}(t)$  sont reliés par le produit de convolution [6.2] :

$$\tilde{I}(t) = \tilde{\alpha}(t) * h(t) \quad (6.6)$$

On définit la fonction de corrélation  $C_{\tilde{I}\tilde{I}}$  de deux signaux  $\tilde{I}$  et  $\tilde{I}$ , aléatoires, stationnaires d'un point de vue statistique, ergodiques et à énergie finie, par :

$$C_{\tilde{I}\tilde{I}}(\tau) = \langle \tilde{I}(t) \tilde{I}(t - \tau) \rangle \quad (6.7)$$

De plus, si l'on fait l'hypothèse d'ergodicité, on aura une moyenne temporelle donnée par :

$$C_{\tilde{I}\tilde{I}}(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{I}(t) \tilde{I}(t - \tau) dt \quad (6.8)$$

Si les signaux  $\tilde{I}$  et  $\tilde{I}'$  sont identiques,  $C_{\tilde{I}\tilde{I}}(\tau)$  est une fonction de corrélation temporelle ou d'autocorrélation du signal  $\tilde{I}$ . Si les signaux sont différents, la fonction de corrélation est dite spatiale-temporelle ou d'intercorrélation des signaux  $\tilde{I}$  et  $\tilde{I}'$ .

En appliquant la relation 6.6 à la relation 6.8, on peut démontrer que :

$$C_{\tilde{I}\tilde{I}'}(\tau) = C_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}'}(\tau) * C_{hh}(\tau) \quad (6.9)$$

En prenant la transformée de Fourier des deux membres on obtient :

$$\text{TF} [C_{\tilde{I}\tilde{I}'}(\tau)] = \text{TF} [C_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}'}(\tau)] \text{TF} [C_{hh}(\tau)] \quad (6.10)$$

car la transformée de Fourier d'un produit de convolution est le produit simple de transformées de Fourier (TF).

Comme la transformée de Fourier d'une fonction de corrélation est la densité spectrale :

$$\text{TF} [C_{\tilde{I}\tilde{I}'}(\tau)] = W_{\tilde{I}\tilde{I}'}(f)$$

$$\text{TF} [C_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}'}(\tau)] = W_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}'}(f)$$

et que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la réponse impulsionnelle est égale à :

$$\text{TF} [C_{hh}(\tau)] = |\mathcal{H}(f)|^2$$

on peut réécrire l'équation 6.10 de la façon suivante :

$$W_{\tilde{I}\tilde{I}'}(f) = |\mathcal{H}(f)|^2 W_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}'}(f) \quad (6.11)$$

Ici,  $W_{\tilde{i}\tilde{i}}(f)$  et  $W_{\tilde{\alpha}\tilde{\alpha}}(f)$  sont des densités spectrales de puissance (d.s.p.) et  $|\mathcal{H}(f)|^2$  une densité spectrale énergétique.  $\mathcal{H}(f)$  est la transformée de Fourier de la réponse impulsionnelle  $h(t)$  et est appelée fonction de transfert électrochimique déjà citée dans les chapitres précédents.

Des exemples de déterminations et vérifications expérimentales de fonction de transfert massique  $H(f)$ , qui est reliée à  $\mathcal{H}(f)$ , pour différentes géométries d'électrodes sont présentés dans les chapitres 2 et 3.

#### 6.4. Réalisation d'une bi-sonde

La technique de réalisation des capteurs électrochimiques qu'on a utilisée consiste à faire un dépôt mince métallique d'or sur un substrat précédemment lithographié.

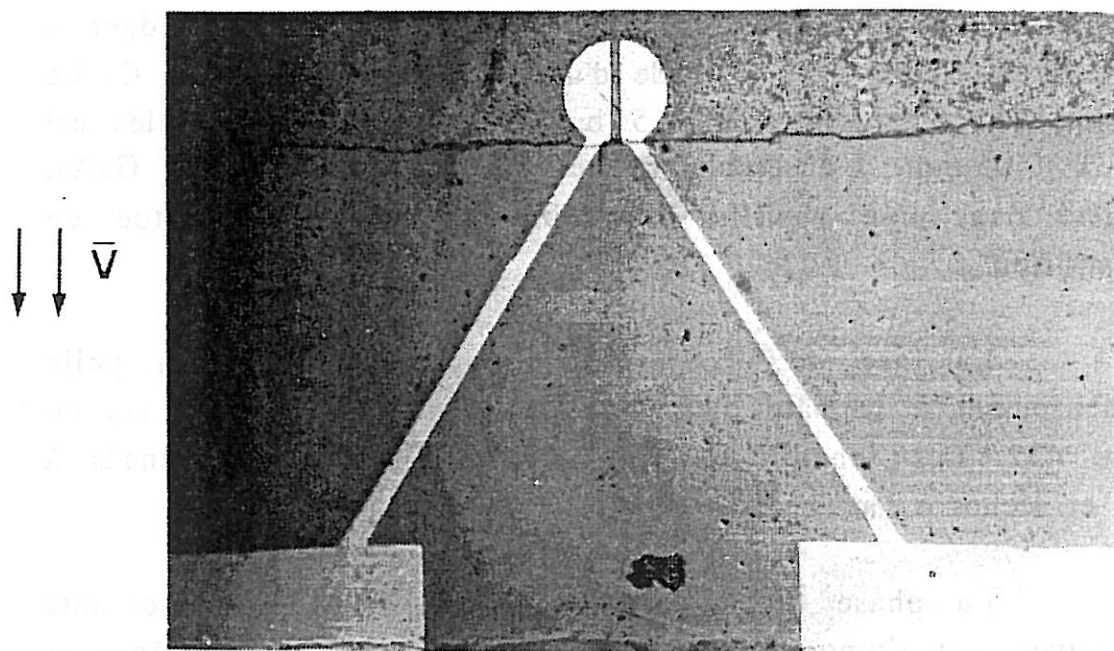


Figure 6.2. : Photographie de la bi-sonde circulaire. ( $d = 0,3 \text{ mm}$ ).

Cette technique présente des avantages considérables. Outre les petites dimensions pouvant être obtenues, elle permet de donner toute forme voulue à une microélectrode ou à une configuration de microélectrodes avec une excellente définition du contour. La photographie de la figure 6.2 montre la précision que donne cette technique.

#### 6.4.1. Préparation des substrats

Le substrat utilisé est de l'arséniure de gallium (GaAs), de type monocristallin et d'orientation 100. Ce semi-conducteur a été rendu isolant par dopage avec des atomes de chrome, de résistivité d'environ  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . L'épaisseur de ce matériau est de 0,4 mm. La plaque de GaAs a été découpée à l'aide d'une scie circulaire diamantée en plaquettes, de surface voisine de 8 mm x 8 mm. Pour des raisons de sécurité, dues à l'extrême fragilité du composant, chaque morceau de GaAs a été moulé dans des pastilles cylindriques, de diamètre 3 cm, en résine phénolique fondant à  $180^\circ\text{C}$  (voir figure 6.3), à l'aide d'une enrobeuse Mécapress C. La pression de compression est 1,5 bar. L'épaisseur des pastilles est  $2,70 \pm 0,05$  mm. L'ensemble formé par une plaquette de GaAs, incrusté dans une pastille de résine phénolique, constitue un "échantillon".

La face de l'échantillon comportant GaAs est polie soigneusement à la pâte diamantée de granulométrie  $3 \mu\text{m}$  sur du feutre 432. Les échantillons sont ensuite abondamment rincés à l'eau et séchés à l'air chaud.

La phase de dégraissage, par utilisation de solvants organiques, est primordiale pour obtenir des dépôts homogènes et uniformes. Cette étape se fait par trempage des échantillons dans du trichloroéthylène, puis quelques instants dans un bac à ultrasons contenant de l'éthanol avant un rinçage à l'éthanol. Entre chaque bain, ils sont séchés à l'air chaud. Un long rinçage à l'eau permutée, puis bidistillée, conclut cette phase. Pour éviter le dépôt



de poussière ou autres particules pouvant affecter par la suite les conditions de la reproduction photographique des configurations et du dépôt d'or, les échantillons sont conservés dans des boîtes hermétiques.

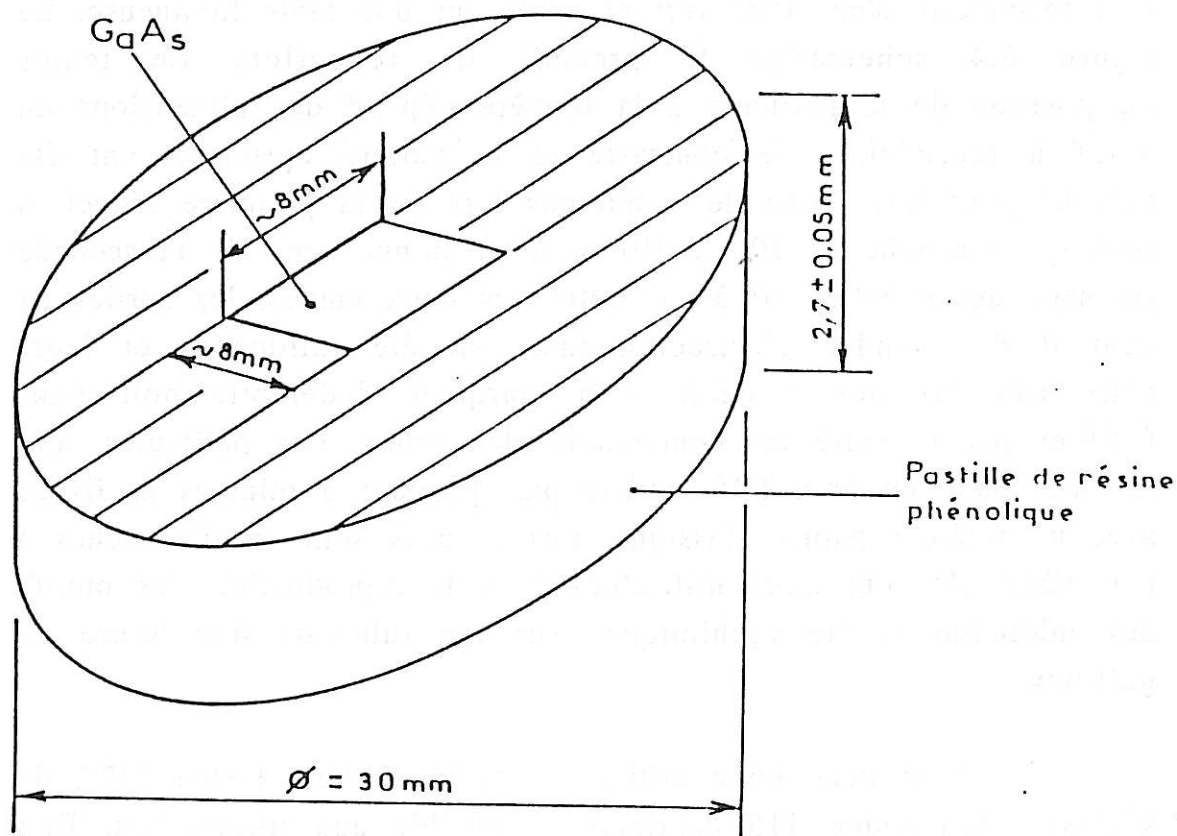


Figure 6.3. : Echantillon.

#### 6.4.2. Lithographie du substrat de GaAs

Les masques photographiques choisis pour ces réalisations sont des pellicules Kodak en polymère haute résolution SO 343, de très grand pouvoir de résolution (2000 traits/mm).

Le schéma de la microélectrode avec ses deux sorties électriques, composé à l'échelle 100 à partir de bandes autocollantes noires sur du plastic transparent, a été successivement réduit deux fois d'un facteur 10 jusqu'à l'échelle 1. Pour augmenter le contraste sur la pellicule, les motifs à réduire sont recouverts d'un filtre vert et posés sur une table lumineuse. La figure 6.4 schématise le procédé de réduction. Le temps d'exposition de la pellicule à la lumière dépend des dimensions du motif à reproduire : le contraste et la netteté optimaux ont été obtenus pour une durée de 3 minutes lors de la première réduction (passage des échelles 100 à 10) et de 1 minute lors de la seconde (passage des échelles 10 à 1). Entre ces deux étapes, les sorties de courant des sondes électrochimiques ont été rallongées et leurs extrémités grossies à l'aide d'un marqueur indélébile noir pour faciliter par la suite les connexions électriques. Les pellicules sont révélées dans un bain D19, utilisé pur, pendant 3 minutes et fixées avec un fixateur papier classique. Les négatifs sont ensuite séchés à l'air libre. Ils sont alors utilisables pour la reproduction des motifs des sondes électrochimiques sur les substrats d'arséniure de gallium.

Pour cela, on a utilisé une résine "Photo Resist 747", de viscosité dynamique 115 centipoises, sensible aux ultraviolets. Elle est de type négatif, c'est-à-dire que les zones insolées sont insolubles lors de la révélation. C'est une résine bien adaptée aux besoins de la microélectronique. Le dépôt de résine sur les substrats et son insolation sont faits dans une salle blanche dépoussiérée où les ultraviolets sont filtrés dans les éclairages.

La solution de résine est déposée sur le substrat à enduire par la technique de centrifugation, qui donne les meilleurs résultats quant à l'uniformité de l'épaisseur de résine. L'appareil utilisé est une tournette EC101, l'échantillon est maintenu sur le support tournant par une pression d'aspiration de 16 pouces de mercure. Sa vitesse de rotation peut varier entre 0 et 10000 t/min pour une durée comprise entre 0 et 2 minutes. Afin d'obtenir une

couche d'épaisseur  $0,8 \mu\text{m}$ , on a dilué la résine avec du "Micro-Resist Thinner" dans un rapport de 4 volumes de solution pour un

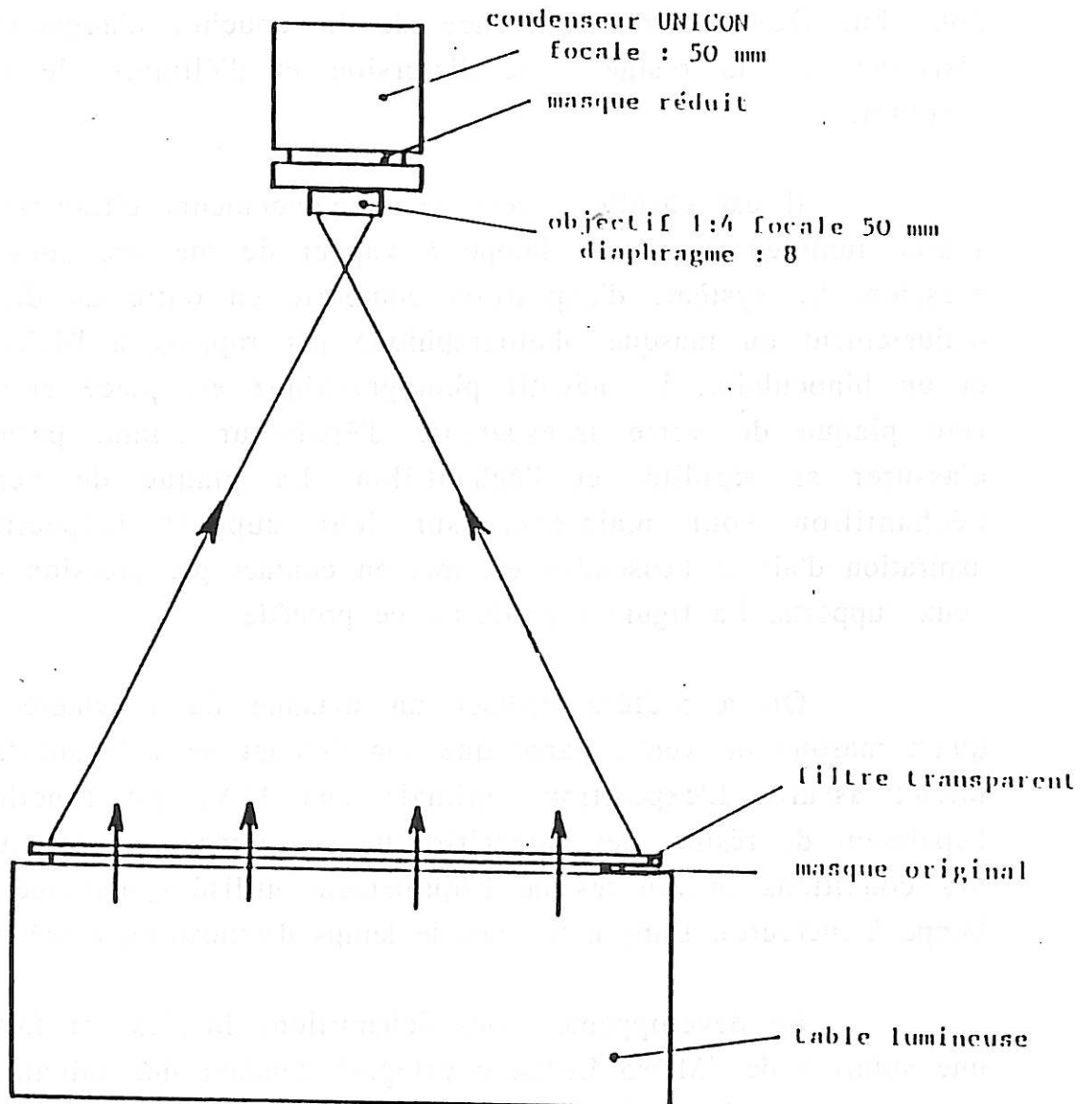


Figure 6.4. : Procédé de réduction.

volume de diluant, puis centrifugé l'échantillon à 5000 t/min pendant 30 secondes. La viscosité dynamique de cette solution est alors de 62 centipoises.

L'échantillon enduit de résine est soumis à une pré-cuisson à 80°C pendant 20 minutes dans une étuve. Cette étape a pour but d'améliorer l'adhérence de la couche, d'augmenter la résistance de la résine à la distorsion et d'éliminer le solvant résiduel.

Il est ensuite exposé aux rayonnements ultraviolets. La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure sous haute pression. Le système d'exposition comporte en outre un dispositif d'ajustement du masque photographique par rapport à l'échantillon et un binoculaire. Le négatif photographique est placé entre une fine plaque de verre transparente d'épaisseur 1 mm, permettant d'assurer sa rigidité, et l'échantillon. La plaque de verre et l'échantillon sont maintenus sur leur support respectif par aspiration d'air et l'ensemble est mis en contact par pression de ces deux supports. La figure 6.5 illustre ce procédé.

On a préféré utiliser un masque de polymère plutôt qu'un masque de verre, parce que son contact avec le substrat est mieux assuré. L'exposition optimale aux U.V. est fonction de l'épaisseur de résine, des caractéristiques de l'image à reproduire et des conditions opératoires de l'équipement utilisé (puissance de la lampe à mercure). Dans notre cas, le temps d'exposition a été de 2s.

Le développement des échantillons insolés est fait dans une solution de "Micro Resist developer" pendant une minute et en agitant pour éviter le redépôt des morceaux de résine des zones révélées sur le substrat. Ils sont ensuite rincés quelques secondes dans du "Micro Resist Rinse". Le séchage est fait par de brefs et légers jets d'air sec.

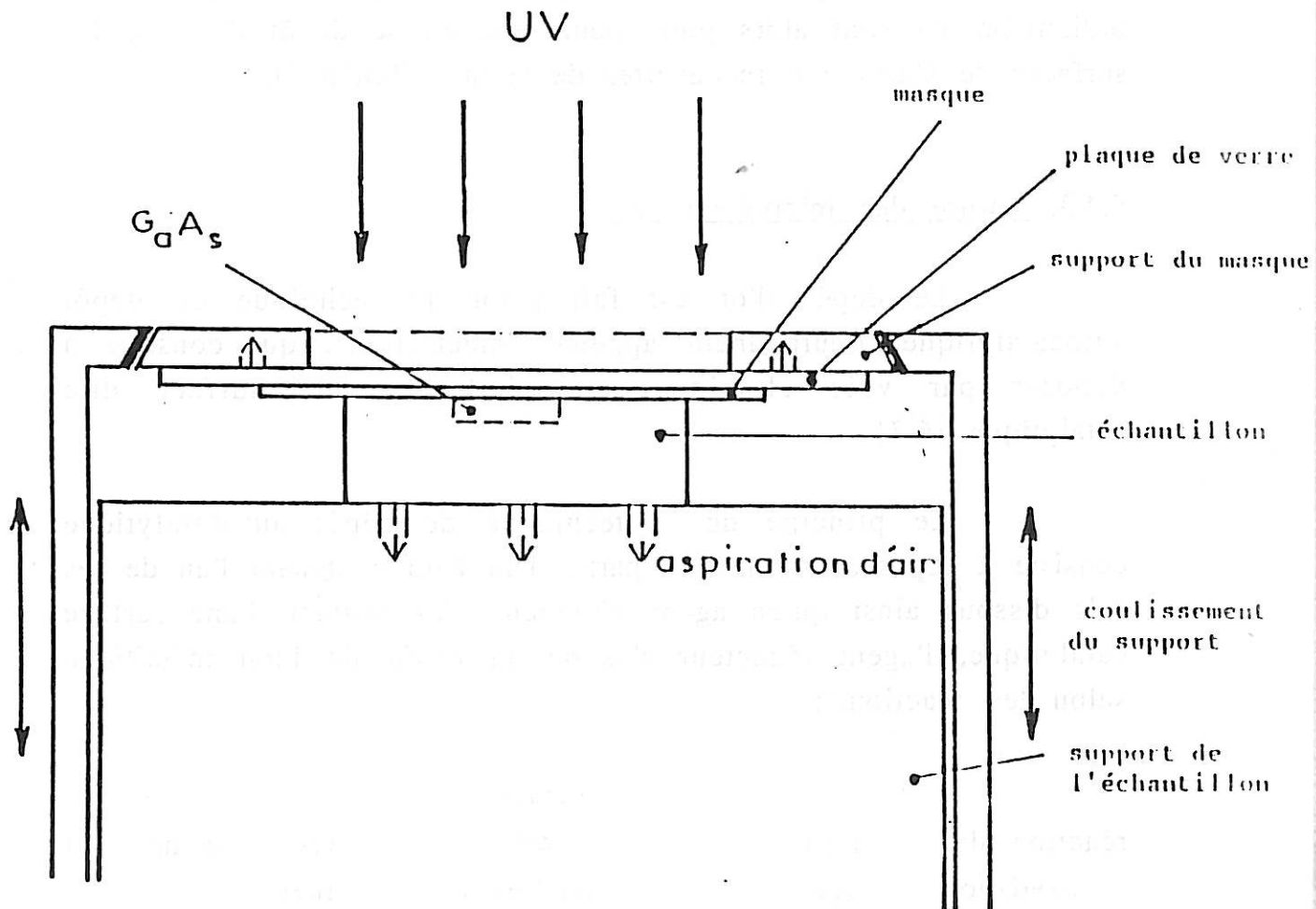


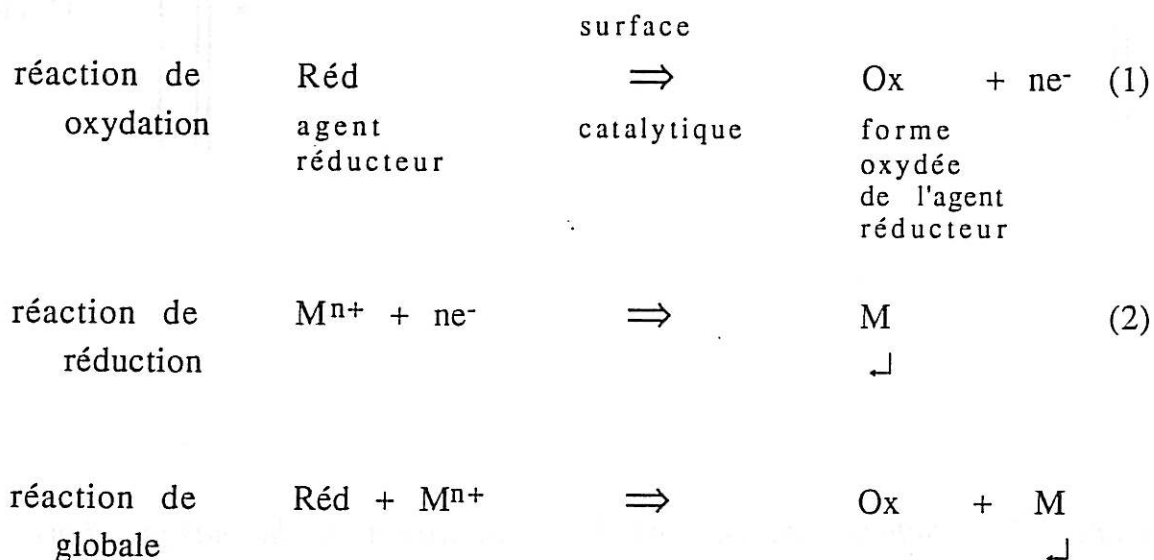
Figure 6.5. : Schéma du support de l'échantillon et du masque dans le système d'exposition aux U.V. .

Afin de solidifier et d'augmenter l'adhérence de la résine sur le GaAs, les pastilles sont alors étuvées 20 minutes à 130°C. Une étape de dégraissage, due à l'utilisation de produits photographiques, est nécessaire. Il suffit alors d'un rinçage à l'eau permutée, puis à l'éthanol, suivi d'un passage de quelques minutes dans un bain à ultra-sons. Ensuite, les échantillons sont de nouveau rincés à l'éthanol, puis séchés à l'air chaud. Un dernier nettoyage consiste à les plonger dans un récipient d'eau permutée, puis d'eau bidistillée. Ils sont alors prêts pour recevoir le dépôt d'or sur les surfaces de GaAs non recouvertes de résine ("fenêtre").

#### 6.4.3. Dorure des microélectrodes

Le dépôt d'or est fait selon la technique du dépôt autocatalytique, couramment appelée "électroless", qui consiste à déposer par voie chimique un métal sur une surface dite catalytique [6.3].

Le principe de la technique de dépôt autocatalytique consiste à déposer un métal à partir d'un bain contenant l'un de ses sels dissous ainsi qu'un agent réducteur. Au contact d'une surface catalytique, l'agent réducteur s'oxyde au profit de l'ion métallique selon les réactions :



Une surface est dite catalytique lorsqu'elle offre des conditions cinétiques favorables pour l'oxydation de l'agent réducteur. Le métal se déposant étant lui-même catalytique pour la réaction (1), il est en principe possible d'obtenir des épaisseurs de dépôt non limitées, déterminées par le temps de réaction, avec une vitesse parfaitement contrôlée par le choix de la température et la composition du bain.

Tout bain de dépôt autocatalytique comprend au moins quatre constituants :

sel métallique	(ex. : $\text{KAu}(\text{CN})_2$ )
agent réducteur	(ex. : $\text{KBH}_4$ )
agent complexant	(ex. : $\text{KCN}$ )
agent fixant le pH	(ex. : $\text{KOH}$ )

Le rôle de l'agent complexant est d'éviter la décomposition du bain par réduction et dépôt spontané du métal dans la masse de la solution.

Les dépôts d'or obtenus par cette technique montrent une excellente pureté [6.4].

#### i) Activation de la surface

La surface de l'arséniure de gallium n'étant pas directement catalytique pour le dépôt électroless, il est nécessaire de l'activer au préalable. Cette étape est effectuée par un dépôt chimique par déplacement de palladium, grâce à une solution préconisée par Y. Okinaka [6.4]. Son rôle est double :

- Elle permet le dépôt de palladium sur substrat de GaAs à partir des ions  $\text{Pd}^{2+}$  contenus dans la solution.

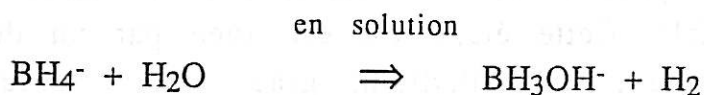
- Son caractère fortement acide permet un décapage in-situ de la surface du semi-conducteur, par dissolution de l'oxyde natif et l'élimination des résidus de résine dans les fenêtres.

Le dépôt de palladium est effectué à température ambiante, dans un bécher en téflon renfermant un volume de 200 ml de solution. Le bon déroulement de cette étape conditionnant fortement la qualité des métallisations ultérieures, il est impératif de s'entourer de toutes les précautions de propreté possibles de manière à éviter les contaminations éventuelles (organique, ...). A cet égard, la préparation initiale de la surface est également primordiale.

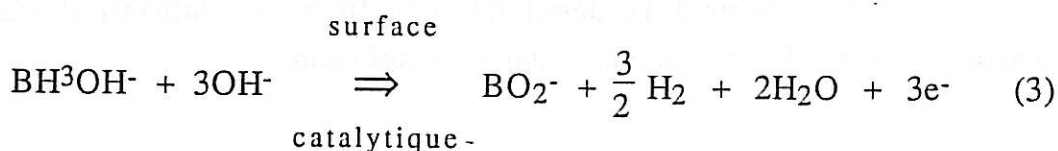
Pour l'obtention d'une couche homogène et parfaitement plane, la durée d'activation doit être supérieure à 10 minutes. Au-delà de 30 minutes, la croissance de la couche de palladium atteint un point stable et correspond à une épaisseur de 250 Å. Compte tenu de ces considérations, on a effectué un dépôt de palladium pendant 30 minutes. Un rinçage abondant à l'eau permutée, puis bidistillée, terminé par un séchage à l'air ambiant, conclut cette étape.

## ii) Dépôts autocatalytiques d'or

Une étude très détaillée de la réaction de dépôt d'or a été effectuée par Y. Okinaka [6.5]. Il a montré que l'espèce active pour la réduction de l'or n'est pas directement l'ion  $\text{BH}_4^-$  mais la forme hydrolysée de cet ion :  $\text{BH}_3\text{OH}^-$ . Les demi-réactions d'oxydo-réduction (3) et (4) sont alors :

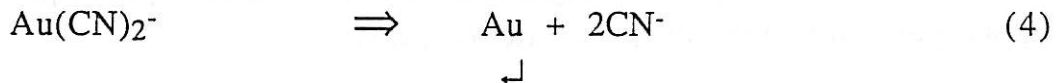


oxydation :

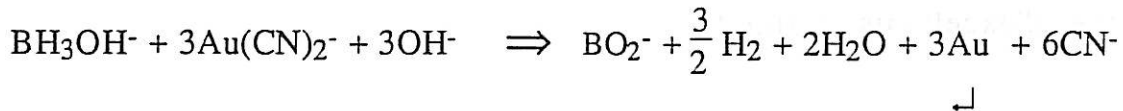




réduction :



Et la réaction globale :



La cinétique du dépôt dépend de nombreux paramètres :

- la concentration des réactifs,
- la température : la réaction ne démarre que vers 50°C et une variation de 10°C provoque une modification d'un facteur 2 de la vitesse de dépôt. J'ai utilisé en pratique une température de 70°C. Au-delà de 85°C, le bain se décompose par précipitation spontanée de l'or.
- la vitesse d'agitation;
- la nature de la surface : la vitesse de croissance du dépôt d'or (autocatalytique) sur un substrat "Pd/GaAs" est beaucoup plus lente jusqu'à une certaine épaisseur d'or déposée (quelques μm) que lorsqu'on dépose de l'or sur un substrat d'or.

Pour les dépôts électroless, Y. Okinaka[6.6], ainsi que D. Lamouche[6.3], ont fixé leurs substrats sur un support "carrousel" en téflon immergé dans le bain de dépôt thermorégulé. Afin d'obtenir des dépôts homogènes, le support est animé d'un mouvement rotatif avec changement de sens de rotation toutes les dix secondes. Ce dispositif expérimental étant assez complexe et nécessitant l'utilisation d'un grand volume de solution, par ailleurs coûteux, on s'est limité à immerger les échantillons activés au palladium dans un bécher de polypropylène, contenant 50 ml de solution, chauffé au bain-marie, et dont la température est régulièrement contrôlée à l'aide d'un thermomètre à mercure. Le temps de dépôt est de l'ordre de 10 minutes, donnant ainsi des épaisseurs d'or voisines de 1000 Å. Les précautions soulignées pour

l'étape d'activation sont également de rigueur ici : la présence incontrôlée d'une pollution organique peut, en effet, provoquer des dépôts non adhérents et pulvérulents [6.6].

A la fin de la dorure, les échantillons sont soigneusement rincés à l'eau permutée. Bien qu'étant très artisanal, ce dispositif expérimental servant à réaliser des dépôts d'or a donné d'excellents résultats.

#### 6.4.4. Montage des microélectrodes sur le couvercle

L'isolation des contacts électriques des microsondes a été assurée en réemployant la technique du masquage photographique décrite dans le paragraphe 6.4.2. Les sorties de courant sont alors isolées du liquide électrolytique par une couche de résine photosensible 747 d'épaisseur 1,5  $\mu\text{m}$  et seules sont actives les zones correspondantes aux capteurs. Cette laque est un excellent choix, car elle présente une très bonne tenue dans le temps. Son principal inconvénient est sa fragilité aux chocs mécaniques, et les échantillons doivent donc être placés dans un lieu protégé en dehors des périodes d'utilisation. Un rinçage à l'éthanol et à l'eau permutée termine cette étape.

Les sorties de courant sont ensuite prolongées vers l'aval des sondes avec de la peinture d'argent jusqu'à la face arrière des pastilles de résine phénolique où elles sont reliées aux différentes broches d'un connecteur collé sur cette même face. Les connections en argent sont isolées par coulage d'une fine couche de résine photosensible 747. Les échantillons sont ensuite placés dans l'étuve à 80°C pendant 10 minutes, puis un quart d'heure à 130°C pour solidifier la laque. Ils peuvent alors être collés (super-glue, araldite rapide) dans l'espace prévu du couvercle démontable du canal rectangulaire: des fils électriques sont soudés à chaque broche. Le nettoyage des sondes doit être fait délicatement à l'aide de coton largement imbibé d'eau permutée.

## 6.5. Mise en oeuvre expérimentale

Les expériences sont effectuées sur un banc hydraulique, installé au laboratoire et adapté pour faire des mesures électrochimique. Le schéma de l'installation est représenté sur la figure 6.6.

### 6.5.1. Canal d'écoulement

Nous avons choisi pour les expériences un canal rectangulaire lisse qui assure les conditions d'un écoulement turbulent bidimensionnel bien établi. La conduite en plexiglas transparent a pour longueur 2,85 m, pour largeur 12 cm, et pour profondeur 1,2 cm. Le rapport d'aspect géométrique (largeur du canal / hauteur du canal) est égal à 10. Ce canal est situé entre deux réservoirs en acier inoxydable, d'une contenance de 172 l chacun. Toutes les conduites auxiliaires du circuit d'écoulement sont fabriquées en plastique ou en acier inoxydable, matériaux qui restent inertes en présence des solutions électrolytiques utilisées. Les vannes et les joints sont à base de matières plastiques. L'ensemble du circuit d'écoulement est monté sur un bâti de fonte très stable. L'horizontalité du canal peut être réglée par différentes vis placées à la base du montage.

Le canal est constitué par une succession de cinq éléments rectangulaires vissés entre eux. Le défaut d'alignement des différentes sections est de l'ordre de 1 mm sur une longueur de 2,85 m. A la droite du canal, entre la citerne amont et la série d'éléments précédent, se trouve un élément de plexiglas dont la géométrie permet au fluide de passer progressivement de la section circulaire de la sortie du réservoir à la canalisation rectangulaire. Il est suffisamment long (40 cm) pour éviter de créer des perturbations dans l'écoulement. Entre cet élément d'adaptation des

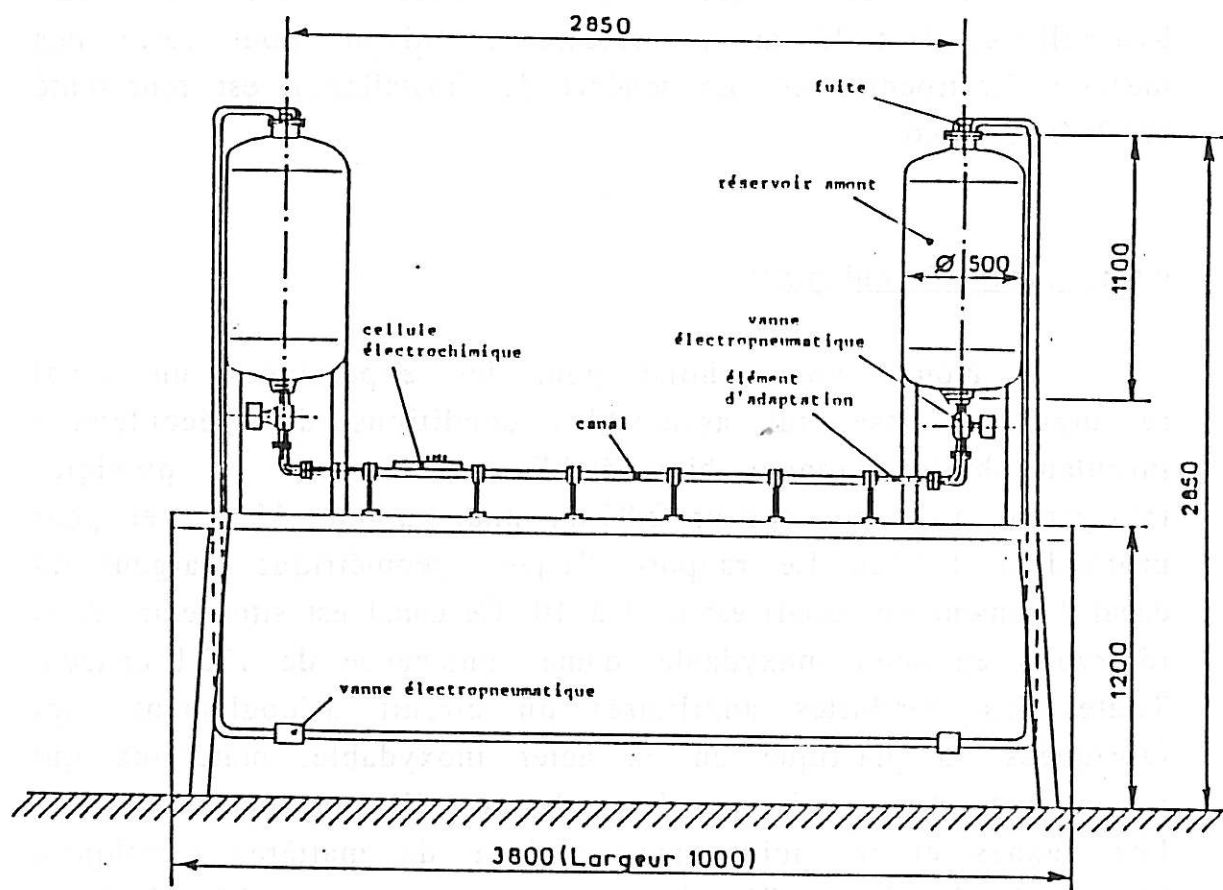


Figure 6.6. : Schéma du dispositif d'écoulement.

sections et la citerne, des conduites circulaires en acier inoxydable dont la longueur est réglable par un système de vis et de soufflets permettent les montages et démontages du canal. De même, dans la partie aval du système d'écoulement, se retrouvent les mêmes éléments (la pièce assurant la transition entre les deux types de section étant toutefois plus courte).

La circulation du fluide à travers la conduite est obtenue en imposant une pression d'air dans un des réservoirs, l'autre restant ouvert à la pression atmosphérique. En fin de chaque passage, les citernes sont automatiquement ouvertes quelques instants à la pression atmosphérique pour permettre l'évacuation de l'air. Le dispositif expérimental est équipé d'un système de

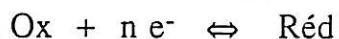
vannes électropneumatiques commandées à partir d'un pupitre. Les procédures de mise en marche et d'arrêt assurant une protection maximale contre les fausses manoeuvres, les coups de bélier, les coupures accidentelles du réseau. La cellule électrochimique, en plexiglas, s'adapte à la conduite et est située à 2 m à l'aval du réservoir de droite de façon à y assurer les conditions d'un écoulement bien établi. Les mesures sont donc effectuées pour un seul sens de l'écoulement, de la droite vers la gauche, le fluide étant ramené dans la citerne amont après chaque passage dans le canal. La pression d'air du réservoir amont, variant entre 0 et 5 bars, est contrôlée par un système d'asservissement pneumatique Micropak permettant de fixer la valeur du débit avec une précision de  $\pm 0,5\%$ . Un système de mesure du niveau du liquide a été installé dans la citerne amont. Ce niveau est déduit à partir du temps aller-retour dans le fluide d'un signal ultrasonore entre deux capteurs piézoélectriques en quartz placés au fond du réservoir. De la mesure du niveau en fonction du temps, on déduit le débit.

### 6.5.2. Chaîne de mesure : acquisition et traitement du signal

L'étude des fluctuations du courant électrique sur les microélectrodes plongées dans une solution électrolytique est effectuée en deux étapes : la première consiste à enregistrer les signaux à l'aide d'un magnétophone, la seconde à les analyser à partir d'un Analyseur de Fourier.

#### i) Acquisition du signal

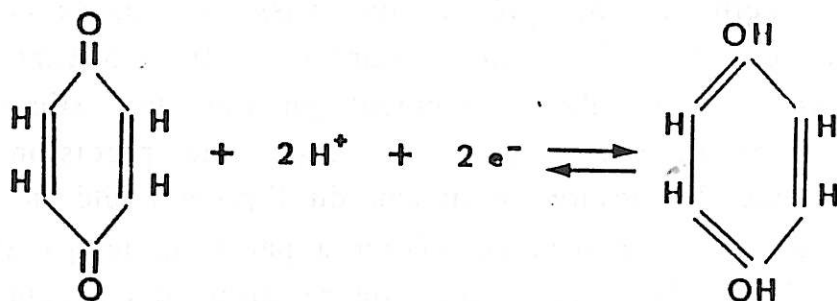
Le flux de matière est mesuré à partir d'une réaction redox :



se produisant sur une électrode de mesure affleurant le plan de la paroi du canal d'écoulement. La tension appliquée à l'électrode de

atteint le courant limite de diffusion. La contre-électrode est reliée à la masse, constituée par une partie métallique du circuit aval d'écoulement. Les notions d'électrochimie ont été détaillées dans le chapitre 1.

La réaction redox utilisée est la réaction de réduction de la benzoquinone  $C_6H_4O_2$  en hydroquinone  $C_6H_4(OH)_2$  qui s'écrit :



Comme on peut le voir dans cette équation, la réaction se passe en milieu acide. On a utilisé une solution de benzoquinone ( $10^{-2}\text{M}$ ) dans un électrolyte support composé d'acide sulfurique ( $10^{-1}\text{M}$ ).

Cette solution a été choisie parce qu'elle est inerte aussi bien pour l'équipement que pour les dépôts d'or des microélectrodes. Il est tout de même nécessaire de laisser les sondes d'or polarisées en permanence au potentiel du courant limite de diffusion, sinon elles finissent par se corroder et se détruisent. Les dépôts sont particulièrement fragiles au potentiel de dégagement d'hydrogène.

Le courant électrique à la cathode est déterminé à partir de la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance de précision,  $R = 10 \text{ k}\Omega$ , montée avec un amplificateur opérationnel. Ce montage s'utilise en "convertisseur courant-tension" et a été proposé par Mitchell et Hanratty [6.7]. Il permet de passer des fluctuations de courants aux fluctuations de tensions. Le

schéma de la figure 6.7 illustre ce montage. Ce système de mesure a été utilisé de préférence au montage potentiostatique, car, dans ce dernier, s'agissant des composantes fluctuantes des courants, le niveau de bruit parasite engendré par l'ensemble de la régulation est supérieur au signal mesuré, particulièrement le bruit dû aux 50 Hz du secteur. Le bruit apporté par le montage "convertisseur courant-tension" est essentiellement du bruit haute fréquence (fréquences supérieures à 500 Hz dans notre domaine de débit d'écoulement).

Chaque sortie de "convertisseur" est envoyée dans un amplificateur à entrées différentielles permettant d'annuler la tension continue de polarisation de la cathode et de ne garder que les valeurs fluctuantes des tensions. Le gain  $G$  maximal des amplificateurs est  $10^3$ . Ces tensions amplifiées sont enregistrées sous forme numérique sur un magnétophone D.A.T. à 2 voies.

Cette chaîne d'acquisition des signaux est représentée sur la figure 6.8.

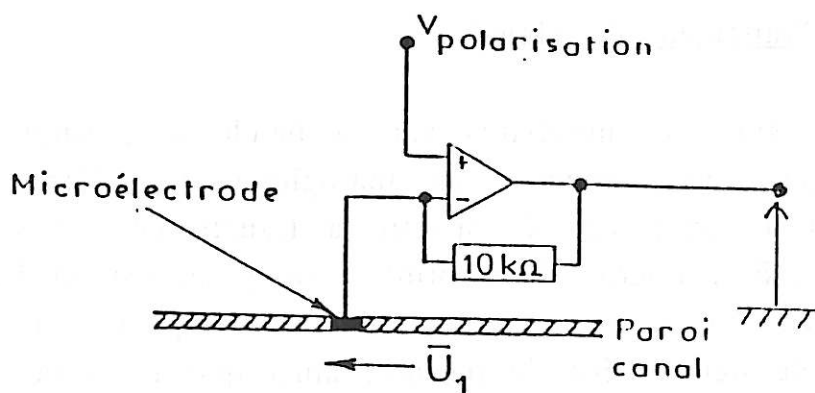


Figure 6.7. : Principe du montage "convertisseur courant-tension".

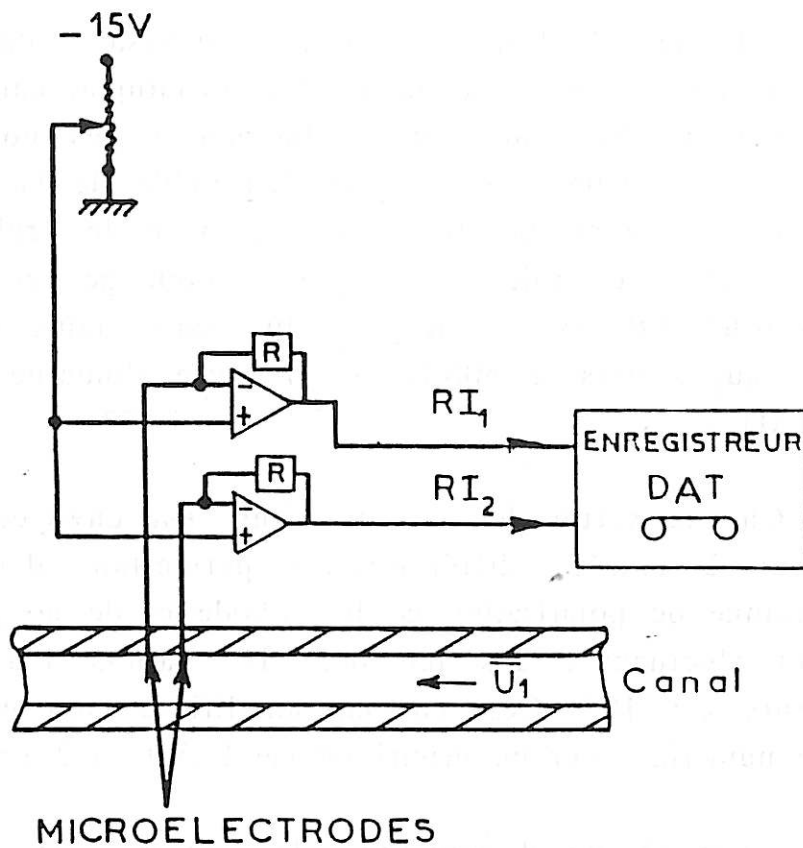


Figure 6.8. : Schéma de la chaîne d'acquisition des courants mesurés sur les sondes.

## ii) Traitement du signal

Les signaux enregistrés sur la bande magnétique sous forme numérique sont reconvertis en analogique, puis filtrés avant d'être transmis à l'analyseur de spectre à transformée de Fourier rapide (F.F.T. : Fast Fourier Transform). L'analyseur est un Hewlett Packard 5451C, qui permet de calculer l'interspectre de deux signaux issus de deux voies de mesure, ainsi que l'autospectre de chaque signal. Quatre voies d'acquisition sont disponibles sur l'analyseur. La figure 6.9 schématise la chaîne de traitement des signaux.



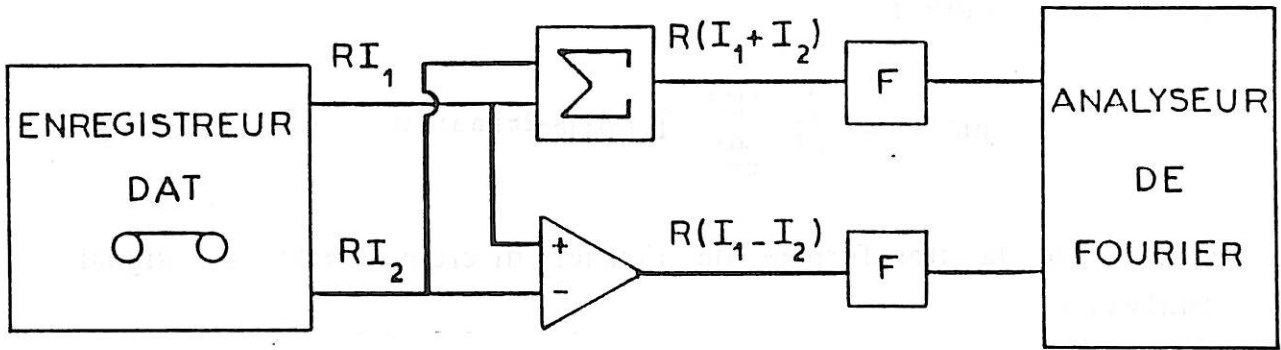


Figure 6.9 : Schéma de la chaîne de traitement des courants fluctuants de diffusion..

Les fluctuations  $\tilde{I}(t)$  du courant limite de diffusion ont été converties en tension (résistance du "convertisseur courant-tension" :  $R = 10 \text{ k}\Omega$ ) et amplifiées avec un gain  $G$  (voir paragraphe précédent). La d.s.p.  $W_{\tilde{i}i}(f)$  des fluctuations de courant est alors liée à la d.s.p.  $W_{\tilde{u}u}(f)$  du signal mesuré  $\tilde{u}(t) = R \tilde{I}(t)$  par :

$$W_{\tilde{i}i}(f) = \frac{W_{\tilde{u}u}(f)}{R^2 G^2} \quad (6.12)$$

Les signaux sont échantillonnés par le convertisseur analogique-numérique de l'analyseur de Fourier à une fréquence  $f_e = 1/\Delta t$  (0,2 mHz à 100 KHz). Les échantillons sont placés dans des blocs mémoires de taille  $M$  (64 à 4096), la durée d'acquisition d'un bloc est donc :  $T = M\Delta t$ . La conversion s'effectuant en mots de 12 bits (dont 1 pour le signe), la dynamique d'entrée du convertisseur a pour valeur :  $20 \log 2^{11} = 66 \text{ dB}$ .

Après divers tests et détermination de paramètres de mesure, un programme implanté dans l'analyseur calcule la quantité suivante :

$$I'(m\Delta f) = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{I}(n\Delta t) e^{-2\pi j m \Delta f n \Delta t} \quad (6.13)$$

dérivée de la transformée de Fourier discrète  $I(m\Delta f)$  du signal analysé :

$$I(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{I}(n\Delta t) e^{-2\pi j m \Delta f n \Delta t} \quad (6.14)$$

$\Delta f$  et  $\Delta t$  sont les résolutions en fréquence et en temps.

Le théorème de Shannon [6.2], traduisant le fait que la détermination complète d'une sinusoïde ne nécessite que la connaissance de deux points dans une période, montre que les fréquences  $f = m\Delta f$  analysées seront majorées par la fréquence maximum  $F_{\max}$ , pour laquelle correspond la période  $1/F_{\max}$  minimale où l'on dispose de deux points de mesure (soit  $2\Delta t$ ) :

$$f \leq F_{\max} = \frac{1}{2\Delta t} = \frac{f_e}{2} \quad (6.15)$$

La connaissance de  $M$  points dans le domaine temporel permet de calculer  $\frac{M}{2}$  points dans le domaine fréquence, puisque la détermination d'un point  $I'(m\Delta f)$  nécessite le calcul de sa partie réelle et de sa partie imaginaire. La résolution en fréquence  $\Delta f$  se calcule alors :

$$\Delta f = \frac{F_{\max}}{M/2} = \frac{f_e}{M} = \frac{1}{M\Delta t} = \frac{1}{T} \quad (6.16)$$

En remarquant que  $\Delta f \Delta t = \frac{1}{M}$ , la relation 6.13 devient :

$$I'(m\Delta f) = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{I}(n\Delta t) e^{-2\pi j n m / M} \quad (6.17)$$

La multiplication de la "transformée de Fourier"  $I'(m\Delta f)$  par sa conjuguée  $I'^*(m\Delta f)$  donne un spectre élémentaire :  $I'(m\Delta f) \cdot I'^*(m\Delta f)$ . Cette séquence d'opérations est effectuée  $N$  fois par l'analyseur et les spectres élémentaires sont moyennés afin de donner, après mise à l'échelle (multiplication par  $T$ ), une estimation  $W'_{ii}(m\Delta f)$  de la densité spectrale de puissance numérique  $W_{ii}(m\Delta f)$  définie comme la valeur moyenne d'un spectre élémentaire :

$$W'_{ii}(m\Delta f) = \langle T I'(m\Delta f) \cdot I'^*(m\Delta f) \rangle = T \langle \left| \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{I}(n\Delta t) e^{-2\pi j n m / M} \right|^2 \rangle$$

$$W'_{ii}(m\Delta f) = \frac{T}{N} \sum_{i=1}^N I'_i(m\Delta f) \cdot I'^*_i(m\Delta f) \quad (6.18)$$

Les filtres passe-bas précédant l'analyseur sont destinés à limiter le signal utile à la bande de fréquences effectivement analysées, définies par le théorème de Shannon ( $f \leq F_{\max}$ ), et ainsi à éliminer le phénomène de repliement du spectre ; l'atténuation des filtres au-delà de leur fréquence de coupure  $f_c$  étant élevée (48 dB/octave). Nous prendrons  $f_c$  proche de  $F_{\max}$  :  $f_c = 0,8 F_{\max}$ .

La durée de la mesure d'une d.s.p. moyennée  $N$  fois, et comprenant  $M/2$  fréquences dans la gamme  $(0, F_{\max})$  avec la résolution  $\Delta f = 1/T$  se limite principalement à la durée d'acquisition des signaux par l'analyseur égale à :

$$t_a = NT = \frac{NM}{2F_{\max}} \quad (6.19)$$

les calculs de transformée de Fourier et de moyennage étant très rapides sur cet analyseur de spectre.

L'erreur d'estimation sur les d.s.p., due au temps fini  $NT$  de la mesure, est principalement liée au nombre de moyennes  $N$  effectué :

$$\xi = \frac{\Delta W_{\tilde{i}}}{W_{\tilde{i}}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (6.20)$$

Les temps d'enregistrement des signaux sur la bande magnétique varient de 30 à 90 s (compte tenu de la contenance des citernes, du débit d'écoulement, des réglages d'appareils). Du fait de la nécessité de réglages sur l'analyseur de traitement des données enregistrées, seule une partie du signal enregistré peut être exploitée. Cependant, ces temps sont largement suffisants pour une bonne précision dans les calculs des d.s.p. de courants.

Les d.s.p. des gradients de vitesse sont obtenues par la division de la d.s.p. des courants par le carré du module des fonctions de transfert données dans le chapitre 2.

## 6.6. Résultats expérimentaux et discussion

L'étude des corrélations temporelles doit être effectuée dans des conditions d'homogénéité, c'est-à-dire que  $\tilde{\alpha}$  et  $\tilde{\beta}$  de l'équation 2.4 soient indépendants de  $x$  et de  $z$  (voir chapitre 2). Le non respect de cette condition entraîne nécessairement une atténuation relative du signal fluctuant à toute fréquence par rapport à une sonde électrochimique ponctuelle idéale.

Ainsi que S. Robin l'a montré dans sa thèse[6.8], une microélectrode remplit ces conditions si sa dimension réduite  $L^+$  dans la direction  $z$  est inférieure à 20 ( $L^+ = L.V_0/v$ , où  $V_0$  est la vitesse de frottement). Nous avons choisi une dimension de microélectrode de  $300 \mu$  de diamètre, ce qui constitue un bon compromis entre les conditions d'homogénéité indiquées ci-dessus et une surface d'électrode suffisante pour avoir un signal exploitable.

Pour ce diamètre de la sonde on a  $L^+ \approx 40$  pour  $Re = 30000$ . On peut voir sur la figure 6.10 que pour cette valeur de  $L^+$  l'atténuation de l'intensité de turbulence mesurée est faible. Il faut encore remarquer que les longueurs de corrélations dans la direction  $x$  sont beaucoup plus grandes que dans la direction  $z$ . Cela veut dire que si une sonde circulaire remplit les conditions d'homogénéité dans la direction  $z$ , elle remplira largement ces conditions dans la direction  $x$ .

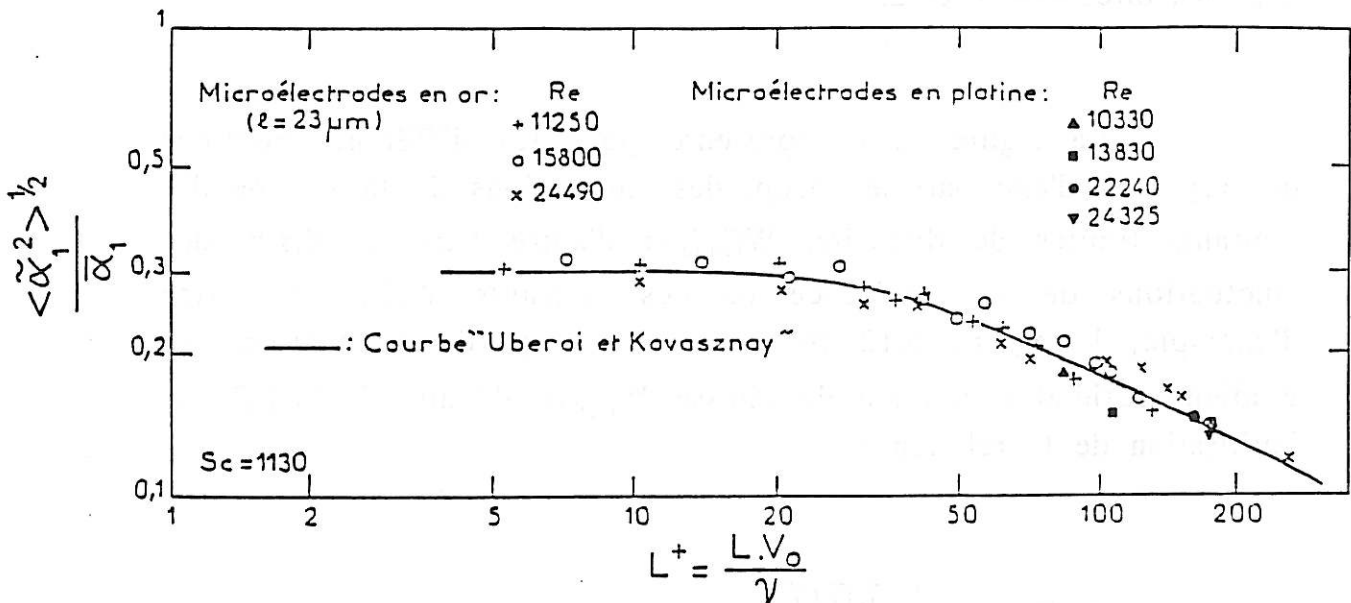


Figure 6.10: Tracé de l'intensité relative de turbulence en fonction de la longueur sans dimension  $L^+$  des microélectrodes. La correction sur la non-homogénéité de l'écoulement est donnée par Uberoi et Kovaszny [6.9] avec une longueur de corrélation transverse adimensionnelle de 35 et une intensité relative de turbulence de 0,3 (courbe en trait plein). D'après [6.8].

### 6.6.1. Les corrélations temporelles dans la direction de l'écoulement et dans la direction transverse

Nous avons mené une série de mesures avec la bi-électrode circulaire pour différents nombres de Reynolds ( $7000 < Re < 29000$ ) qui correspondent à un régime turbulent. En enregistrant les courants simultanément sur les deux demi-sondes nous avons pu en les combinant analyser les réponses  $\tilde{I}_1 + \tilde{I}_2$  et  $\tilde{I}_1 - \tilde{I}_2$ , correspondant respectivement aux effets des fluctuations de vitesse dans les directions  $x$  et  $z$ .

La figure 6.11 représente pour les différents nombres de Reynolds d'une part les d.s.p. des fluctuations de la somme des courants limites de diffusion  $W_{\tilde{i}_1 + \tilde{i}_2}$  et d'autre part les d.s.p. des fluctuations de la différence de ces courants  $W_{\tilde{i}_1 - \tilde{i}_2}$ . A titre d'exemple, la figure 6.12 représente la d.s.p. de fluctuations du gradient pariétal transverse de vitesse  $W_{\tilde{\beta}\tilde{\beta}}(f)$ , déduite de  $W_{\tilde{i}_1 - \tilde{i}_2}$  par l'utilisation de la relation :

$$W_{\tilde{\beta}\tilde{\beta}}(f) = \frac{W_{\tilde{i}_1 - \tilde{i}_2}(f)}{|\mathcal{H}_z(f)|^2} \quad (6.21)$$

Les analyses des d.s.p. sont limitées à 800 Hz qui est la fréquence de coupure du filtre passe-bas à 48 dB utilisé. L'erreur d'estimation sur les spectres, due au temps fini de mesure, est d'environ 20 % (cf. paragraphe 6.5.2). On vérifie que la fréquence de coupure hydrodynamique est inférieure à celle du transport de matière. La limitation due au bruit de fond apparaît sur la courbe  $W_{\tilde{\beta}\tilde{\beta}}$  par une augmentation en fonction de la fréquence.

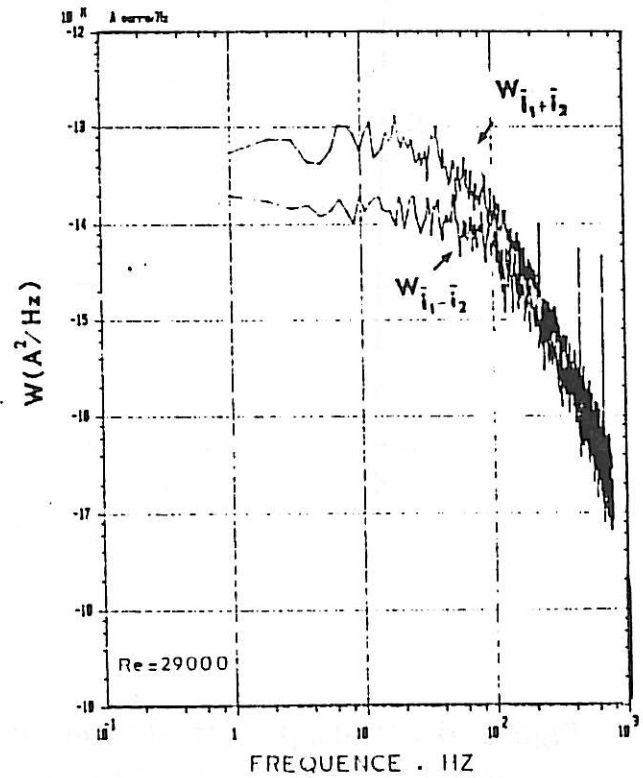
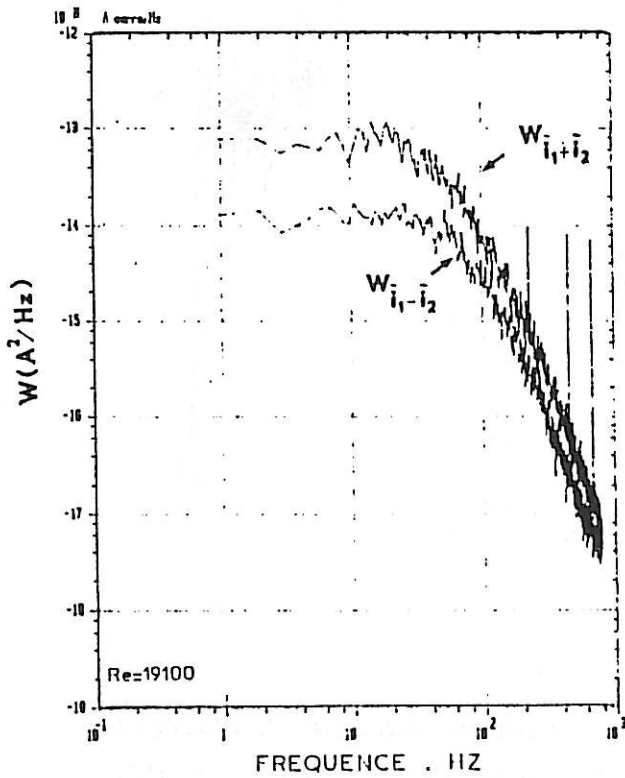
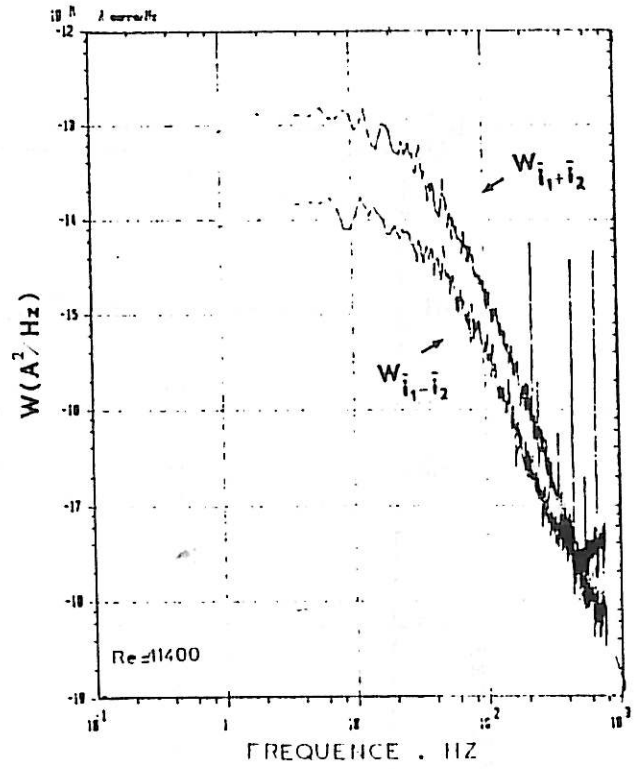
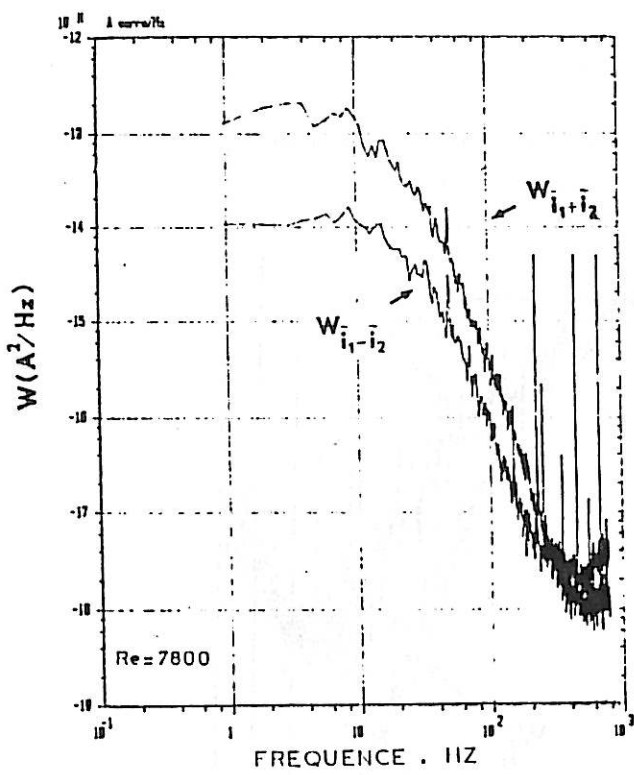


Figure 6.11: d.s.p. des fluctuations de la somme des courants limites de diffusion et d.s.p. des fluctuations de la différence de ces courants.

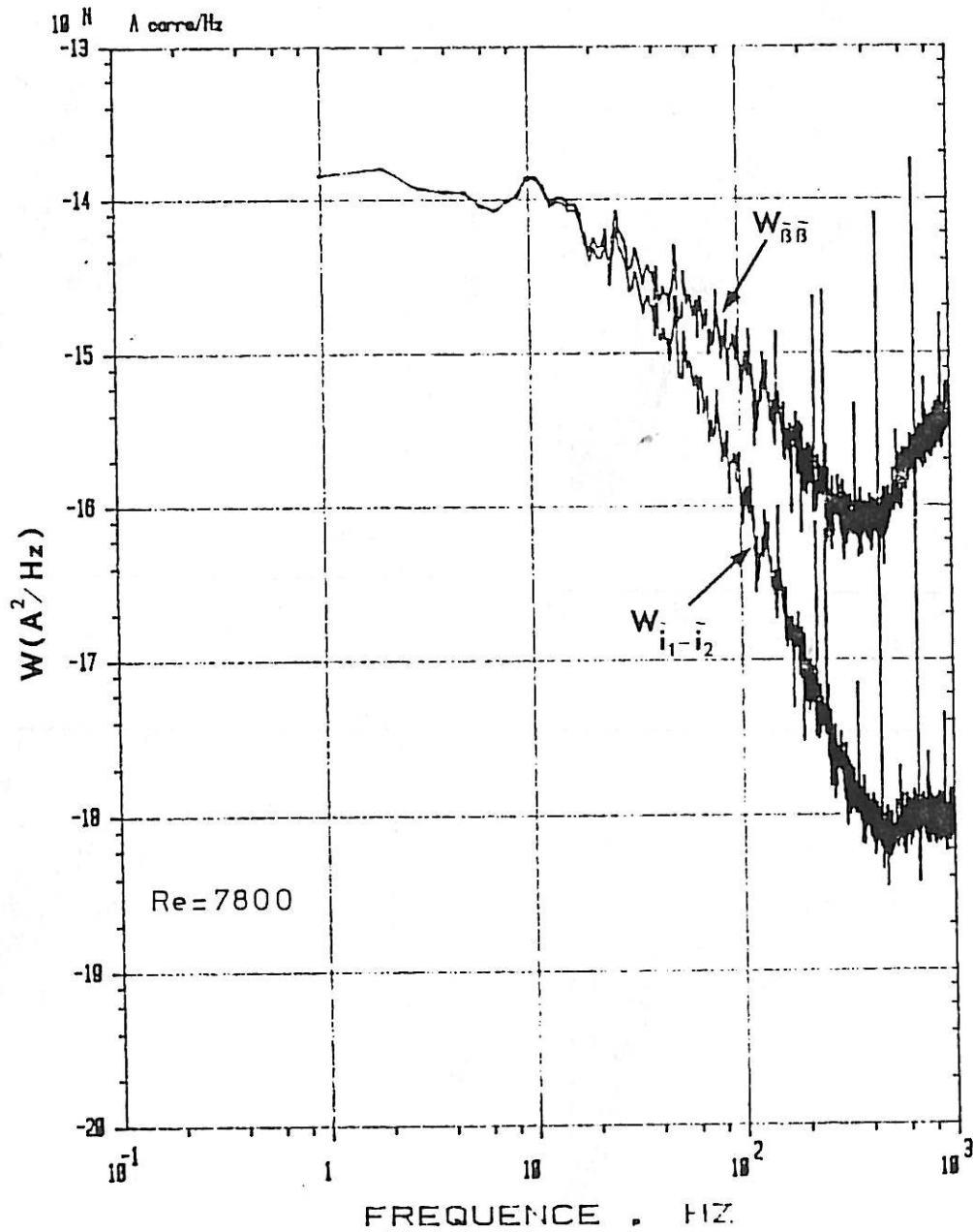


Figure 6.12: d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal transverse de vitesse déduite de la d.s.p. des fluctuations de la différence des courants limites de diffusion par la relation 6.21. La comparaison des deux d.s.p. montre que la fréquence de coupure hydrodynamique est inférieure à celle du transport de matière.



Les d.s.p.  $W_{\alpha\alpha}^{\sim}$  et  $W_{\beta\beta}^{\sim}$  déduites des courbes de la figure 6.11 par les expressions 6.21 et 6.22

$$W_{\alpha\alpha}^{\sim}(f) = \frac{W_{i_1+i_2}^{\sim}(f)}{|\mathcal{H}_x(f)|^2} \quad (6.22)$$

sont représentées sur la figure 6.13. On peut vérifier que l'écart entre les paliers basse-fréquence de  $W_{\alpha\alpha}^{\sim}$  et  $W_{\beta\beta}^{\sim}$  est plus petit que celui entre les paliers de  $W_{i_1+i_2}^{\sim}$  et  $W_{i_1-i_2}^{\sim}$ . En effet, en très basse fréquence :

$$\frac{W_{i_1+i_2}^{\sim}}{W_{i_1-i_2}^{\sim}} = \frac{|\mathcal{H}_x(0)|^2}{|\mathcal{H}_z(0)|^2} \frac{W_{\alpha\alpha}^{\sim}}{W_{\beta\beta}^{\sim}} = \frac{W_{\alpha\alpha}^{\sim}}{W_{\beta\beta}^{\sim}} \frac{|H_x(0)|^2}{|H_z(0)|^2} \quad (6.23)$$

et d'après les formules 2.53 et 2.71:

$$\frac{|H_x(0)|^2}{|H_z(0)|^2} = 1,966. \quad (6.24)$$

### 6.6.2. Influence du nombre de Reynolds

Pour les nombres de Reynolds les plus élevés (19000 et 29000), la pente des spectres au-delà de la fréquence de coupure est de l'ordre de - 1,65, valeur qui tombe en bon accord avec celle donnée par la seconde hypothèse de la théorie de Kolmogorov de la turbulence isotrope (voir Annexe 1) sur l'existence d'un sous-domaine inertiel, au voisinage de la paroi, dans lequel les spectres ont une pente 1,67. Ce résultat est en bon accord aussi avec les résultats donnés par S. Robin dans sa thèse [6.8].

Pour les nombres de Reynolds plus faibles (7800 et 11400) les d.s.p. peuvent être décrites suivant deux domaines : l'un au-delà de la fréquence de coupure et de pente - 1,65, suivi d'un second domaine de pente plus accentuée. La fréquence de coupure

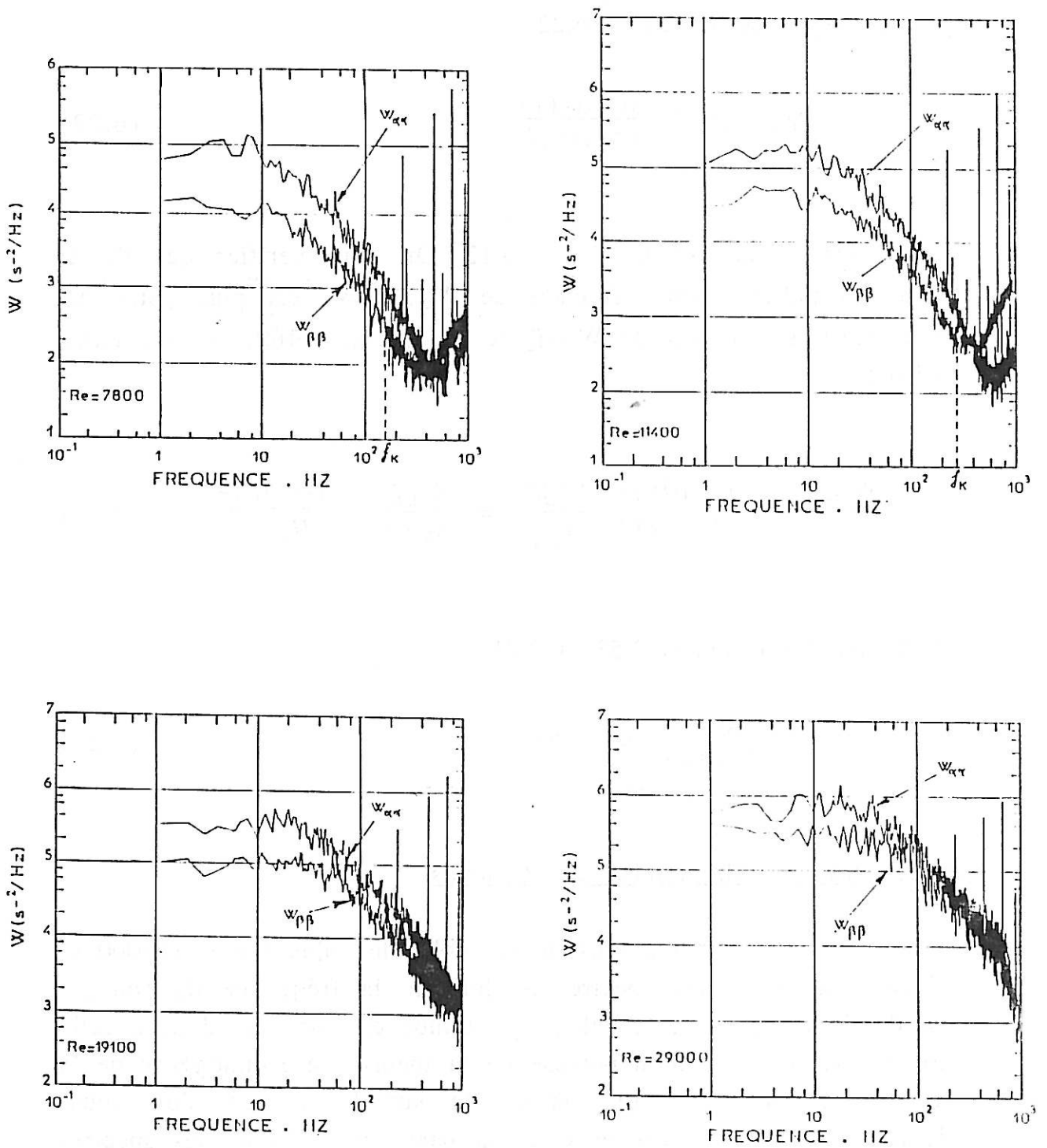


Figure 6.13: d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse et d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal transverse de vitesse.

$f_k$  entre les deux domaines peut être liée à la microéchelle de Kolmogorov,  $l_k$ . Ainsi, le domaine de dissipation n'apparaît sur ces spectres que pour les nombres de Reynolds faibles, compte tenu de la fréquence finie de mesure imposée par le système expérimental.

Puisque la vitesse débitante  $U$  dans le canal est beaucoup plus grande que les fluctuations de vitesse  $\tilde{v}_x$  et  $\tilde{v}_z$ , on peut supposer que les perturbations sont transportées avec la vitesse  $U$  sans distorsion selon l'hypothèse de Taylor [6.10]. Le nombre d'onde  $k$  est alors relié à la fréquence  $f$  par :

$$k = \frac{2\pi f}{U} \quad (6.25)$$

En utilisant cette relation, on donne sur la figure 6.14 la d.s.p.  $W_{\alpha\alpha}(k)$ . Sur cette figure, il apparaît que le nombre d'onde de coupure  $k_c$  est indépendant de  $Re$  :

$$k_c = 1,4 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$$

Sur la figure 6.15 on présente la d.s.p.  $W_{\beta\beta}(k)$ . Si bien que de façon moins précise que pour  $W_{\alpha\alpha}(k)$  -le niveau des signaux est plus faible- on peut toujours vérifier que le nombre d'onde de coupure  $k'_c$  est indépendant de  $Re$  :

$$k'_c = 2,4 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs de  $k_c$  et  $k'_c$  correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 0,7 et 0,4 cm, qui sont de l'ordre de grandeur de la moitié de la hauteur du canal (0,6cm).

Les nombres d'onde de coupure  $k_k$  et  $k'_k$  -qui correspondent au domaine de dissipation- obtenus à partir de ces deux figures sont :

$$k_k = 20 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$$

et

$$k'_k = 18 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$$

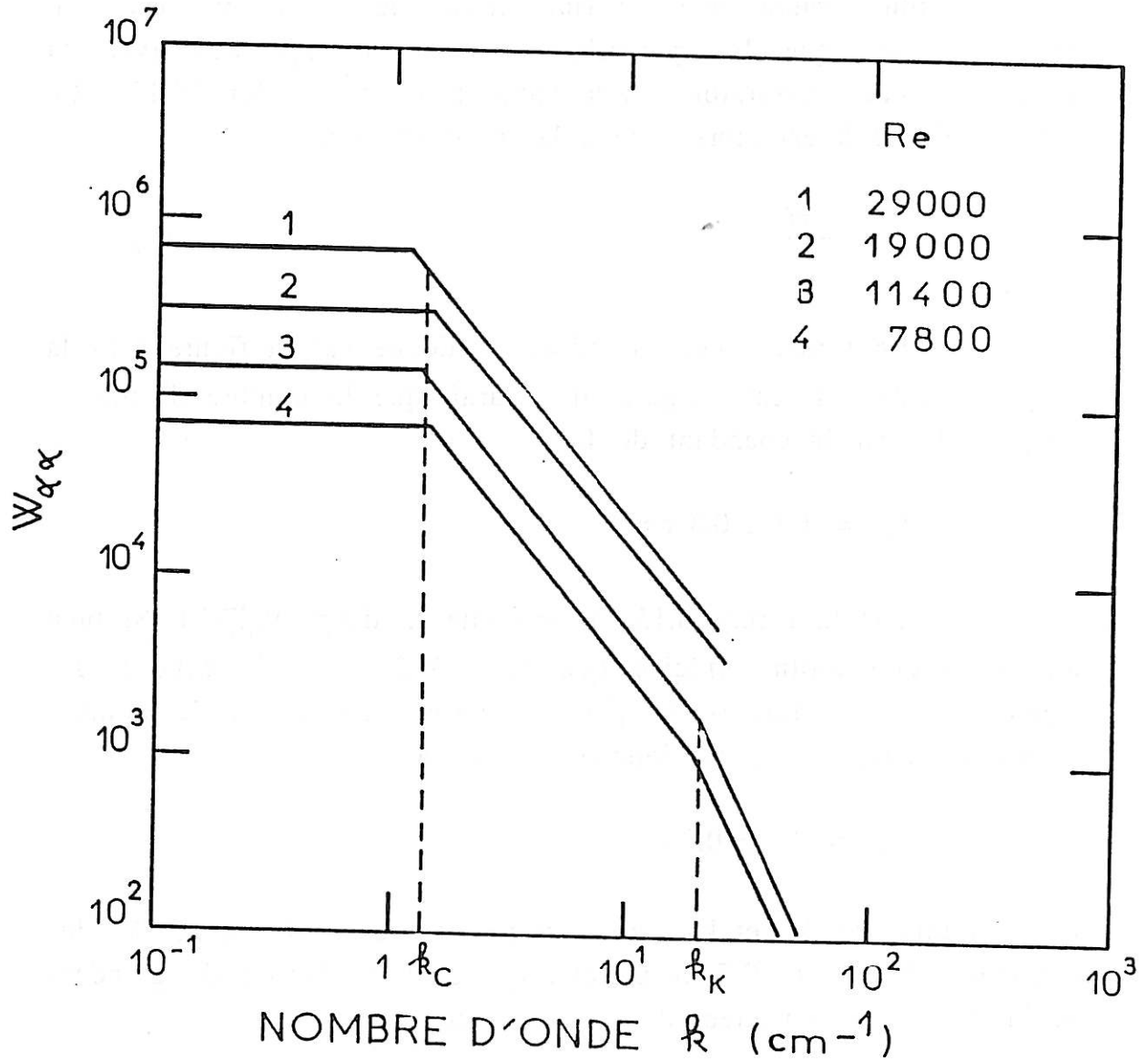


Figure 6.14: d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse en fonction du nombre d'onde pour différents nombres de Reynolds.

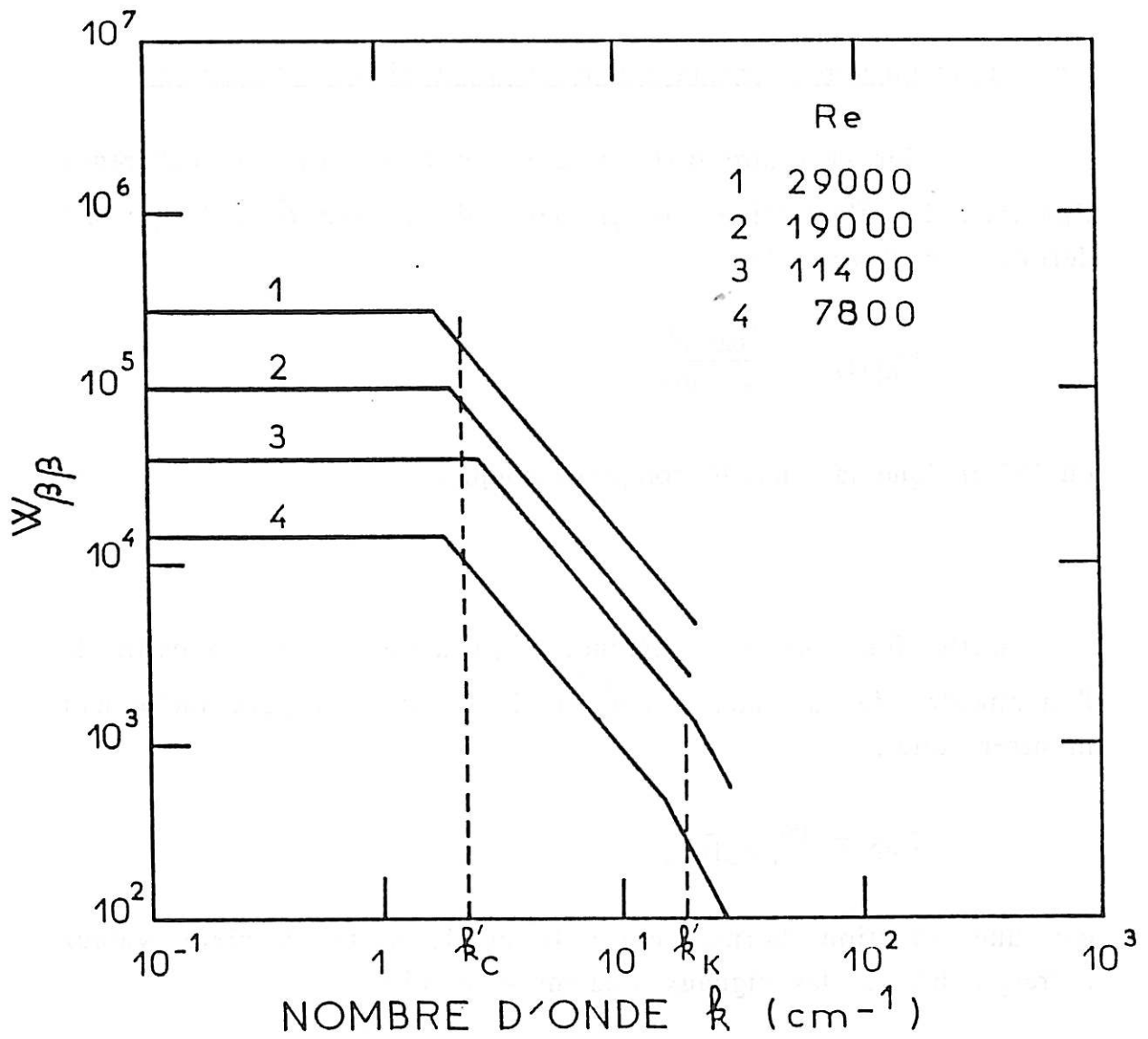


Figure 6.15: d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal transverse de vitesse en fonction du nombre d'onde pour différents nombres de Reynolds.

Ces valeurs pratiquement identiques sont en accord avec l'interprétation donnée à la fréquence de coupure  $f_k$  (voir annexe 1). La valeur de la longueur  $l_k$  de l'échelle de Kolmogorov correspondante est de  $500 \mu\text{m}$ .

### 6.6.3. L'interspectre entre la somme et la différence de courant

Sur la figure 6.16 on présente la fonction de cohérence  $\Gamma_{\alpha\beta}$  entre les fluctuations de gradients de vitesse  $\tilde{\alpha}$  et  $\tilde{\beta}$  qui est définie par l'expression :

$$\Gamma_{\alpha\beta}(f) = \frac{|\alpha\beta^*|^2}{\alpha\alpha^* \cdot \beta\beta^*}$$

où "\*" indique la quantité complexe conjuguée.

Cette fonction de cohérence  $\Gamma_{\alpha\beta}$  a été obtenue à partir de l'interspectre des signaux  $\tilde{I}_1 + \tilde{I}_2$  et  $\tilde{I}_1 - \tilde{I}_2$ , car on peut facilement montrer que :

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \Gamma_{\tilde{i}_1 + \tilde{i}_2, \tilde{i}_1 - \tilde{i}_2}$$

est une fonction bornée entre 0 et 1, cette dernière valeur correspondant à des signaux totalement corrélés.

Comme on peut le voir dans la figure 6.16, on trouve pour  $\Gamma_{\alpha\beta}$  une valeur inférieure à  $10^{-1}$ , quelle que soit la fréquence, ce qui correspond à deux signaux complètement décorrélés.

Physiquement, cela veut dire qu'il n'y a pas de relation entre  $\alpha(t)$  et  $\beta(t)$ . Or, à partir de l'équation de continuité on s'attend à une relation entre les fluctuations des gradients dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

Comme il n'y a pas de relations entre les vitesses instantanées dans les directions x et z, il doit forcément y avoir une relation entre les composantes x et z et la composante y. Cette dernière n'est pas accessible à la sonde électrochimique élaborée dans ce travail.

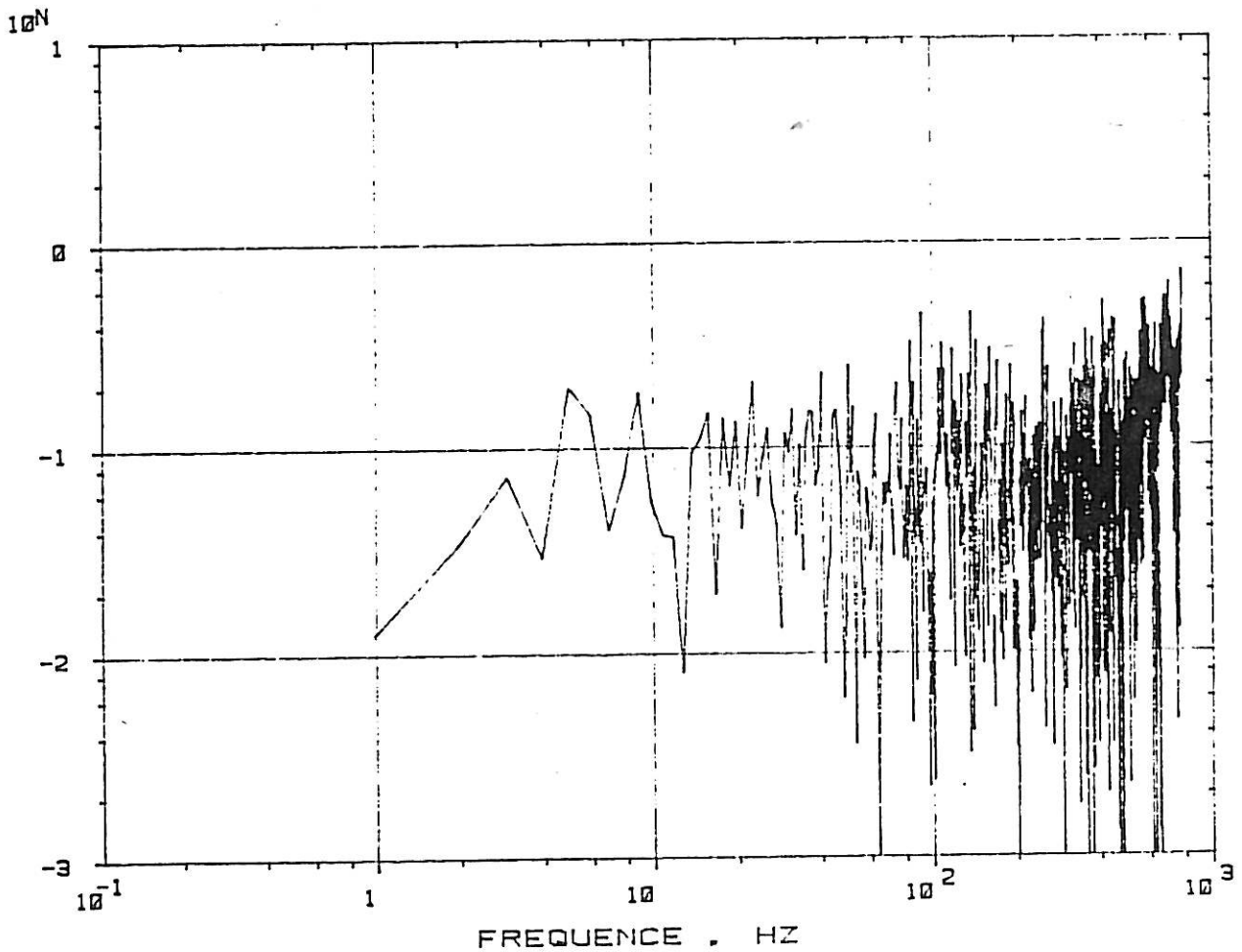


Figure 6.16: Fonction de cohérence  $\Gamma_{\alpha\beta}$  entre les fluctuations de gradients de vitesse  $\tilde{\alpha}$  et  $\tilde{\beta}$

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

A large, very faint rectangular area in the center of the page, likely containing a table or a large block of text that is illegible due to fading or bleed-through.

Faint text at the bottom of the page, possibly a signature or footer.



## ANNEXE 1

ECHELLES CARACTERISTIQUES D'UN ECOULEMENT  
TURBULENT

Dans les fluides en écoulement turbulent [6.11], les carrés des trois composantes fluctuantes de vitesse tendent très fortement à s'égaliser :  $\overline{\tilde{v}_x^2} = \overline{\tilde{v}_y^2} = \overline{\tilde{v}_z^2}$  . C'est la turbulence isotrope. L'énergie cinétique par unité de masse est, en général,  $\frac{1}{2} [ \overline{\tilde{v}_x^2} + \overline{\tilde{v}_y^2} + \overline{\tilde{v}_z^2} ]$  , et pour la turbulence isotrope se réduit à :  $\frac{3}{2} \overline{(\tilde{v}_x^2)}$ .

Dans un état turbulent statistiquement stationnaire, les plus gros tourbillons vont produire des tourbillons plus petits, et ainsi de suite. Au cours de ces transformations successives, l'énergie est transférée par interaction inertielle. Le schéma du spectre tridimensionnel  $W(k)$  des énergies des tourbillons de différentes tailles est représenté sur la figure 1 en fonction du nombre d'onde  $k$  [6.10] .

Les plus gros tourbillons contiennent 20 % de l'énergie cinétique totale de la turbulence. Les tourbillons de taille intermédiaire apportent la principale contribution à l'énergie cinétique. Ils sont appelés "tourbillons porteurs d'énergie" et leur taille caractéristique est  $l_e$ , correspondant au maximum du spectre d'énergie. L'énergie des grands tourbillons est alimentée de façon stationnaire (interaction avec l'écoulement).

Pour  $k > k_e$ , l'énergie dissipée par effets visqueux augmente quand la taille des tourbillons diminue. Dans ce domaine, les plus grands tourbillons produisent des tourbillons de plus en plus petits. Les tourbillons sont continuellement réactivés par transfert de quantités de mouvement (transfert inertiel) à partir des plus grands tourbillons du domaine. En même temps, les effets

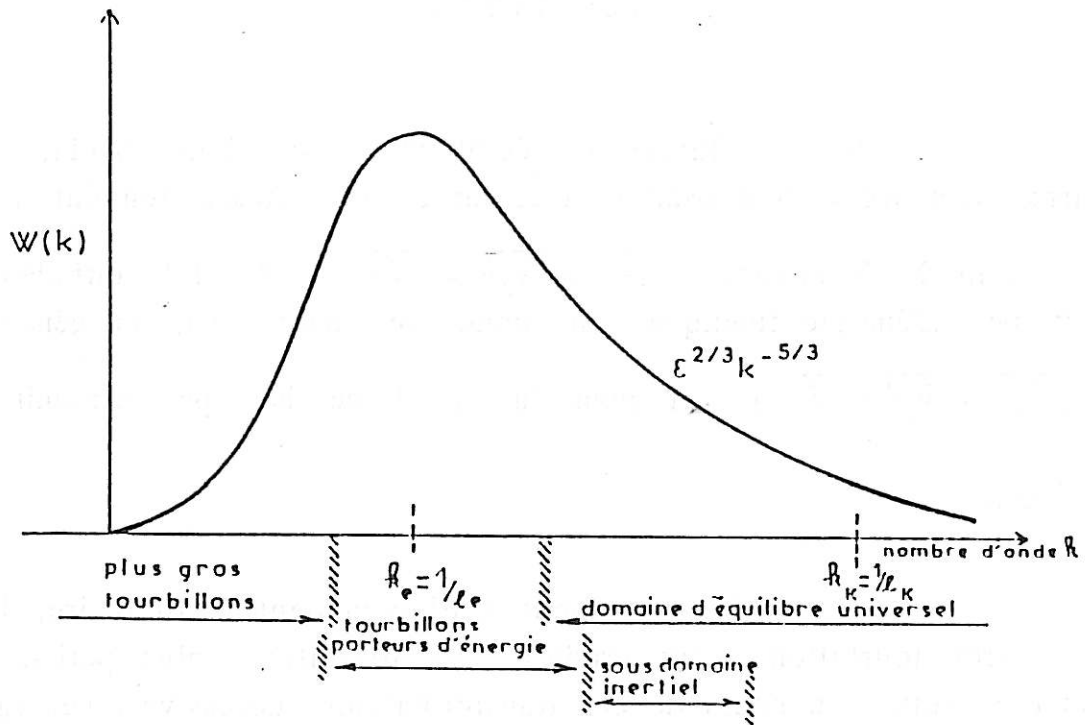


Figure 1 : Forme du spectre tridimensionnel  $W(k)$ .

visqueux, et par la suite la dissipation, deviennent de plus en plus importants pour les plus petits tourbillons. Même en écoulement anisotrope turbulent, ces plus petits tourbillons se comportent souvent comme isotropes, pendant la nature directionnelle des grands tourbillons à partir desquels ils sont formés.

Au-delà de  $k_K$ , la viscosité moléculaire commence à jouer un rôle appréciable. C'est le domaine visqueux-convectif, dans lequel les tourbillons sont détruits parce que leur énergie est plus petite que l'énergie associée aux forces visqueuses.

Dans le domaine  $k \gg k_e$ , la somme d'énergie transférée est grande devant le taux d'échange d'énergie entre les tourbillons, aussi peuvent-ils être considérés comme étant statistiquement en

équilibre. C'est le domaine d'équilibre universel des petites structures. Le caractère de la turbulence dans ce domaine est indépendant des conditions extérieures et ne dépend que du taux d'énergie dissipée par unité de masse  $\varepsilon$  et de la viscosité cinématique  $\nu$  "outil de la dissipation".  $\varepsilon$  est donnée par la relation :

$$\varepsilon = 2\nu \int_0^{\infty} k^2 W(k) dk$$

L'échelle des tourbillons en-dessous de laquelle l'effet visqueux devient très fort peut être construite par analyse dimensionnelle, donnant ainsi la micro-échelle de Kolmogorov, de longueur  $l_K$  :

$$l_K = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4}$$

Le nombre d'onde  $k_K$  correspondant est alors tel que :

$$k_K = 1/l_K$$

Cependant,  $k_K$  ne correspond pas au maximum de l'énergie dissipée  $k^2 W(k)$ . Il est atteint pour  $k.l_K \geq 0,1$  [6.12].

Entre les échelles extrêmes de diffusion (où se situe l'apport d'énergie à la turbulence) et de dissipation (où se situe le puits d'énergie), c'est-à-dire pour  $k_e \ll k \ll k_K$  (sous domaine inertiel), il y a un transfert s'effectuant sous forme de "cascade", c'est-à-dire par interactions principalement locales de tourbillons de taille équivalente, cette interaction étant peu affectée par la viscosité mais conduisant à la création de tourbillons plus petits susceptibles de mieux dissiper. Une image un peu sommaire mais suggestive représente ce transfert comme un escalier descendant (l'altitude des marches représentant la taille des tourbillons), la production étant représentée comme une pluie en haut de l'escalier, et la dissipation par des trous dans les marches les plus basses (figure 2).

Si le nombre de Reynolds est infiniment grand, selon la seconde hypothèse de la théorie de Kolmogorov sur la turbulence isotrope [6.10], l'effet de  $\nu$  disparaîtra. La turbulence sera

déterminée par  $\varepsilon$  et  $k$ . L'énergie par unité de masse et par unité de nombre d'onde dans le sous-domaine inertiel, dit de Kolmogorov, est donnée par analyse dimensionnelle :

$$W(k) = A \varepsilon^{2/3} k^{-5/3}$$

où  $A$  est une constante numérique ( $A \approx 1,5$ ).

En divisant cette relation précédente par la quantité  $(\varepsilon v^5)^{1/4}$ , on obtient alors une équation sans dimension  $\phi(l_K k)$  dans ce domaine :

$$\phi(l_K k) = \frac{W(k)}{(\varepsilon v^5)^{1/4}} = A(l_K k)^{-5/3}$$

$\phi(l_K k)$  est une fonction universelle correspondant à la fonction spectrale tri-dimensionnelle de vitesse  $W(k)$ .

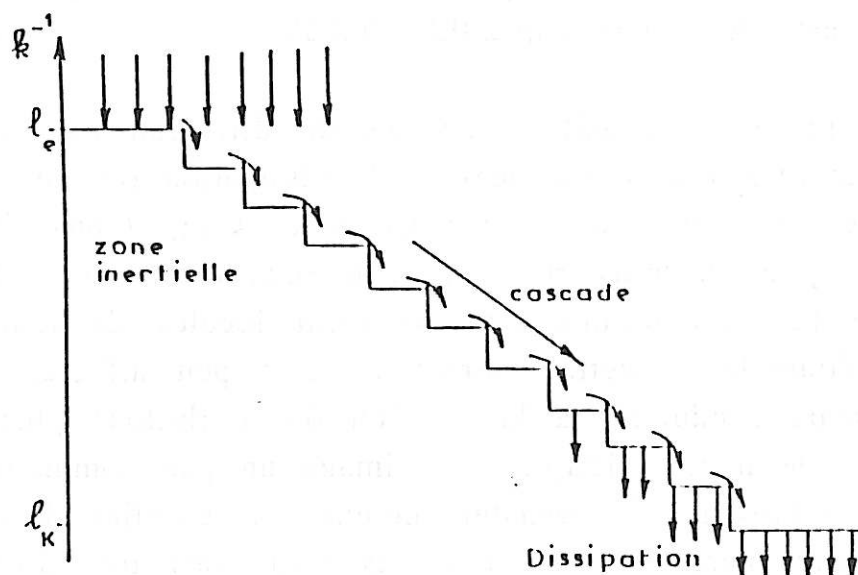


Figure 2 : Représentation du transfert d'énergie dans le sous-domaine inertiel.

*LISTE DE SYMBOLES*

-	valeur moyennée dans le temps
$Re$	partie reel
$\sim$	quantité complexe

*Minuscules latines*

$b$	largeur du canal (cm)
$c$	concentration (mole/cm <sup>3</sup> )
$f$	frequence (s <sup>-1</sup> )
$f_c$	fréquence de coupure des filtres (s <sup>-1</sup> )
$h$	hauteur du canal (cm)
$h(t)$	réponse impulsionnelle du système
$k$	nombre d'onde
$k_c$	nombre d'onde de coupure
$k_e$	nombre d'onde caractéristique des tourbillons porteurs d'énergie
$k_K$	nombre d'onde associé à la micro-échelle de Kolmogorov
$l_e$	échelle caractéristique des tourbillons porteurs d'énergie
$l_K$	micro-échelle de Kolmogorov.
$t$	temps (s)
$t_a$	temps d'acquisition du signal (s)
$v$	vitesse (cm.s <sup>-1</sup> )
$v_x, v_y, v_z$	composantes de la vitesse selon x, y et z (cm.s <sup>-1</sup> )
$x, z$ et $y$	coordonnées dans les direction longitudinale, transverse et normale (cm)

*Majuscules latines*

$C_{ab}$	fonction de corrélation entre les signaux a et b
$D$	coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_T$	coefficient de diffusion turbulent (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )

$F_{\max}$	fréquence maximale (s <sup>-1</sup> )
$\mathcal{H}(f)$	Fonction de transfert électrochimique (C)
I	courant (A)
$L^+$	longueur adimensionnelle ( $L^+ = L.V_0/\nu$ )
M	taille du bloc mémoire
Q	débit volumique (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
Re	nombre de Reynolds
T	temps de mesure du courant pour la corrélation (s)
TF	transformée de Fourier
U	vitesse débitante (cm.s <sup>-1</sup> )
$W_{i1i2}(m\Delta f)$	d.s.p. numériques estimées (A <sup>2</sup> /Hz)
W(K)	Fonction spectrale tri-dimensionnelle de vitesse
$W_{\alpha\alpha}$	densité spectrale de puissance des fluctuations du gradient de vitesse (s <sup>-1</sup> )
$W_{ii}$	densité spectrale de puissance des fluctuations du courant de diffusion (A <sup>2</sup> /Hz)

### *Symboles grecques*

$\alpha$	gradient de vitesse dans la direction x (s <sup>-1</sup> )
$\beta$	gradient de vitesse dans la direction z (s <sup>-1</sup> )
$\gamma$	gradient de vitesse dans la direction y (s <sup>-1</sup> )
$\delta_D$	épaisseur de la couche de diffusion (cm)
$\delta_\nu$	épaisseur de la sous-couche visqueuse (cm)
$\varepsilon$	taux d'énergie dissipé par unité de masse ( )
$\nu$	viscosité cinématique (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$\xi$	erreur d'estimation
$\tau$	intervalle de temps (s)
$\phi(l_{KK})$	fonction universelle tridimensionnelle
$\Delta f$	résolution en fréquence
$\Gamma_{\alpha\beta}$	fonction de cohérence entre $\alpha$ et $\beta$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [6.1] *Bird R. B., Stewart W.E. et Lightfoot E. N.* - "Transport Phenomena" - John Wiley and sons, Inc., New York (1960).
- [6.2] *Max J. et Coll.* - "Methodes et Techniques de Traitement du Signal, 3ème édition, tome 1, Masson (1981)
- [6.3] *Lamouche D.* - "Contacts ohmiques sur l'arséniure de gallium: utilisation de la méthode de dépôt autocatalytique" - Thèse de Docteur-Ingenieur, Ecole Centrale de Lyon (1984)
- [6.4] *Okinaka Y.* - "Electroless gold-deposition using boro-hydrate or dimethyl amine borane" - *Plating*, 57, p914, (1970)
- [6.5] *Okinaka Y.* - "An electrochemical study of electroless gold-deposition reaction" - *J. E. C. S.*, 120, 739 (1973)
- [6.6] *Okinaka Y., Sard R., Wolowodiuk C., Craft W.H. et Retajczyk T.F.* - "Some practical aspects of electroless gold plating" - *J. E. C. S.*, 121, 56 (1974)
- [6.7] *Mitchell J.E. et Hanratty T.J.* - "A study of turbulence at a wall using an electrochemical wall shear-stress meter" - *J Fluid Mech.*, 26, 199 (1966)
- [6.8] *Robin S.* - "Etude de la turbulence pariétale par la méthode électrochimique" - Thèse de l'Université Paris 6 (1987)
- [6.9] *Uberoi M.S. et Kovasznay L.S.G.* - "On mapping and measurement of random fields" - *Appl. Math.* , 10, 375 (1953)
- [6.10] *Hinze J.O.* - "Turbulence" - 2nd Edition, Mac Graw Hill

THE HISTORY OF THE UNITED STATES

The first part of the book deals with the early years of the Republic, from the signing of the Constitution to the end of the War of 1812.

The second part covers the period from 1812 to 1848, including the War of 1812, the Monroe Doctrine, and the expansion of the United States.

The third part discusses the years from 1848 to 1865, focusing on the Mexican-American War, the gold rush, and the Civil War.

The fourth part covers the Reconstruction era from 1865 to 1877, including the Reconstruction Acts and the Compromise of 1877.

The fifth part deals with the Gilded Age from 1877 to 1900, highlighting the rise of industrialization and the influence of big business.

The sixth part covers the Progressive Era from 1900 to 1918, including the Progressive Movement and the First World War.

The seventh part discusses the 1920s and the Roaring Twenties, featuring the Prohibition era and the economic boom.

The eighth part covers the Great Depression from 1929 to 1945, including the New Deal and the Second World War.

The ninth part deals with the Cold War era from 1945 to 1991, focusing on the rivalry between the United States and the Soviet Union.

The final part covers the late 20th and early 21st centuries, including the Vietnam War, the Watergate scandal, and the end of the Cold War.



## CONCLUSION

La méthode électrochimique constitue un moyen d'étude privilégié des processus de transport convectif près des parois. Son avantage spécifique est d'atteindre les gradients de vitesse pariétaux de façon locale et instantanée grâce à l'utilisation de microélectrodes. Cependant, plusieurs limitations à leur emploi en hydrodynamique m'ont conduit à développer, à différents niveaux, un effort méthodologique qui m'a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Modélisation du comportement dynamique des sondes électrochimiques par la détermination de leur réponse en fréquence. Le calcul a été mené pour des sondes de différentes géométries (rectangulaire, circulaire et bi-circulaire).

- Mesure directe des réponses en fréquence des sondes circulaires et rectangulaires à l'aide d'un nouveau dispositif expérimental constitué d'un cône à vitesse de rotation modulée et d'un plan immobile où se placent les électrodes. Les résultats obtenus sont les premières vérifications expérimentales convaincantes des réponses en fréquence des capteurs électrochimiques.

- Réalisation de microélectrodes parfaitement définies du point de vue géométrique et de faibles dimensions ( $\approx 300 \mu\text{m}$ ) grâce à une technique de photolithographie.

- Mise au point d'électrodes tri-segmentées qui, outre le module du gradient de vitesse, donnent aussi la direction du vecteur vitesse.

- Utilisation de la réduction de l'oxygène naturellement dissous dans l'eau comme réaction indicatrice : J'ai pu montrer que cette réaction permettait non seulement de mesurer les gradients de vitesse stationnaire, mais aussi d'effectuer une étude statistique des fluctuations de vitesse en écoulement turbulent dans une eau

faiblement minéralisée. Ce résultat ouvre pour la méthode électrochimique des perspectives d'utilisation plus larges (par exemple, mesures sur maquette en tunnel hydrodynamique).

J'ai proposé enfin une application à l'étude de la turbulence qui a bénéficié de certains des acquis établis dans la première partie du travail. Ainsi, à l'aide d'une sonde bi-circulaire, j'ai mesuré les densités spectrales de puissance des fluctuations de vitesse dans les directions longitudinale et transversale en un même point. Ces mesures ont révélé un domaine inertiel caractérisé par un régime de Kolmogorov et un domaine dissipatif à plus haute fréquence. Par ailleurs, cette électrode bi-circulaire m'a permis d'effectuer les corrélations doubles sur les composantes longitudinale et transversale de vitesse et de montrer l'absence de corrélation entre elles.