



HAL
open science

Transport de matière dans une suspension de particules soumises à un cisaillement pariétal.

Abdelkhalek Alexandre Ezzidi

► To cite this version:

Abdelkhalek Alexandre Ezzidi. Transport de matière dans une suspension de particules soumises à un cisaillement pariétal.. Chimie. Université Paris VII - Denis Diderot, 1990. Français. NNT : 1990PA077194 . tel-04232782

HAL Id: tel-04232782

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04232782v1>

Submitted on 9 Oct 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

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS VII

Spécialité : Physique des Liquides

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VII

par

Abdelkhalek Alexandre EZZIDI

Sujet de la thèse : "Transport de matière dans une suspension de
particules soumises à un cisaillement pariétal"

Soutenue le 10 septembre 1990 devant le jury composé de :

Messieurs	D. QUEMADA,	Président
	A. CAPRANI,	Rapporteur
	B. TRIBOLLET,	"
	C. DESLOUIS,	Examineur
	P. REUSS,	"

A mes parents .

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Propre n° 15 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie" dont Monsieur Michel FROMENT est le Directeur ; je le remercie de m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Claude DESLOUIS, Directeur de Recherche, qui m'a fait bénéficier de son expérience en acceptant de diriger cette thèse. Son soutien, ses conseils, ses suggestions ainsi que ses critiques éclairés ont constitué pour moi, tout au long de ce travail, une aide sûre et efficace.

Mes remerciements les plus vifs vont aussi à Monsieur Bernard TRIBOLLET, Chargé de Recherche, qui m'aidait beaucoup par ses précieux conseils et suggestions, et a accepté de faire un rapport sur mon travail et de participer au jury.

Je témoigne également toute ma reconnaissance à Monsieur Daniel QUEMADA, Professeur à l'Université PARIS VII, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Monsieur Paul REUSS, Professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, qui m'a initié à la Physique des Réacteurs Nucléaires, m'a apporté une grande aide et un soutien énorme, et a bien voulu accepter

d'être membre du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus grande reconnaissance.

Monsieur Adrien CAPRANI, Directeur de Recherche, a accepté d'être rapporteur de cette thèse et de participer au jury. Je lui témoigne également toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier aussi Messieurs VAESKEN, PERNIERE, MAURO, TOQUE, et Madame SAUVINET, pour leur aide matérielle et technique dans ce travail.

J'exprime aussi ma gratitude envers Madame GUILBERT qui, avec une grande patience et une compétence efficace, a assuré la frappe de cette thèse.

Enfin, mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du Laboratoire auprès de qui j'ai toujours trouvé un accueil sympathique et chaleureux.

S O M M A I R E

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE I</u> : <u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE II</u> : <u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	4
1 - ANALYSE THEORIQUE	5
2 - MODELES DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF (D_{eff})	8
3 - QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX	11
4 - ECOULEMENT ENTRE DEUX CYLINDRES COAXIAUX	14
5 - EQUATIONS DE NAVIER-STOKES	17
6 - CRITERE DE STABILITE DE L'ECOULEMENT DE COUETTE CYLINDRIQUE	18
<u>CHAPITRE III</u> : <u>METHODE DE MESURE DU D_{eff}</u>	23
1 - METHODE STATIONNAIRE	24
2 - METHODE TRANSITOIRE	27
2.1. Approximation plane	28
2.1.1. Approximation aux temps courts	33
2.1.2. Approximation aux temps longs	34
2.2. Solution exacte	39
<u>CHAPITRE IV</u> : <u>METHODE ELECTROCHIMIQUE - PRINCIPE</u>	48

<u>CHAPITRE V</u> :	<u>CONDITIONS EXPERIMENTALES</u>	57
1 -	SUSPENSIONS	58
1.1.	Sédimentation	59
1.2.	Agrégation	60
1.3.	Polydispersité	62
1.4.	Charge électrique	62
2 -	DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	68
2.1.	Cellule de Couette	68
2.2.	Montage électrochimique	69
3 -	SYSTEME ELECTROCHIMIQUE	72
4 -	PRINCIPE DE LA MESURE	76
5 -	SOLUTION ELECTROLYTIQUE	81
<u>CHAPITRE VI</u> :	<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	85
1 -	MESURE DE D PAR LA METHODE EHD	86
1.1.	Principe et dispositif de mesure	86
1.2.	Détermination de D	87
2 -	MESURE EN CELLULE DE COUETTE AVEC UNE MICROELECTRODE	92
2.1.	Dispositif de mesure	92
2.2.	Résultats et discussion	94
3 -	MESURE EN CELLULE DE COUETTE AVEC ELECTRODES CYLINDRIQUES	102
3.1.	Validation de la méthode	102
3.1.1.	Mesure de D en régime stationnaire	102
3.1.2.	Mesure de D avec la méthode transitoire	103

3.2. Influence de la vitesse de rotation en l'absence de suspension	108
3.2.1. Effet de température	108
3.2.2. Domaine de stabilité	111
3.3. Résultats des mesures en présence de suspension	113
3.3.1. Suspension de verre	113
3.3.2. Suspension d'alumine	120
3.3.3. Analyse des réponses transitoires	133
3.3.4. Discussion	138
<u>CHAPITRE VII</u> : CONCLUSION	143
ANNEXE	146

-:-:-:-:-

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La plupart des fluides utilisés dans des domaines aussi variés que le génie chimique, le génie biologique ou le génie atomique, ne peuvent pas être considérés comme des fluides homogènes ; en général ils sont multiphasiques et constitués de mélanges gaz-liquide ou solide-liquide.

La présence de particules solides ou de bulles produit une meilleure efficacité de mélange par la perturbation apportée au champ de vitesse local au voisinage de chaque particule et que l'on peut caractériser par un coefficient de diffusion effectif D_{eff} . On s'intéresse au cas de la diffusion rotatoire due à l'effet de la seule rotation des particules (effective dans la microcirculation, transport de protéines).

Singh (1968) a étudié cet effet au moyen d'un fluide contenant des billes sphériques de polystyrène animées d'un mouvement de translation en examinant l'augmentation du transfert de chaleur dans l'écoulement d'un fluide contenant cette suspension. Plusieurs autres expériences ont confirmé cet effet d'augmentation du taux de diffusion due à la présence de particules, notamment Keller (1971) qui a envisagé la possibilité d'utiliser cet effet pour augmenter l'efficacité d'un oxygénateur sanguin. C'est le premier qui a aussi envisagé l'influence de la seule rotation des particules. A ce dernier cas est attachée l'augmentation de transport convectif que l'on observe dans certains processus biologiques, notamment pour les protéines ou les plaquettes sous l'effet des déplacements des globules rouges, Tunitto et al (1972).

Depuis lors plusieurs modèles ont été proposés pour démontrer ce processus mais aucune confirmation quantitative n'a été apportée jusqu'à présent.

Dans ce travail à vocation expérimentale je propose une méthode d'étude expérimentale qui s'appuie sur une méthode électrochimique qui permet de mesurer le transport de matière à un interface solide-liquide et sera présentée dans le chapitre IV.

Dans le deuxième chapitre je présente différents modèles théoriques qui ont été proposés pour déterminer une expression du coefficient de diffusion effectif, en essayant de dégager les caractéristiques de chacun d'entre eux.

Dans le troisième chapitre nous proposons une géométrie d'étude permettant d'atteindre le coefficient de diffusion apparent soit à partir de la mesure du flux de masse en régime stationnaire, soit à partir de la constante de temps de diffusion en régime transitoire, et nous donnons les expressions théoriques correspondantes.

Je décrirai dans le chapitre V les conditions expérimentales dans lesquelles s'est déroulée cette étude. L'ensemble des résultats obtenus seront présentés et commentés dans le chapitre VI.

CHAPITRE II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - ANALYSE THEORIQUE

Depuis le modèle proposé par Keller et Leonard (1968) [1], les différentes théories adoptent la description donnée par le schéma de la figure 2.1 : une sphère unique est placée dans un écoulement de cisaillement simple du type "Couette plan". Des conditions limites sur la concentration d'un soluté sont imposées sur ces plans de sorte que le flux de matière vers chaque plan est obtenu à partir de l'équation de Fick (cf. Ch. III) :

$$J_0 = \frac{DC_0}{a} \quad (2.1)$$

où a est la distance entre plans. En effet, dans cette configuration, la symétrie du problème conduit à un flux purement diffusif en fluide monophasique, indépendant de la vitesse V_0 du plan supérieur mobile tant que l'écoulement reste laminaire. Le cisaillement entre plans induit une rotation de la sphère à une vitesse angulaire :

$$\omega = \frac{1}{2} \gamma \quad (2.2)$$

où γ est le gradient de vitesse.

Pour calculer l'augmentation du flux de matière due au transport convectif, il revient au même de considérer les plans immobiles puisque le flux J_0 est purement diffusif, et la sphère animée d'un mouvement de rotation sur elle-même à la vitesse angulaire ω .

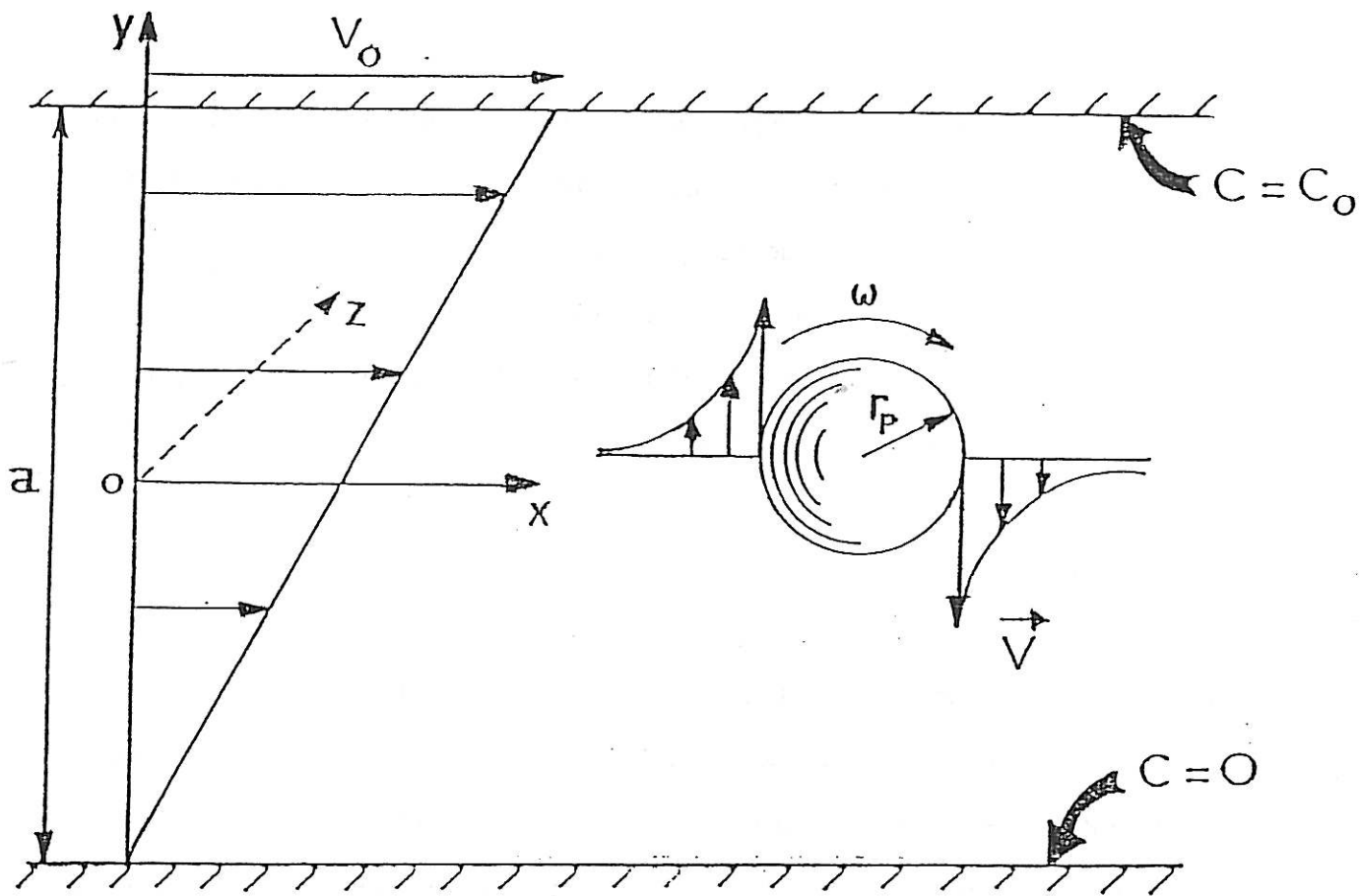


Figure 2.1

Dans son mouvement, la sphère entraîne une certaine quantité de fluide à la vitesse \vec{v} telle que (Rubinow et Keller, 1962) [18] :

$$\vec{v} = \omega \left(\frac{r_p}{r}\right)^3 \cdot (\vec{n}_z \wedge \vec{r}) \quad (2.3)$$

où \vec{n}_z est un vecteur unitaire dans la direction O_z , et r_p le rayon de la particule.

Avec le gradient de concentration (relation 2.1), le flux convectif à cisaillement élevé peut être estimé en établissant un parallèle avec le coefficient de diffusion turbulente qui résulte du mouvement de rotation des vortex entraînés par un écoulement moyen turbulent ; soient \tilde{c} et \tilde{v} les perturbations apportées à la concentration et à la vitesse respectivement par la rotation de la particule, le flux de matière par diffusion et par convection s'écrit :

$$\vec{J} = (c + \tilde{c}) \cdot (\vec{V} + \tilde{v}) + D \cdot \vec{\nabla} c \quad (2.4)$$

$$\bar{\vec{J}} = \langle c \cdot \tilde{v} \rangle + D \cdot \vec{\nabla} c \quad (2.5)$$

Posons $\langle c \cdot \tilde{v} \rangle = D_{\text{eff}} \cdot \vec{\nabla} c \quad (2.6)$

le flux moyen de matière perpendiculairement à l'écoulement devient :

$$\bar{J} = (D + D_{\text{eff}}) \frac{\partial c}{\partial y} \quad (2.7)$$

Le flux moyen \bar{J} peut aussi se mettre sous la forme :

$$\bar{J} = J_0 + J_{\text{eff}} \quad (2.8)$$

où J_{eff} est le flux de matière effectif et vaut :

$$J_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{eff}} \cdot C_0}{a} \quad (2.9)$$

2 - MODELES DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF

Keller et Kenneth (1971) [16] ont effectué un calcul simple à partir de l'équation de la diffusion convective dans la loi de Fick tenant compte de l'influence de la rotation d'une particule dans le fluide sur le transport de masse. Ils ont trouvé une expression du coefficient de diffusion effectif :

$$D_{\text{eff}} = \alpha \cdot Pe \quad (2.10)$$

où α est un coefficient numérique et Pe est le nombre de Peclet lié à la particule. Cette expression de D_{eff} est très approximative étant donné que le calcul est basé sur des hypothèses très simplificatrices (longueur de mélange de Prandlt).

Hyman (1975) [15] s'est appuyé sur le même modèle utilisé par Keller et Léonard en vue d'expliquer les différents effets d'augmentation du transport des éléments figurés (plaquettes) ou des grosses molécules (protéines) en sang complet par suite de la rotation des globules rouges

en petite circulation. Il a proposé l'expression du coefficient de diffusion apparent $D_a = D + D_{eff}$, suivante :

$$D_a = D \left[1 + f^2 \left(\frac{r_p^2 \omega}{192 D} \right)^2 \cdot \phi^{2/3} \cdot (1 - \phi^{2/3})^2 \right] \quad (2.11)$$

f étant une constante sans dimension ($f \approx 1$) et ϕ la fraction volumique de la suspension. En posant :

$$Pe = \frac{r_p^2 \cdot \omega}{D} \quad (2.12)$$

Le nombre de Peclet, le flux de matière total peut s'écrire :

$$J = J_0 \left(1 + \frac{\phi^{2/3} (1 - \phi^{2/3})^2}{192^2} \cdot Pe^2 \right) \quad (2.13)$$

Quemada et al (1974) [4] ont calculé une expression du flux de matière induit par la rotation d'une particule dans un écoulement possédant un cisaillement du champ de vitesse et en s'appuyant sur des considérations dimensionnelles. Partant d'une configuration où les isoconcentrations sont des plans parallèles, ils ont considéré dans un premier temps une déformation de ces plans par un effet purement convectif puis estimé le temps au bout duquel les effets de diffusion et de convection sont du même ordre. Ils ont trouvé :

$$J = J_0 \left(1 + \frac{Pe^{1/2}}{2\pi} + \frac{Pe}{4\pi} \right) \quad (2.14)$$

Ils ont calculé une autre expression de D_{eff} en tenant compte de la présence de parois et d'autres particules. Ils ont considéré que l'écoulement secondaire induit autour de la particule n'est pas illimité mais a une dimension finie, ils ont obtenu l'expression :

$$D_{\text{eff}} = D^{1/3} \cdot \left(\frac{g}{2\pi}\right)^{1/3} \cdot r_p^{4/3} \cdot \omega^{2/3} \cdot \frac{\phi^{2/3}}{(1 - \phi^3)^{2/3}} \quad (2.15)$$

Antonini et al (1978) [27] ont obtenu l'expression du flux suivante :

$$J = J_0 \left[1 + \left(\frac{18b^2}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\phi}{1 - \phi^3}\right)^{2/3} \cdot Pe^{2/3} \right] \quad (2.16)$$

avec $b < 1/2$.

A partir de tous ces modèles, on peut remarquer que le flux de matière en présence d'une suspension de particules peut s'écrire sous la forme générale :

$$J = J_0 [1 + f(Pe)] \quad (2.17)$$

où $f(Pe)$ est une fonction du nombre de Peclet.

3 - QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Deslouis et al (1984) [5], à l'aide d'une électrode à disque tournant, ont étudié l'influence de particules sur le transport de masse dans un écoulement laminaire modulé sinusoïdalement ou stationnaire. En présence de particules, le courant limite de diffusion stationnaire (proportionnel au flux de matière) ne suit plus la loi de Levich [28] ($I \propto \Omega^{1/2}$), sa variation en fonction de la vitesse de rotation du disque Ω , peut être représentée en coordonnées logarithmiques par deux demi-droites. La première demi-droite obtenue à faibles Ω a une pente $P_1 < 0,5$, tandis que celle correspondant à Ω élevé a une pente $P_2 > 0,5$ déterminant ainsi une vitesse angulaire critique du disque tournant correspondant à une transition entre deux régimes différents avec une dépendance des pentes P_1 et P_2 suivant la valeur des différents paramètres mis en jeu (taille des particules, concentration et viscosité).

En écoulement modulé, ils ont mis en évidence un phénomène de blocage de surface par l'adsorption de particules sur la surface de l'électrode.

L'un des problèmes avec le disque tournant est la distribution radiale de la vitesse de cisaillement. Il s'ensuit une dépendance du coefficient de diffusion apparent avec r qui s'écrit [5] :

$$D_a = D.(1 + Ar^{2/3}) \quad (2.18)$$

où A est une constante.

Caprani et al (1988) [29] ont étudié expérimentalement l'influence de l'électrode, du milieu suspendant et du type de la suspension, le transfert de masse dans un écoulement laminaire sur une électrode à disque tournant dans une suspension de particules. Ils ont trouvé que pour une vitesse de rotation Ω du disque et une concentration donnée des suspensions, il existe une valeur de la dimension de la particule conduisant à un maximum d'accroissement du transfert de masse, de même un seuil de concentration des particules de environ 7 à 10 % a été signalé comme nécessaire. Contrairement au milieu monophasique pour lequel une ligne droite est observée en $(\log I - \log \Omega)$, les particules en suspension apportent une augmentation à 4, 3 ou 2 sections linéaires dont les pentes et les vitesses de transitions dépendent des différents paramètres étudiés. Ils ont observé une loi de variation du courant limite de diffusion avec Ω à une puissance située entre 0,5 et 1 pour des concentrations inférieures ou égales à 40 %. Et pour un régime stationnaire une loi de type $(\alpha + \beta \Omega^{0,5})^{-1}$ a été observée, α et β étant des constantes. D'autre part, lorsque les particules ont des dimensions égales à l'épaisseur de la couche limite de diffusion il y a une forte diminution du courant.

Tobias et al (1988) [21] ont également étudié expérimentalement l'effet des suspensions sur le transport de masse sur une électrode à disque tournant et ont trouvé que la viscosité effective μ^* est indépendante du cisaillement. La solution avec suspensions se comporte comme un fluide Newtonien au moins pour des concentrations de suspensions inférieures ou égales à 40 %. Ils ont constaté que les valeurs mesurées de μ^* étaient plus élevées que celles calculées à partir de la relation empirique de Thomas [32].

Ils ont trouvé que le transport de matière augmente avec le rayon du disque tournant, la vitesse de rotation et le diamètre des particules, mais à faibles vitesses de rotation il y a eu réduction du courant limite car la microcorrection ne pouvait pas compenser l'effet de blocage de la couche de diffusion par les particules. Ils ont obtenu une relation entre D_{eff} et D :

$$\text{Log} \left(\frac{D_{\text{eff}}}{KD} \right) = \text{Log} \alpha + m \text{Log} Pe \quad (2.19)$$

avec : $\alpha = 1,59 \phi$

$$m = e^{-5,86 \phi}$$

$$K = 1 - \frac{3}{2} \phi + \frac{1}{2} \phi^2$$

A partir de ces résultats expérimentaux avec une électrode à disque tournant on remarque que celle-ci présente trois inconvénients majeurs : une épaisseur de couche de diffusion très faible, un gradient de vitesse non uniforme et une composante normale de la vitesse non nulle.

L'écoulement idéal pour ce type d'étude serait le Couette plan, celui-ci étant très difficile à réaliser, on peut s'en approcher en considérant un écoulement de Couette cylindrique avec un très petit entrefer.

4 - ECOULEMENT ENTRE DEUX CYLINDRES COAXIAUX

Soit un écoulement permanent établi entre deux cylindres coaxiaux infinis ; l'intérieur de rayon R_1 animé d'une vitesse angulaire Ω_1 et l'extérieur de rayon R_2 et de vitesse angulaire Ω_2 . L'entrefer $a = R_2 - R_1$ est supposé très petit par rapport à R_1 et R_2 . Dans un référentiel de coordonnées cylindriques r, θ, z , on a :

$$\text{grad } \vec{U} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial V_\theta}{\partial r} & 0 \\ -\frac{V_\theta}{r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

où U est le champ de vitesse dont les composantes dans notre cas sont telles que :

$$V_z = 0, \quad V_\theta = V_\theta(r), \quad V_r = 0$$

Cet écoulement n'est pas viscosimétrique [31] puisque $\text{trace}(\text{grad } \vec{U}) = 0$ mais $(\text{grad } \vec{U})^2 \neq 0$. Cependant, dans un référentiel placé au point M_0 qui tourne avec une vitesse angulaire Ω_0 à une distance r_0 de l'axe, la vitesse d'un point quelconque sera :

$$V'_\theta = V_\theta - \Omega_0 r \quad (2.21)$$

avec :

$$\Omega_0 = \frac{V_{\theta_0}}{r_0} \quad (2.22)$$

On aura donc en $r = r_0$, $V'_{\theta_0} = 0$ et,

$$\dot{\gamma} = \left[\frac{dV'_{\theta}}{dr} \right]_{r_0} = \left[\frac{dV_{\theta}}{dr} - \frac{V_{\theta}}{r} \right]_{r_0} \quad (2.23)$$

et,

$$\vec{\text{grad}} U' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

ce qui satisfait les conditions d'un écoulement viscosimétrique.

De l'équation de continuité pour un fluide incompressible et des conditions aux limites sur R_1 et R_2 , on tire que $V_r = 0$. On a alors les expressions suivantes pour les composantes de l'équation de Cauchy :

$$-\rho \frac{V_{\theta}^2}{r} + \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial(r \tau_{rr})}{\partial r} + \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial(r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} = 0 \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (2.27)$$

puisque les dérivées suivant θ sont nulles, de sorte que l'équation (2.26) donne :

$$\tau_{r\theta} = \frac{C}{r^2} \quad (2.28)$$

mais puisque $a \ll R_1$:

$$[\tau_{r\theta}]_{r=R_1} = [\tau_{r\theta}]_{r=R_2} \quad (2.29)$$

et le profil de vitesses sera donc linéaire dans l'entrefer quelle que soit la loi rhéologique du fluide. Si la dimension de l'entrefer n'est pas très petite devant R_1 , la condition ci-dessus n'est pas remplie et le profil de vitesses dépendra de la nature rhéologique du fluide. Le taux de cisaillement est, dans l'hypothèse $a \ll R_1$:

$$\dot{\gamma} = \frac{|\Omega_1 - \Omega_2| R_1}{a} \quad (2.30)$$

et la contrainte de cisaillement, $\tau = [\tau_{r\theta}]_{R_1}$,

$$\tau = \frac{M}{2\pi R_1^2 h} \quad (2.31)$$

où M est le couple mesuré pour une hauteur h des cylindres. La viscosité apparente est alors donnée tout simplement par :

$$\mu_{ap} = \frac{M}{2\pi R_1^3 h} \cdot \frac{a}{|\Omega_1 - \Omega_2|} \quad (2.32)$$

5 - EQUATIONS DE NAVIER-STOKES

L'équation de l'impulsion s'écrit dans le cas considéré :

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho U \cdot \nabla * U + \nabla \cdot p - \mu \Delta U = 0 \quad (2.33)$$

$\nabla * U$ est donné par la relation (2.20), et :

$$\Delta \cdot U = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\partial^2 V_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial r} - \frac{V_\theta}{r^2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

La pression n'est fonction que du rayon :

$$p = p(r), \quad \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$$

d'où :

$$\nabla \cdot p = \begin{pmatrix} \frac{\partial p}{\partial r} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

En régime stationnaire l'équation (2.33) donne les deux équations radiale et angulaire suivantes :

$$-\rho \frac{V_\theta^2}{r} + \frac{dp}{dr} = 0 \quad (2.37)$$

$$-\mu \frac{d^2 V_\theta}{dr^2} - \frac{\mu}{r} \frac{dV_\theta}{dr} + \frac{\mu V_\theta}{r^2} = 0 \quad (2.38)$$

La résolution de l'équation (2.38) donne la solution générale :

$$V_{\theta}(r) = A r + \frac{B}{r^2} \quad (2.39)$$

où A et B sont des constantes à déterminer à partir des conditions aux limites :

$$A = \frac{\Omega_2 R_2^2 - \Omega_1 R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (2.40)$$
$$B = \frac{(\Omega_1 - \Omega_2) R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

Le couple pour une hauteur unité est donc :

$$M = - 4\pi \mu . B \quad (2.41)$$

μ est la viscosité du fluide.

6 - CRITERE DE STABILITE DE L'ECOULEMENT DE COUETTE CYLINDRIQUE

Le cisaillement du fluide dans l'entrefer est obtenu par la rotation soit du cylindre intérieur, soit du cylindre extérieur. Ce choix est extrêmement important puisque dans le dernier cas l'écoulement est inconditionnellement stable jusqu'à l'apparition de la turbulence. Dans le premier cas il se produit, avant la transition laminaire-turbulent, des instabilités connues sous le nom de tourbillons de Taylor. Ces instabilités rendent non valable l'hypothèse de nullité des composantes de la vitesse suivant r et z. Par

ailleurs, elles entraînent une augmentation du couple qui se traduirait, si la formule (2.41) était appliquée sans précaution, par une augmentation de la viscosité apparente.

Le critère de stabilité de l'écoulement entre les deux cylindres coaxiaux est donné, pour un fluide Newtonien, par :

$$T_a = \frac{\rho \Omega_1 a R_1}{\mu} \sqrt{\frac{a}{R_1}} = Re \sqrt{\frac{a}{R_1}} < 40 \quad (2.42)$$

où T_a est le nombre de Taylor [7] et Re le nombre de Reynolds.

Si le cylindre extérieur est le seul à tourner, le critère de transition laminaire-turbulent dépend de la valeur de a/R_1 . Dans la limite de très faible courbure ($a/R_1 \approx 0$ ($\sim 10^{-3}$)) on se ramène au cas de l'écoulement entre deux plaques parallèles et la valeur critique du nombre de Reynolds est :

$$Re_c = 2000$$

B I B L I O G R A P H I E

- [1] KELLER K.H. and LEONARD E.F. (1968). AIChE 12th Advanced Seminar.
- [2] ANTONINI G., GUIFFANT G. et QUEMADA D. (1974). J. Chimie Physique, 71, n° 1.
- [3] ANTONINI G., GUIFFANT G., ODDOU C. et QUEMADA D. (1973). J. Chimie Physique, 2, 255.
- [4] ANTONINI G., GUIFFANT G. et QUEMADA D. (1974). J. Chimie Physique, 71, n° 7,8.
- [5] CAPRANI A., AMBARI A., DESLOUIS C., TRIBOLLET B., de FICQUELMONT-LOIZOS M.M., NAKACHE M. (1984). Proc. IX Intl. Congress on Rheology, Mexico.
- [6] COGNET G. (1969). Thèse, Nancy.
- [7] TAYLOR G.I. (1935). Proc. Roy. Soc. A151, p. 494.
- [8] SCHLICHTING, Boundary-Layer Theory, Mac Graw-Hill.
- [9] KUTATELADZE S.S., NAKORYAKOV V.E. and ISKAKOV M.S. (1982). J. Fluid Mech., 125, 453-462.
- [10] VERMA A.K., RAO D.P. (1988). AIChE J., 34, n° 7 July.
- [11] KAWASE Y. and ULBRECHT J.J. (1988). Electrochimica Acta, 33, n° 2, 199-203.
- [12] CAPRANI A. (1979). J. Electroanal. Chem., 104, 6, 413.
- [13] SONNEVELD P.J., VISSCHER W., BARENDRECHT E. (1990). J. of Applied Electrochemistry, 20, 563-574.
- [14] GABE D.R., ROBINSON D.J. (1972). Electrochimica Acta, Vol. 17, 1121-1127 and 1129-1137.

- [15] HYMAN W.A. (1975). Trans. of ASME, 56.
- [16] KELLER K.H. (1971). Federation Proceedings, 30, 1591-1599.
- [17] COLLINGHAM R.E. (1968). Ph.D Thesis, University of Minnesota.
- [18] RUBINOW S.J. and KELLER J.B. (1962). J. of Fluid Mechanics, 11, 447-459.
- [19] SINGH A. (1968). Ph.D Thesis, Minneapolis : University of Minnesota.
- [20] BRADY J.F. and BOSSIS G. (1985). J. Fluid Mech., 155, 105-129.
- [21] ANDERSEN P.K., MULLER R.H. and TOBIAS C.W. (1988). J. Electrochemical Soc., 136, n° 2, 390-399.
- [22] NADIM A., COX R.G. and BRENNER H. (1986). J. Fluid Mech., 164, 185-215.
- [23] NIEN-HWA LINDA WANG and KELLER K.H. (1985). J. Colloid and Interface Science, 103, n° 1, January.
- [24] SWATHIRAJAN S. and MIKHAIL Y.M. (1989). J. Electrochem. Soc., 136, n° 2, 374-378.
- [25] STOLTZ J.F. and DROUIN P. (1979). Proceedings of the 1st E. Conf. on Chemical Hemorheology, Nancy, Oct.
- [26] CAPRANI A., DESLOUIS C., EPELBOIN I. and TRIBOLLET B. (1975). Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 2, 351-357.
- [27] ANTONINI G., GUIFFANT G., QUEMADA D. and DOSNE A.M. (1978). Biorheology, 15, 111.
- [28] LEVICH V.G. (1962). "Physicochemical Hydrodynamic", Prentice Hall, N.Y.
- [29] CAPRANI A., TAMISSIER L. and FICQUELMONT-LOIZOS M.M. (1988). J. Electrochem. Soc., 135, n° 3, 626-634.

CHAPITRE III

METHODE DE MESURE DU
COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF

1 - METHODE STATIONNAIRE

Considérons un fluide newtonien dans un milieu contenant un soluté et compris entre deux longs cylindres coaxiaux dont R_1 et R_2 sont respectivement les rayons des cylindres intérieur et extérieur. Ce dernier est fixe et le cylindre intérieur tourne à une vitesse angulaire Ω (rd/s) créant un écoulement laminaire. Par suite de la symétrie cylindrique, la concentration c du soluté n'est donc fonction que du rayon r et du temps t :

$$c = c(r,t) \quad (3.1)$$

Le transport du soluté dans le liquide en mouvement est régi par trois mécanismes :

- La diffusion moléculaire sous l'influence d'un gradient de concentration.
- La convection due à l'écoulement du fluide.
- La migration qui ne concerne que les espèces chargées.

Le flux de matière par diffusion dans l'approximation d'une solution infiniment diluée est donné par la loi de Fick :

$$\vec{J}_D = - D \cdot \vec{\nabla} c \quad (3.2)$$

D est le coefficient de diffusion moléculaire, nous supposons qu'il est constant.

Le flux convectif créé par le mouvement du liquide est donné par l'équation :

$$\vec{J}_c = c \cdot \vec{V} \quad (3.3)$$

\vec{V} est le champ de vitesse ; en raison de la symétrie cylindrique nous avons :
 $V = V_\theta$.

Le flux de masse total s'écrit :

$$\vec{J} = c \cdot \vec{V} - D \cdot \vec{\nabla} c \quad (3.4)$$

On en déduit l'équation de la diffusion convective (conservation de la masse) dans le cas d'un fluide homogène et incompressible :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = D \cdot \Delta c - \vec{V} \cdot \vec{\nabla} c \quad (3.5)$$

D'après la condition (3.1), nous avons :

$$\vec{V} \cdot \vec{\nabla} c = 0 \quad (3.6)$$

et l'équation (3.5) se réduit à une simple équation de diffusion en géométrie cylindrique :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial r}) \quad (3.7)$$

qui devient dans l'état stationnaire :

$$\frac{d}{dr} (r \cdot \frac{dc}{dr}) = 0 \quad (3.8)$$

Cette dernière équation admet pour solution générale :

$$c(r) = A + b \cdot \ln r \quad (3.9)$$

où A et B sont des constantes d'intégration et peuvent être déterminées à partir des conditions aux limites. Si les surfaces $r = R_1$ et $r = R_2$ sont maintenues à des concentrations constantes respectivement c_1 et c_2 , alors la solution générale (3.9) devient :

$$c(r) = \frac{c_1 \cdot \ln(R_2/r) + c_2 \cdot \ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)} \quad (3.10)$$

Le flux de matière sur la surface $r = R_1$ est donné par :

$$J = -D \left(\frac{dc}{dr} \right)_{r=R_1} \quad (3.11)$$

En dérivant par rapport à r l'expression (3.10) on trouve en $r = R_1$:

$$J = \frac{-D \cdot (c_2 - c_1)}{R_1 \cdot \ln(R_2/R_1)} \quad (3.12)$$

$$\frac{R_2}{R_1} = 1 + \frac{R_2 - R_1}{R_1} \quad (3.13)$$

Posons : $a = R_2 - R_1$

Si $R_1 \cong R_2$, l'expression (3.12) du flux peut être correctement approchée par :

$$J = - \frac{D \cdot (c_2 - c_1)}{a} \quad (3.14)$$

On retrouve l'expression du flux dans le cas d'un écoulement de Couette plan.

Le flux J est indépendant de la vitesse angulaire Ω en écoulement laminaire et n'est déterminé que par le transport de matière par diffusion moléculaire en fluide monophasique.

D'après l'analyse théorique du chapitre II, l'écoulement moyen en présence de suspensions ne contient que la composante suivant θ . En revanche, l'écoulement local au voisinage de chaque particule comporte un terme radial qui donne lieu à un coefficient de diffusion effectif D_{eff} , fonction du nombre de Peclet. Dans une analyse macroscopique on admettra que la relation (3.14) est encore valable en milieu diphasique en remplaçant D par $D + D_{\text{eff}}$. Le flux est alors fonction de Ω et peut se mettre également sous la forme d'une fonction du nombre de Peclet :

$$J = f(\text{Pe}) \quad (3.15)$$

2 - METHODE TRANSITOIRE

Cette méthode consiste à imposer un échelon de concentration à l'instant $t = 0$ sur les cylindres et à suivre l'évolution en fonction du temps du flux J traversant l'une des interfaces. On en déduit la constante de temps de diffusion en régime transitoire, d'où l'on déterminera le coefficient de diffusion effectif.

Nous allons présenter maintenant le calcul du flux transitoire en résolvant l'équation de la diffusion dépendant du temps en nous plaçant dans la géométrie du système considéré des deux cylindres coaxiaux (Cellule de Couette) et avec les mêmes conditions aux limites spatiales que dans le cas de la méthode stationnaire.

Calcul de la réponse du flux de matière

Soit c_0 la concentration initiale du soluté dans le liquide :

$$t < 0, \quad c = c_0 \quad \text{pour } R_1 \leq r \leq R_2$$

2.1. APPROXIMATION PLANE

Suivant l'approximation faite dans la partie stationnaire, nous considérons les deux cylindres coaxiaux de rayons très voisins dans le but de faire l'approximation d'un cisaillement simple. L'espace annulaire étant donc très petit par rapport aux rayons, on peut supposer que les parois des cylindres forment deux plans parallèles perpendiculaires à un axe Ox (figure 3.1).

En faisant cette approximation, nous allons résoudre l'équation de la diffusion (3.7) dépendant du temps qui en géométrie plane devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.16)$$

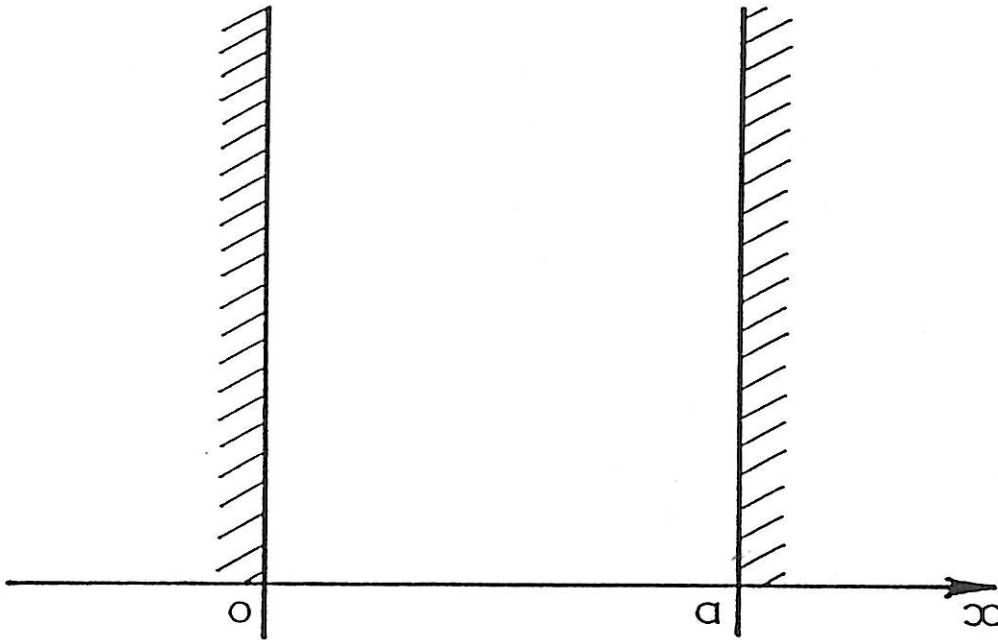


Figure 3.1

Avec $x = r - R_1$ et $a = R_2 - R_1$, faisons le changement de variables suivant :

$$T = \frac{D}{a^2} \cdot t, \quad X = \frac{x}{a} \quad (3.17)$$

Nous obtenons l'équation simplifiée :

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} \quad (3.18)$$

où T et X sont des variables sans dimension.

Pour résoudre l'équation (3.18), on peut utiliser les fonctions propres de l'opérateur Laplacien. Ce sont les solutions du problème à valeurs propres dans le milieu entre R_1 et R_2 ($0 < X < 1$) [8,16] :

$$\Delta f(X) + \mu f(X) = 0 \quad (3.19)$$

La résolution de cette dernière équation en tenant compte des conditions aux limites considérées et qui se traduisent par l'annulation de la fonction f aux surfaces $X = 0$ et $X = 1$, donne des solutions discrètes sous forme d'une suite de fonctions $f_n(X)$ associées aux valeurs propres μ_n , $n \in \mathbb{N}$; les nombres μ_n correspondants sont réels et positifs. La valeur μ_0 correspond au mode fondamental $f_0(X)$ qui est une fonction partout positive.

Les fonctions propres f_n forment une base orthonormée complète, donc on peut développer en série de $f_n(X)$ les fonctions auxquelles on s'intéresse et, en particulier, la concentration $c(X,T)$ et la concentration initiale c_0 . Compte tenu des conditions aux limites imposées, les fonctions propres trouvées sont :

$$f_n(X) = \sin(n\pi X) \quad (3.20)$$

et

$$\mu_n = n^2 \cdot \pi^2 \quad (3.21)$$

Considérons d'abord le cas de la concentration c_0 représenté par les conditions aux limites initiales :

$$\begin{aligned} t < 0, \quad c(X) &= c_0 \quad \text{pour } 0 \leq X \leq 1 \\ t \geq 0, \quad c(0) &= c(1) = 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

Développons c et c_0 sur les fonctions f_n :

$$c_0 = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0) \cdot \sin(n\pi X) \quad (3.23)$$

$$c(X,T) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(T) \cdot \sin(n\pi X) \quad (3.24)$$

En remplaçant $c(X,T)$ par son développement dans l'équation (3.18) et en résolvant celle-ci, on trouve :

$$c_n(T) = c_n(0) \cdot \exp(-n^2\pi^2 T) \quad (3.25)$$

Les coefficients $c_n(0)$ sont obtenus en intégrant l'expression :

$$c_n(0) = \frac{\int_0^1 c_0 \cdot \sin(n\pi X) \cdot dX}{\int_0^1 \sin^2(n\pi X) \cdot dX} \quad (3.26)$$

ce qui donne :

$$c_n(0) = \frac{4c_0}{\pi} \cdot \frac{1}{2m+1}, \quad m \text{ entier} \quad (3.27)$$

d'où la solution de l'équation (3.16) dans le cas de la concentration c_0 , en revenant aux variables initiales x et t :

$$c(x,t) = \frac{4c_0}{\pi} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \cdot \sin\left[\frac{(2m+1)\pi x}{a}\right] \cdot \exp\left[-D \frac{(2m+1)^2 \pi^2 t}{a^2}\right] \quad (3.28)$$

Considérons maintenant le cas représenté par les conditions aux limites suivantes où on maintient les concentrations c_1 et c_2 aux surfaces :

$$t \geq 0, \quad c(0) = c_1 \quad \text{et} \quad c(1) = c_2 \quad (3.29)$$

$$t < 0, \quad c(X) = 0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq X \leq 1$$

En tenant compte de ces nouvelles conditions aux limites, nous trouvons les nouveaux coefficients $c_n(0)$ à partir de l'équation (3.26) :

$$c_n(0) = \frac{2}{n\pi} (c_2 \cdot \cos(n\pi X) - c_1) \quad (3.30)$$

d'où la solution dans ce cas :

$$c(x,t) = \frac{2}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (c_2 \cdot \cos n\pi - c_1) \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cdot \exp\left(-D \frac{n^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \quad (3.31)$$

La solution de l'équation (3.7) dans l'approximation plane s'obtient en additionnant la solution de l'état stationnaire (3.10) et les solutions instationnaires (3.28) et (3.31) des deux cas précédents, ce qui donne en remplaçant (3.10) par la solution plane :

$$\begin{aligned} c(x,t) &= (c_2 - c_1) \frac{x}{a} + c_1 \\ &+ \frac{2}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (c_2 \cdot \cos n\pi - c_1) \cdot \sin \frac{n\pi x}{a} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{a^2} \cdot Dt\right) \quad (3.32) \\ &+ \frac{4c_0}{\pi} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \cdot \sin \frac{(2m+1)\pi x}{a} \cdot \exp\left(-\frac{(2m+1)^2 \pi^2}{a^2} \cdot Dt\right) \end{aligned}$$

On retrouve la solution donnée par Carslaw et Jaeger [9] à partir d'une méthode de séparation de variables.

Le flux de matière J qui traverse l'interface $r = R_1$, peut être calculé en utilisant l'équation (3.11), ce qui conduit à l'expression :

$$J = -D \left[\frac{c_2 - c_1}{R_1 \cdot \ln(R_2/R_1)} + \frac{2}{a} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} (c_2 \cos n\pi - c_1) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{a^2} Dt\right) + 2c_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{a^2} Dt\right) \right\} \right] \quad (3.33)$$

En pratique nous allons étudier la réponse du courant I en fonction du temps à la perturbation résultant d'un saut de potentiel dans des conditions qui imposent $c_2 = 2c_0$ et $c_1 = 0$, et le flux J sera déterminé par le biais de la mesure du courant électrique I qui est proportionnel à J (cf. Ch. IV). Dans ce cas l'expression du courant théorique peut se mettre sous la forme suivante en faisant l'approximation (3.14) :

$$I = I_{\infty} \cdot \left[1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{4n^2 \pi^2}{a^2} Dt\right) \right] \quad (3.34)$$

où I_{∞} représente le courant stationnaire.

2.1.1. Approximation aux temps courts :

Posons dans l'expression (3.34) :

$$\tau = \frac{a^2}{4\pi^2 D}$$

et faisons le changement de variable :

$$\frac{n^2}{\tau} = u$$

pour $t \ll \tau$, la série peut être remplacée par l'intégrale continue :

$$\frac{\sqrt{\tau}}{2} \cdot \int_0^{\infty} \exp(-u.t) \cdot \frac{du}{\sqrt{u}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau\pi}{t}}$$

et le courant peut être approché par :

$$I(t) \cong 2 \frac{I_{\infty}}{2} \cdot \sqrt{\frac{\tau\pi}{t}} \quad (3.35)$$

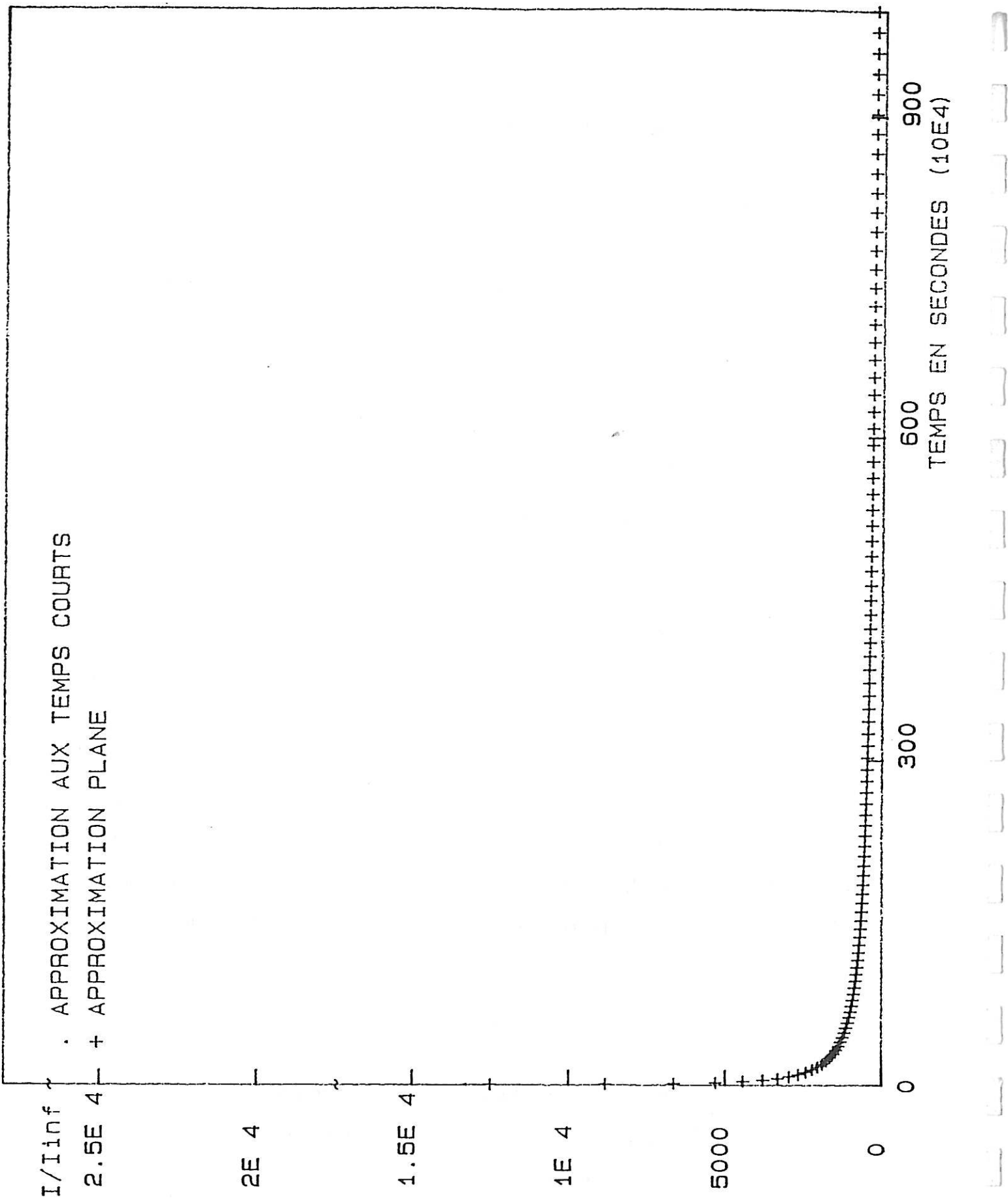
ce qui donne en remplaçant τ par son expression :

$$I(t) = \frac{I_{\infty}}{2} \cdot \sqrt{\frac{a^2}{\pi D t}} \quad (3.36)$$

Cette approximation aux temps courts s'identifie au problème de Cottrel (cas d'un plan placé dans un volume infini) [17]. Sur la figure 3.2, nous avons tracé $I(t)/I_{\infty}$ à partir des expressions (3.34) et (3.36) dans l'approximation aux temps courts; les deux courbes sont pratiquement confondues.

2.1.2. Approximation aux temps longs :

Si on fait une approximation d'ordre zéro en prenant un temps infini, la série devient négligeable devant le terme constant, et nous retrouvons le courant stationnaire I_{∞} .



I/Iinf
2.5E 4
2E 4
1.5E 4
1E 4
5000
0

900
600
300
0
TEMPS EN SECONDES (10E4)

Figure 3.2

Dans une approximation de premier ordre où seul le premier terme de la série est prépondérant pour un temps suffisamment long, nous retrouvons l'expression suivante pour le courant :

$$I = I_{\infty} [1 + 2 \cdot \exp(-\frac{4\pi^2}{a^2} Dt)] \quad (3.37)$$

ou encore :

$$\frac{I}{I_{\infty}} = 1 + 2 \cdot \exp(-\frac{4\pi^2}{a^2} Dt) \quad (3.38)$$

Les deux courbes (figures 3.3 et 3.4) représentent respectivement la variation du courant I/I_{∞} en fonction du temps à partir de l'expression (3.34) et la variation de $\text{Log}(\frac{I}{I_{\infty}} - 1)$ en fonction du temps. Pour cette dernière nous obtenons une droite à partir d'une certaine valeur du temps, ce qui détermine le domaine de validité de l'approximation de premier ordre (3.37) et permet d'obtenir la constante de temps de diffusion.

En utilisant la pente de la droite :

$$p = -\frac{4\pi^2}{a^2} D \quad (3.39)$$

nous obtenons une détermination indépendante du coefficient de diffusion (autre que par I_{∞}) en utilisant la relation :

$$D = -0,025 \cdot p \cdot a^2 \quad (3.40)$$

avec $0,025 = 4\pi^2$.

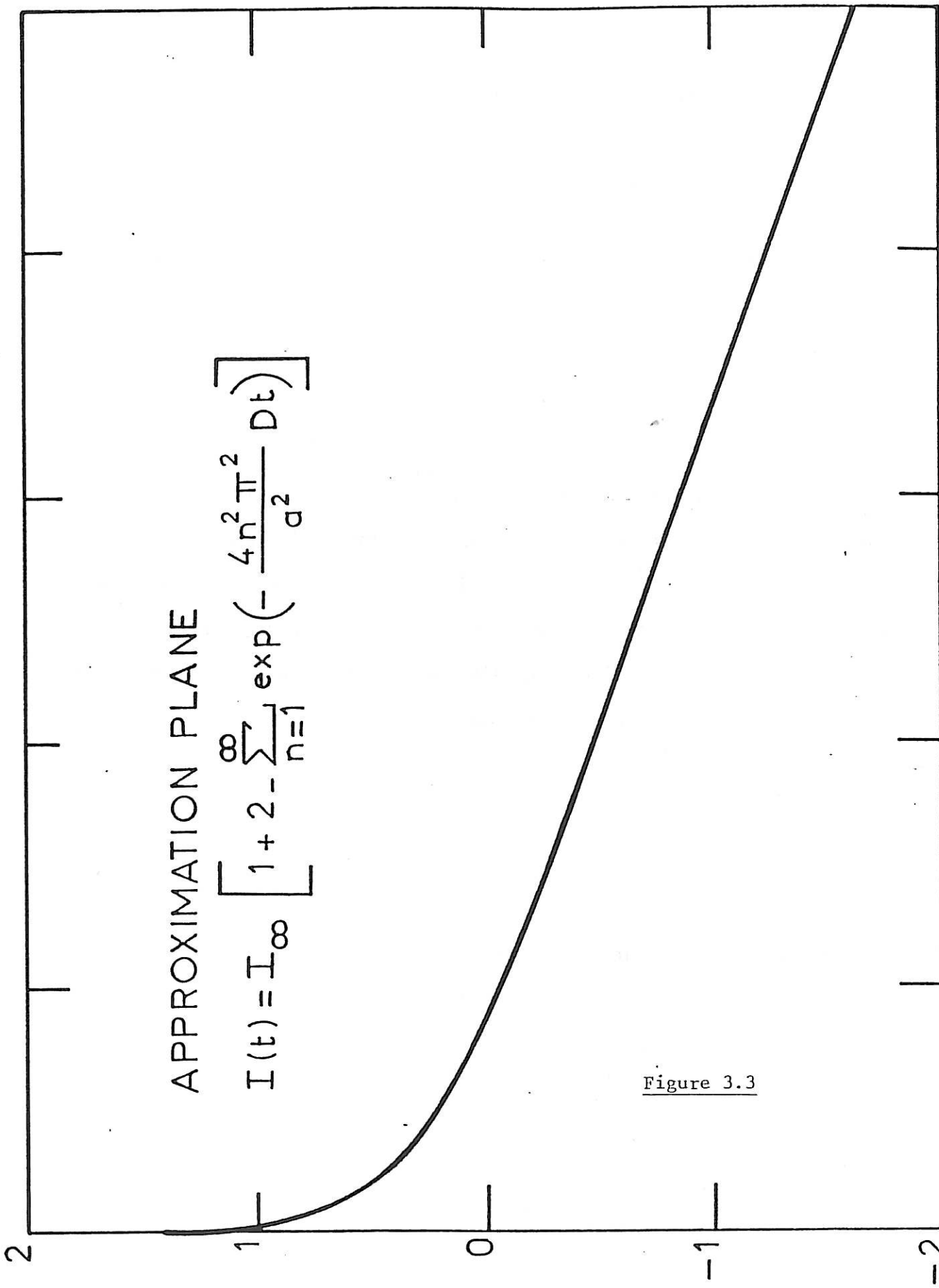
APPROXIMATION PLANE

$$I(t) = I_{\infty} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{4n^2\pi^2}{a^2} Dt\right)}{n^2} \right]$$

$\log\left(\frac{I_{\infty}}{I} - 1\right)$

TEMPS (SECONDES)

Figure 3.3



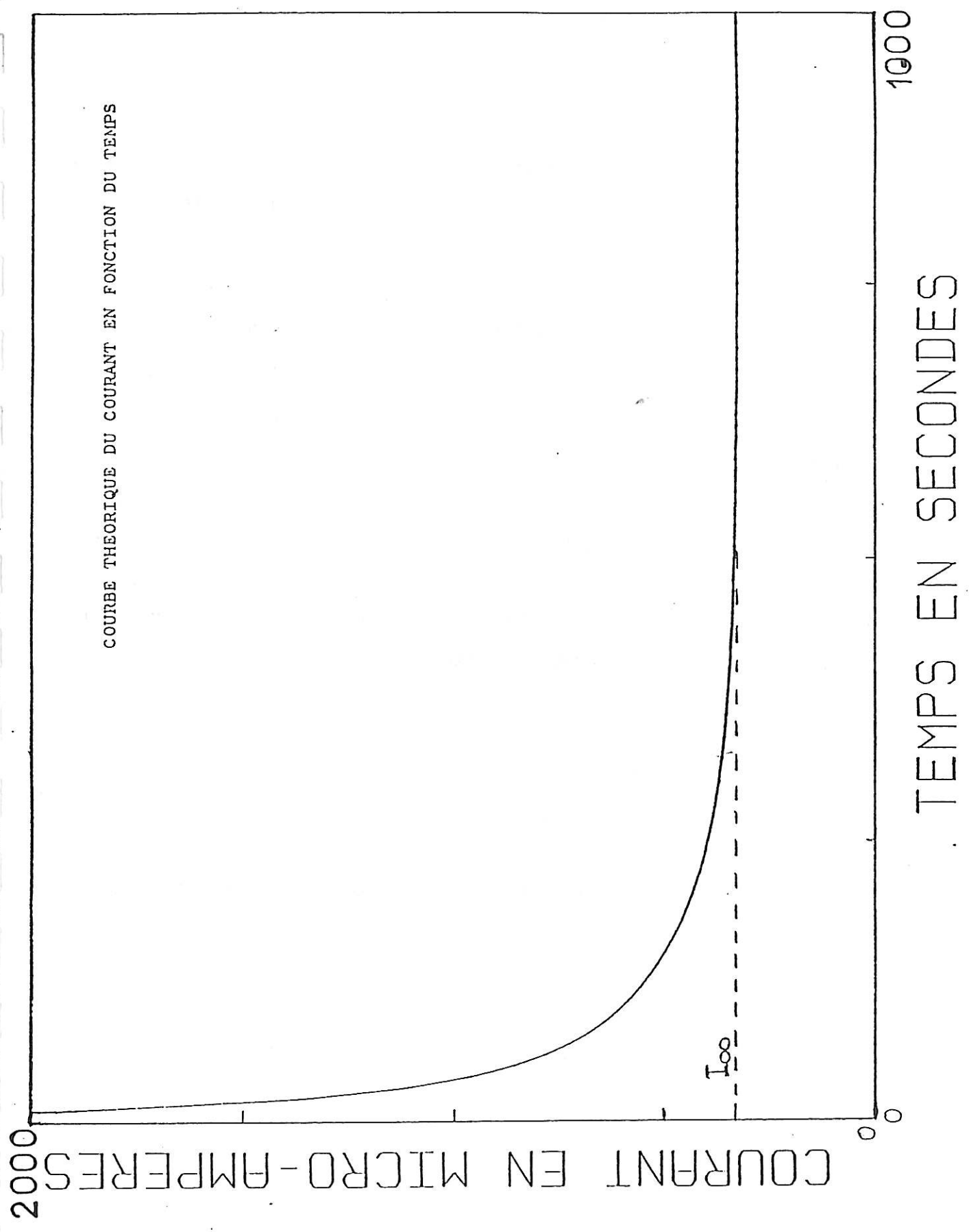


Figure 3.4

2.2. SOLUTION EXACTE

L'équation (3.7) peut être résolue en faisant un calcul exact en géométrie cylindrique dans le milieu compris entre les deux cylindres coaxiaux de rayon R_1 et R_2 ($R_1 < R_2$).

De la même manière que pour l'approximation plane, nous utilisons la méthode des fonctions propres de Laplacien. La géométrie considérée et les conditions aux limites imposées permettent de prendre des fonctions propres de la forme :

$$f_n(r) = A.J_0(\alpha_n r) + B.Y_0(\alpha_n r), \quad n \text{ entier } \geq 1 \quad (3.41)$$

où J_0 et Y_0 sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce respectivement et A et B sont des constantes.

$$\Delta f_n = -\alpha_n^2 \cdot f_n \quad (3.42)$$

($-\alpha_n^2$) sont les valeurs propres du Laplacien Δ associées aux fonctions f_n .

Ecrivons le développement de c et c_0 sur la base des fonctions f_n :

$$c_0 = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(0) \cdot f_n(r) \quad (3.43)$$

$$c(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) \cdot f_n(r) \quad (3.44)$$

L'équation (3.25) devient :

$$c_n(t) = c_n(0) \cdot \exp(-\alpha_n^2 \cdot D \cdot t) \quad (3.45)$$

Les constantes A et B sont à déterminer à partir des conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \text{pour } t \geq 0, \quad c(R_1, t) &= 0 \\ c(R_2, t) &= 0 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Ces conditions ne sont remplies que si chaque terme de la série du développement de $c(r, t)$ est nul en R_1 et R_2 , ce qui signifie que :

$$\begin{aligned} A \cdot J_0(\alpha_n R_1) + B \cdot Y_0(\alpha_n R_1) &= 0 \\ A \cdot J_0(\alpha_n R_2) + B \cdot Y_0(\alpha_n R_2) &= 0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\text{d'où : } A = Y_0(\alpha_n R_2) \quad \text{et} \quad B = -J_0(\alpha_n R_2) \quad (3.48)$$

et le système (3.47) se réduit à l'équation :

$$J_0(\alpha_n R_1) \cdot Y_0(\alpha_n R_2) - Y_0(\alpha_n R_1) \cdot J_0(\alpha_n R_2) = 0 \quad (3.49)$$

En remplaçant A et B dans l'expression (3.41) nous avons :

$$f_n(r) = J_0(\alpha_n r) \cdot Y_0(\alpha_n R_2) - J_0(\alpha_n R_2) \cdot Y_0(\alpha_n r) \quad (3.50)$$

où α_n sont les racines positives de l'équation (3.49) $n \geq 1$, (voir résolution en annexe I).

Pour simplifier l'écriture nous allons poser par la suite :

$$U_0(\alpha_n r) = J_0(\alpha_n r) \cdot Y_0(\alpha_n R_2) - J_0(\alpha_n R_2) \cdot Y_0(\alpha_n r) \quad (3.51)$$

Dans le premier cas où on ne considère que la concentration c_0 , les coefficients $c_n(0)$ sont calculés à partir de la relation :

$$c_n(0) = \frac{\int_{R_1}^{R_2} c_0 \cdot U_0(\alpha_n r) \cdot r dr}{\int_{R_1}^{R_2} U_0^2(\alpha_n r) \cdot r dr} \quad (3.52)$$

Cette expression peut être calculée en utilisant les intégrales de Lommel et les propriétés d'intégration des fonctions de Bessel [1,8,9,10], ce qui permet de trouver :

$$c_n(0) = \frac{\pi \cdot c_0 \cdot J_0(\alpha_n R_1)}{J_0(\alpha_n R_1) + J_0(\alpha_n R_2)} \quad (3.53)$$

et donc :

$$c(r,t) = \pi \cdot c_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n R_1)}{J_0(\alpha_n R_1) + J_0(\alpha_n R_2)} U_0(\alpha_n r) \cdot \exp(-\alpha_n^2 D t) \quad (3.54)$$

Considérons maintenant le second cas représenté par les conditions aux limites en R_1 et R_2 (3.29) où la concentration initiale est $c(r)$ telle que :

$$t \geq 0, \quad c(R_1) = c_1 \quad \text{et} \quad c(R_2) = c_2 \quad (3.55)$$

$$t = 0, \quad c(r) = 0 \quad R_1 < r < R_2$$

L'expression donnant les coefficients $c_n(0)$ devient :

$$c_n(0) = \frac{\int_{R_1}^{R_2} c(r) \cdot U_0(\alpha_n r) \cdot r dr}{\int_{R_1}^{R_2} U_0^2(\alpha_n r) \cdot r dr} \quad (3.56)$$

ce qui donne après calcul :

$$c_n(0) = -\pi \cdot \frac{[c_2 \cdot J_0(\alpha_n R_1) - c_1 \cdot J_0(\alpha_n R_2)] \cdot J_0(\alpha_n R_1)}{J_0^2(\alpha_n R_1) - J_0^2(\alpha_n R_2)} \quad (3.57)$$

La solution exacte de l'équation (3.7) est obtenue en faisant la somme de la solution de l'état stationnaire et les solutions en géométrie cylindrique des cas des deux concentrations c_0 et $c(r)$, nous obtenons :

$$c(r,t) = \frac{c_1 \cdot \text{Ln}(R_2/r) + c_2 \cdot \text{Ln}(r/R_1)}{\text{Ln}(R_2/R_1)} \quad (3.58)$$

$$- \pi \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[c_2 \cdot J_0(\alpha_n R_1) - c_1 \cdot J_0(\alpha_n R_2)]}{J_0^2(\alpha_n R_1) - J_0^2(\alpha_n R_2)} \cdot J_0(\alpha_n R_1) \cdot U_0(\alpha_n r) \cdot \exp(-\alpha_n^2 D t)$$

$$+ \pi c_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_n R_1)}{J_0(\alpha_n R_1) + J_0(\alpha_n R_2)} \cdot U_0(\alpha_n r) \cdot \exp(-\alpha_n^2 D t)$$

Le flux de matière J devient à partir de l'équation (3.11) et en prenant $c_1 = 0$ et $c_2 = 2c_0$:

$$J = -D \cdot \left\{ \frac{2c_0}{R_1 \cdot \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} + \pi c_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n}{\left(1 - \frac{J_0(\alpha_n R_2)}{J_0(\alpha_n R_1)}\right)} [J_1(\alpha_n R_1) \cdot Y_0(\alpha_n R_2) - J_0(\alpha_n R_2) \cdot Y_1(\alpha_n R_1)] \cdot \exp(-\alpha_n^2 Dt) \right\} \quad (3.59)$$

Nous en déduisons la nouvelle expression du courant I en tenant compte de l'approximation (3.14) :

$$I = I_{\infty} \cdot \left\{ 1 + \frac{a\pi}{2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n}{\left(1 - \frac{J_0(\alpha_n R_2)}{J_0(\alpha_n R_1)}\right)} \cdot [J_1(\alpha_n R_1) \cdot Y_0(\alpha_n R_2) - J_0(\alpha_n R_2) \cdot Y_1(\alpha_n R_1)] \cdot \exp(-\alpha_n^2 Dt) \right\} \quad (3.60)$$

où I_{∞} est le courant stationnaire.

Dans l'expression exacte du courant (3.60) on ne peut pas faire l'approximation aux temps longs comme nous l'avons fait pour l'expression (3.34) dans la géométrie plane. En effet, faire tendre la formule exacte (3.60) vers la formule dans le cas plan (3.37) revient à faire tendre a vers zéro et dans ce cas il faut prendre en compte une infinité de termes dans la série de l'expression (3.60).

Sur la figure 3.5, nous avons tracé les courbes représentant I/I_{∞} en fonction du temps à partir des expressions (3.34) et (3.60). Pour des temps suffisamment longs, les deux courbes sont pratiquement confondues, ce qui montre la validité de l'approximation plane. Celle-ci est donc bien suffisante et dans toute la suite nous l'utiliserons pour sa commodité d'emploi.

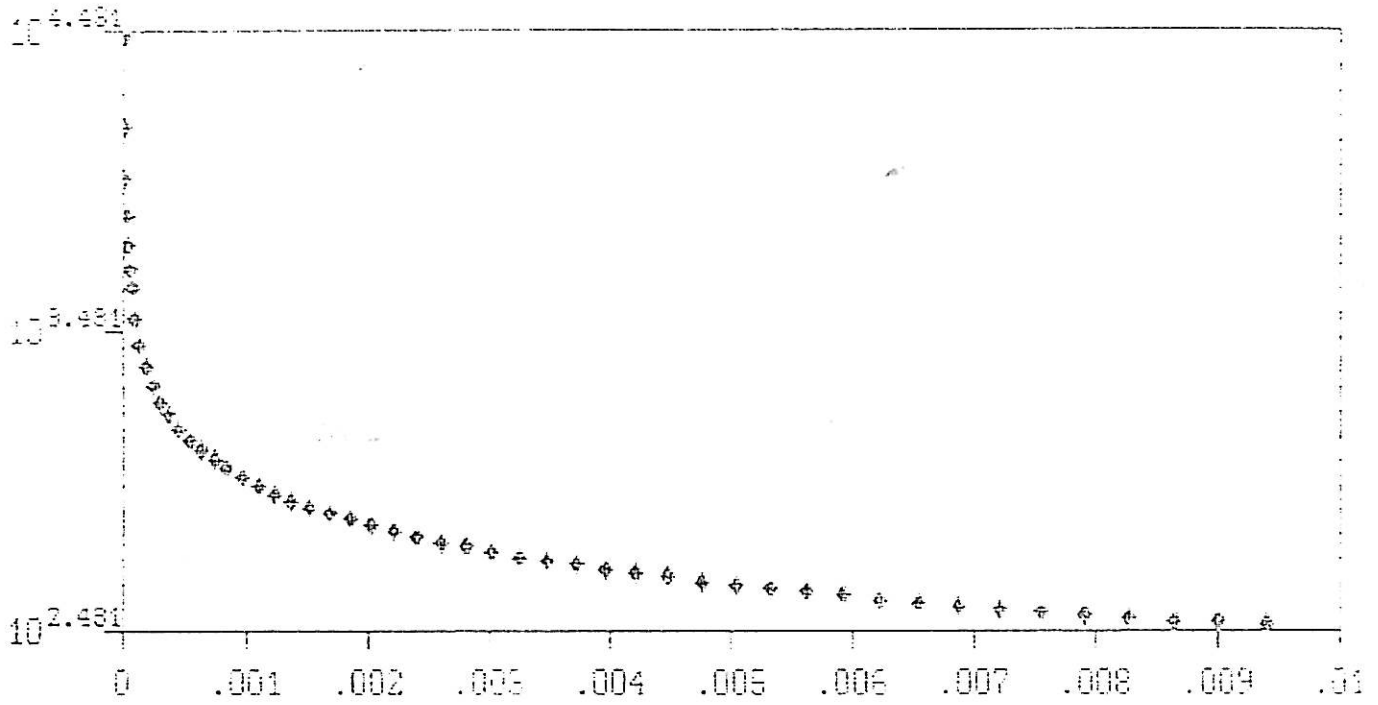


Figure 3.5

B I B L I O G R A P H I E

- [1] ABRAMOWITZ M. and STEGUN I.A. (1964). Handbook of mathematical functions. National Bureau of Standards, Washington.
- [2] BAMFORD C.H. and COMPTON R.G. (1986). Electrode kinetics, principles and methodology. V.26, Elsevier.
- [3] BARD A.J. and FAULKNER L.R. Electrochemical methods. John Wiley and Sons, U.S.A.
- [4] BARRER R.M. (1951). Diffusion in and through solids. Cambridge University Press.
- [5] BARRER R.M. (1968). Diffusion in polymers (Eds. J. Crank and G.S. Park). Academic Press, New York.
- [6] BIOT M.A. (1970). Variational principles in heat transfer. Oxford University Press.
- [7] BIRD R.B., STEWART W.E. and LIGHTFOOT E.N. (1960). Transport phenomena. John Wiley and Sons, New York.
- [8] BUSSAC J. et REUSS P. (1978). Traité de neutronique, physique et calcul des réacteurs nucléaires. Hermann, Paris.
- [9] CARSLAW H.S. and JAEGER J.C. (1959). Conduction of heat in solids. Clarendon Press, Oxford.
- [10] CARSLAW H.S. and JAEGER J.C. (1941). Operational methods in applied mathematics. Clarendon Press, Oxford.

- [11] COHEN A.M. (1973). Numerical analysis. McGraw-Hill, New York.
- [12] CRANK J. (1975). The mathematics of diffusion. Second Edition. Oxford.
- [13] CRANK J. (1974). Moving Boundary Problems in Heat Flow and Diffusion (Eds. J.R. Ockendon and R. Hodgkings). Clarendon Press, Oxford.
- [14] DUNNING-DAVIES J. (1982). Mathematical Methods for Mathematicians Physical Scientists and Engineers. John Wiley and Sons, New York.
- [15] LEVICH V.G. (1962). Physicochemical hydrodynamics. Printice Hall, N.J. U.S.A.
- [16] LOTT M. Eléments de thermique des réacteurs nucléaires. Génie atomique, INSTN, CEA.
- [17] MARCHIANO S.I., ARVIA A.J. in the Book : Comprehensive treatise of electrochemistry (E. Yeager,Ed.), Vol. 6, Chap. 2, Academic Press, New York 1978.
- [18] MYERS G.E. (1971). Analytical methods in conduction heat transfer. McGraw-hill, New York.

CHAPITRE IV

METHODE ELECTROCHIMIQUE

P R I N C I P E

Cette méthode repose sur le principe d'une réaction électrochimique dont la vitesse est contrôlée par le transport de matière par diffusion et par convection [11]. Elle permet d'effectuer une mesure - qui peut être éventuellement locale - du flux de matière J transféré au niveau d'une interface solide-liquide, d'où l'on peut en déduire la valeur du gradient de vitesse pariétal :

$$\gamma = \frac{\partial V_X}{\partial z} \quad (4.1)$$

Connaissant le comportement rhéologique du fluide, il est également possible de mesurer la contrainte de cisaillement à la paroi à partir de la relation de Levêque [9] lorsqu'on effectue une mesure locale avec une micro-électrode. Le flux de matière est directement proportionnel au courant électrique dû au transfert d'électrons à l'interface de l'électrode :

$$I = n.F.S.J. \quad (4.2)$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique utilisée. F est le nombre de Faraday et vaut 96500 C/mol. S , la surface de l'électrode.

On met en solution dans la cellule d'écoulement un couple oxydo-réducteur en très faibles concentrations $[Ox]_0$ et $[Red]_0$.

Si l'on plonge une électrode inattaquable, il se produit la réaction d'oxydo-réduction :



et l'électrode prend le potentiel d'équilibre défini par la relation de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \text{Log} \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Red}]_0} \quad (4.4)$$

où E_0 représente le potentiel standard du système. R la constante des gaz parfaits (8,32 J/K).

Si l'on impose à l'électrode un potentiel $E \neq E_{\text{eq}}$, l'équilibre se déplace de manière à ce que les concentrations au niveau de l'électrode vérifient :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \text{Log} \frac{[\text{Ox}]_e}{[\text{Red}]_e} \quad (4.5)$$

Il y a passage d'un courant dû au transfert d'électrons entre l'électrode et les ions qui viennent à son contact [13]. Ce courant durera jusqu'à ce que les concentrations au sein de la solution réalisent le nouvel équilibre défini par (4.5).

Le calcul du courant électrochimique I , qui correspond au système hors équilibre, se fait en considérant qu'il n'y a pas contradiction entre l'approche thermodynamique à l'équilibre (équation de Nernst [1]) et l'approche cinétique où les concentrations doivent respecter localement les conditions à l'équilibre. On en déduit alors l'équation de Butler-Volmer [1]

qui définit la relation courant-potentiel :

$$I = n.F.A.K^0 [c_{Ox}(0,t).e^{-\alpha n f(E-E_0')} - c_{Red}(0,t).e^{(1-\alpha)n f(E-E_0')}] \quad (4.6)$$

avec : $f = F/RT$, n = nombre d'électrons dans la réaction, K^0 = constante de vitesse de transfert, et α = coefficient de transfert. Dans cette équation les concentrations sont celles à l'interface métal-fluide.

Le courant exprimé par la relation (4.6) doit équilibrer dans le fluide un transport des espèces par diffusion, les termes de migration et de convection n'intervenant pas du fait de la présence d'un électrolyte support et de l'absence de composante radiale de vitesse dans l'écoulement de Couette. Les flux sont donnés par l'équation de Fick :

$$J_{Ox} = D_{Ox} \frac{c_{\infty}(Ox) - c_0(Ox)}{\delta_{Ox}} \quad (4.7)$$

$$J_{Red} = D_{Red} \frac{c_{\infty}(Red) - c_0(Red)}{\delta_{Red}} \quad (4.8)$$

$$J_{Ox} = - J_{Red} \quad (4.9)$$

où $c_{\infty}(Ox)$ et $c_{\infty}(Red)$, les concentrations au sein de la solution, sont différentes des valeurs à l'interface $c_0(Ox)$ et $c_0(Red)$. D_{Ox} et D_{Red} sont les coefficients de diffusion respectivement de la substance oxydante et de la substance réductrice. δ_{Ox} et δ_{Red} sont les épaisseurs de la couche de diffusion associée à chacune des substances.

Les concentrations à l'interface $c_o(0x)$ et $c_o(\text{Red})$ vérifient :

$$0 \leq c_o(0x) \leq c_\infty(0x) \quad (4.10)$$

$$0 \leq c_o(\text{Red}) \leq c_\infty(\text{Red}) \quad (4.11)$$

Les flux J_{Ox} et J_{Red} atteignent donc des valeurs limites :

$$J_{Ox_1} = D_{Ox} \frac{c_\infty(0x)}{\delta_{Ox}} \quad (4.12)$$

$$J_{\text{Red}_1} = D_{\text{Red}} \frac{c_\infty(\text{Red})}{\delta_{\text{Red}}} \quad (4.13)$$

Ces valeurs sont atteintes pour des surtensions $E - E'_0$ importantes.

En éliminant $c_o(0x)$ et $c_o(\text{Red})$ entre les équations (4.6), (4.7), (4.8), et en utilisant (4.12) et (4.13) on peut obtenir l'équation des courbes courant-potentiel :

$$E = E_{1/2} + \frac{1}{nf} \text{Ln} \left(\frac{I - I_{Ox_1}}{I_{\text{Red}_1} - I} \right) \quad (4.14)$$

avec :
$$E_{1/2} = E_0 + \frac{1}{nf} \text{Ln} \left(\frac{D_{\text{Red}} \cdot \delta_{Ox}}{D_{Ox} \cdot \delta_{\text{Red}}} \right) \quad (4.15)$$

La valeur du courant sur les paliers définit le courant limite de diffusion. Il constitue une mesure du flux de matière dans des conditions de "diffusion convective" et ne dépend que de l'écoulement hydrodynamique et des propriétés physiques de la solution.

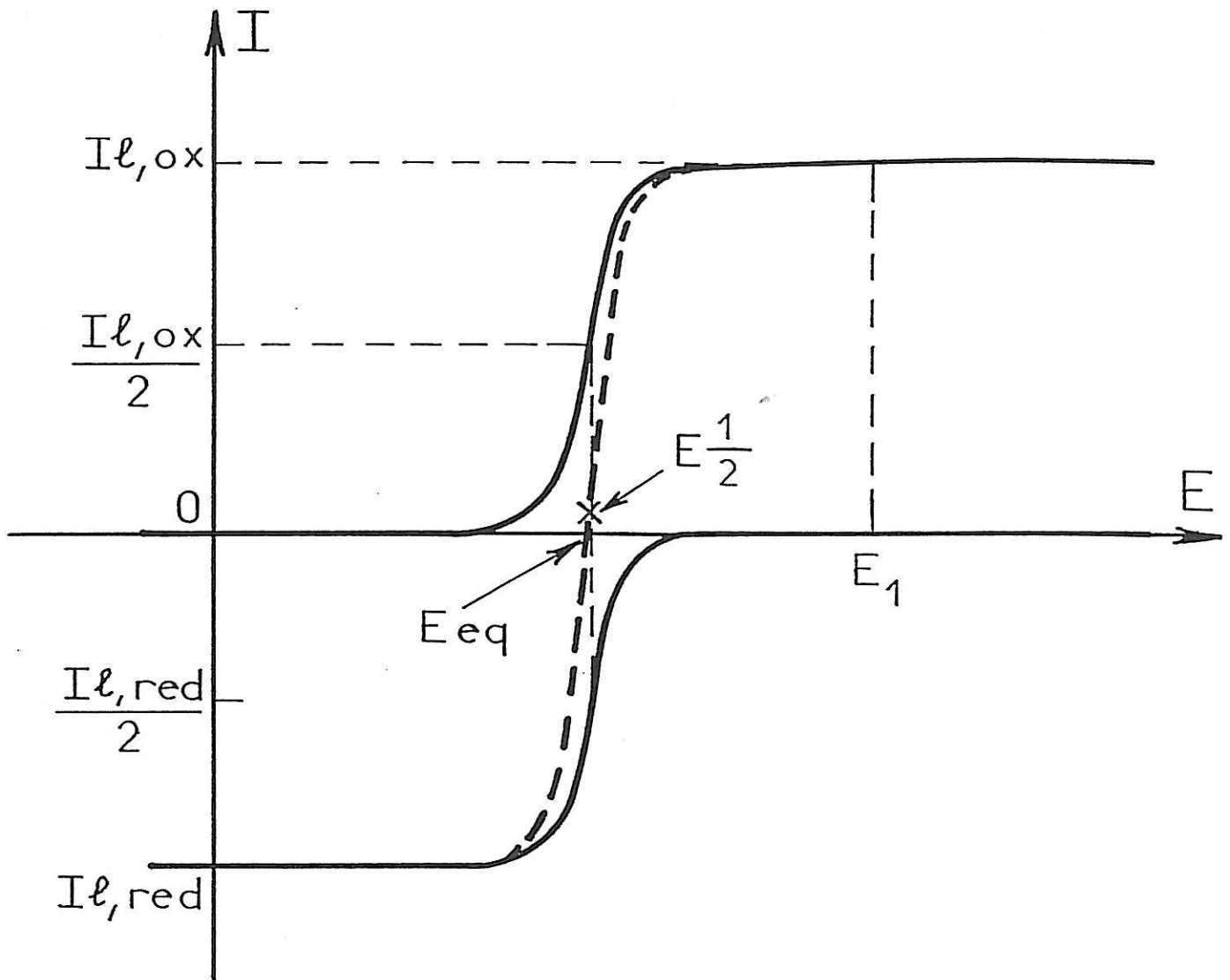


Figure 4.1

La courbe supérieure correspond à une réduction.
La courbe inférieure correspond à une oxydation.
La courbe en pointillé correspond au cas général où
oxydant et réducteur sont en solution.
 E_{eq} est le potentiel qui correspond au courant nul.

Le choix du système électrochimique doit respecter les conditions aux limites sur la concentration (cf. Ch. III) au moment du saut de potentiel et sera discuté dans le chapitre V "Conditions expérimentales".

B I B L I O G R A P H I E

- [1] BARD A.J. and FAULKNER L.R. (1980). "Electrochemical Methods", John Wiley and Sons.
- [2] BOCKRIS J.O.M. (1984). "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press.
- [3] BOCKRIS J.O.M. and REDDY A.K.N. (1970). "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press.
- [4] CHARLOT G., BADOZ-LAMBLING J. and TREMILLON B. (1962). "Electrochemical Reactions", Elsevier, Amsterdam.
- [5] COGNET G. (1968). Thèse Doct. d'Etat, Nancy.
- [6] DAMASKIN B.B. (1967). "The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions", McGraw-Hill, New York.
- [7] HANRATTY T.J. and CAMPBELL J.A. (1983). "Measurement of wall shear stress", Fluid Mechanics Measurements, Ed. by : GOLDSTEIN R.J., Hemisphere Publishing Corp., Ch. 11, p. 559.
- [8] KORTUM G. (1968). "Treatise on Electrochemistry", Elsevier Publishing Company.
- [9] LEVEQUE M.A. (1928). Ann. Mines, 13, 201.
- [10] LIN C.S., DENTON E.B., GASKILL H.S. and PUTTNAM G.L. (1951). Ind. Engng Chem. 43, 2136.

- [11] MIZUSHINA T. (1971). "The Electrochemical Method in Transport Phenomena", Adv. Heat Transfer, 1, 87.
- [12] NEWMAN J. (1973). "The Electrochemical Systems", Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs.
- [13] TAFEL J. (1905). Z. Physik. Chem., 50, p. 641.
- [14] VETTER K.J. (1967). "Electrochemical Kinetics", Academic Press.

CHAPITRE V

CONDITIONS EXPERIMENTALES

1 - SUSPENSIONS

Dans toutes les études théoriques qui ont été consacrées à l'augmentation de transport de matière due aux suspensions, n'interviennent que des particules parfaitement sphériques, monodisperses en taille, de diamètre supérieur à $1 \mu\text{m}$ (suspensions non colloïdales), de même densité que le fluide suspendant et en régime dilué c'est-à-dire avec des concentrations largement inférieures à 10 %.

Pour les suspensions réelles rencontrées expérimentalement ces hypothèses ne sont pas toujours toutes remplies.

Pour obtenir une solution homogène avec une suspension de concentration en volume c_s , nous procédons de la façon suivante :

- D'abord on ajoute le volume de particules désiré dans un volume de la solution électrolytique déjà préparée, connaissant la densité de la suspension, la fraction volumique de particules est définie comme :

$$c_s = \frac{\text{volume de particules}}{\text{volume de solution} + \text{volume de particules}} \quad (5.1)$$

- Ensuite à l'aide d'un agitateur magnétique, on mélange très soigneusement la solution pour avoir un mélange bien homogène et une concentration c_s uniforme en évitant la formation de bulles d'air qui perturberaient fortement les mesures.

Pour choisir les suspensions les mieux adaptées à notre étude, il faut prendre en compte les problèmes de sédimentation, d'agrégation de polydispersité, de forme, de densité et de chargé électrique. Une étude préalable de ces problèmes nous permettra de retenir certains types de suspensions. Regardons d'abord ce que sont ces problèmes.

1.1. SEDIMENTATION

La vitesse de sédimentation dans le cas d'une seule bille dans un fluide infini [2] est donnée par la relation :

$$V_0 = \frac{2}{9} \cdot \frac{r_p^2}{\eta} \cdot (\rho_s - \rho_F) \cdot g \quad (5.2)$$

où ρ_s et ρ_F sont les densités respectivement de la particule et du fluide, r_p est le rayon de la particule et g l'intensité de la pesanteur. η est la viscosité dynamique du fluide.

Cette vitesse de sédimentation est plus importante quand on a une suspension de plusieurs particules (figure 5.1) en raison des interactions hydrodynamiques. Afin de minimiser ces interactions nous considérons des suspensions en régime dilué.

On peut définir aussi le temps de sédimentation comme étant le temps mis par une particule placée à une hauteur H dans le fluide, pour descendre cette hauteur. Dans le cas de plusieurs particules, ce temps sera déterminé en considérant des particules placées à une hauteur maximale. Expérimentalement ce temps correspond à la durée totale mise par l'ensemble des particules pour sédimenter.

D'après la relation (5.2), on voit que la sédimentation est d'autant plus importante que la taille et la densité des particules sont plus grandes, d'où l'intérêt de prendre des suspensions de tailles suffisamment petites et de densité voisine de celle du fluide suspendant. On remarque aussi que plus la viscosité du fluide est grande (relation 5.2), plus la vitesse de sédimentation est faible, ce qui augmente le temps de sédimentation.

Nous avons choisi une solution constituée de 70 % de glycérol et 30 % d'eau, dont la densité est supérieure à celle de l'eau :

$$\rho_F = 0,7 \rho_G + 0,3 \rho_E = 1,18 \text{ g/cm}^3 \quad (5.3)$$

où $\rho_G = 1,256 \text{ g/cm}^3$ est la densité du glycérol et ρ_E celle de l'eau, et dont la viscosité dynamique est :

$$\eta_F = 33,26 \text{ cp}$$

1.2. AGREGATION

Les particules en suspension dans le milieu liquide peuvent former des amas de plusieurs particules soit sous l'effet de forces coulombiennes, soit de vortex. Les agrégats généralement polydisperses, sédimentent rapidement à cause de leur grande taille et provoquent des perturbations dans les mesures.

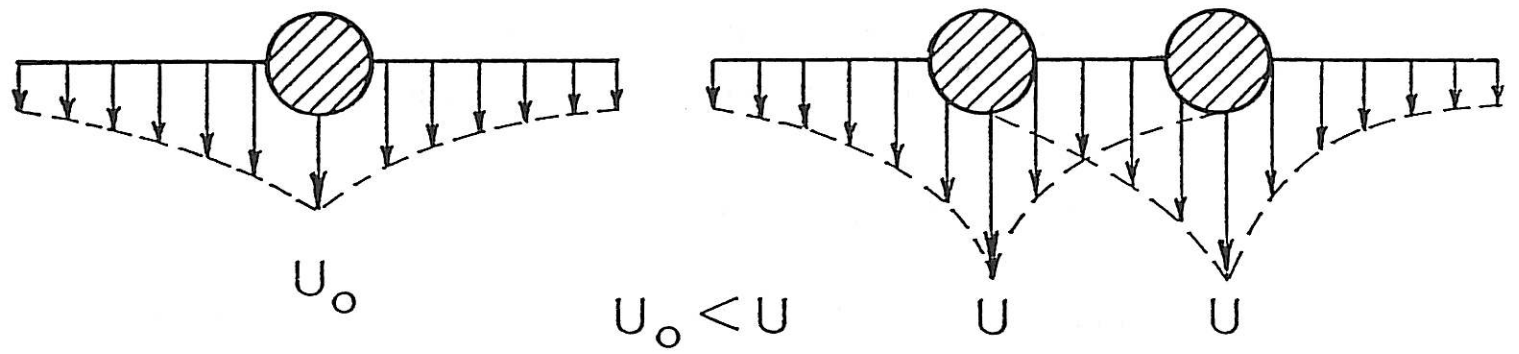


Figure 5.1

Deux particules descendent plus vite qu'une seule dans un milieu infini.

1.3. POLYDISPERSITE

L'étude théorique concerne des particules monodisperses en taille, ce qui n'est pas le cas en pratique. En effet les billes de verre creuses que nous avons utilisées sont très polydisperses (figure 5.2), ce qui nous a conduit à faire des tamisages pour obtenir des fractions étroites.

1.4. CHARGE ELECTRIQUE

Parmi les particules que nous avons testées il y avait des particules électriquement chargées (telles que le carbure de silicium) qui venaient s'adsorber sur la surface de l'électrode. Ce blocage de l'électrode se manifeste par une réduction du courant stationnaire mesuré qui vient contrarier l'effet d'augmentation dû au cisaillement des particules que l'on veut étudier.

Les billes de verre et les particules d'alumine que nous avons retenues sont neutres mais pendant les mesures, peuvent parfois acquérir une charge électrique qui reste très faible.

Les caractéristiques des suspensions que nous avons utilisées sont représentées sur les histogrammes (figures 5.3, 5.4) obtenus à partir d'une étude granulométrique. Leurs formes ont été observées à l'aide d'un microscope à balayage électronique (figures 5.2, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8).

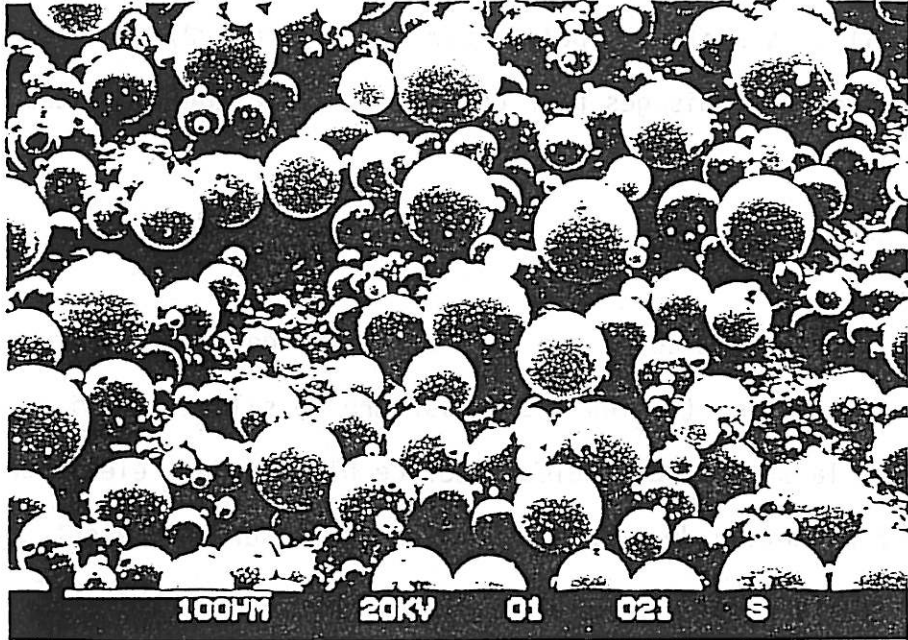


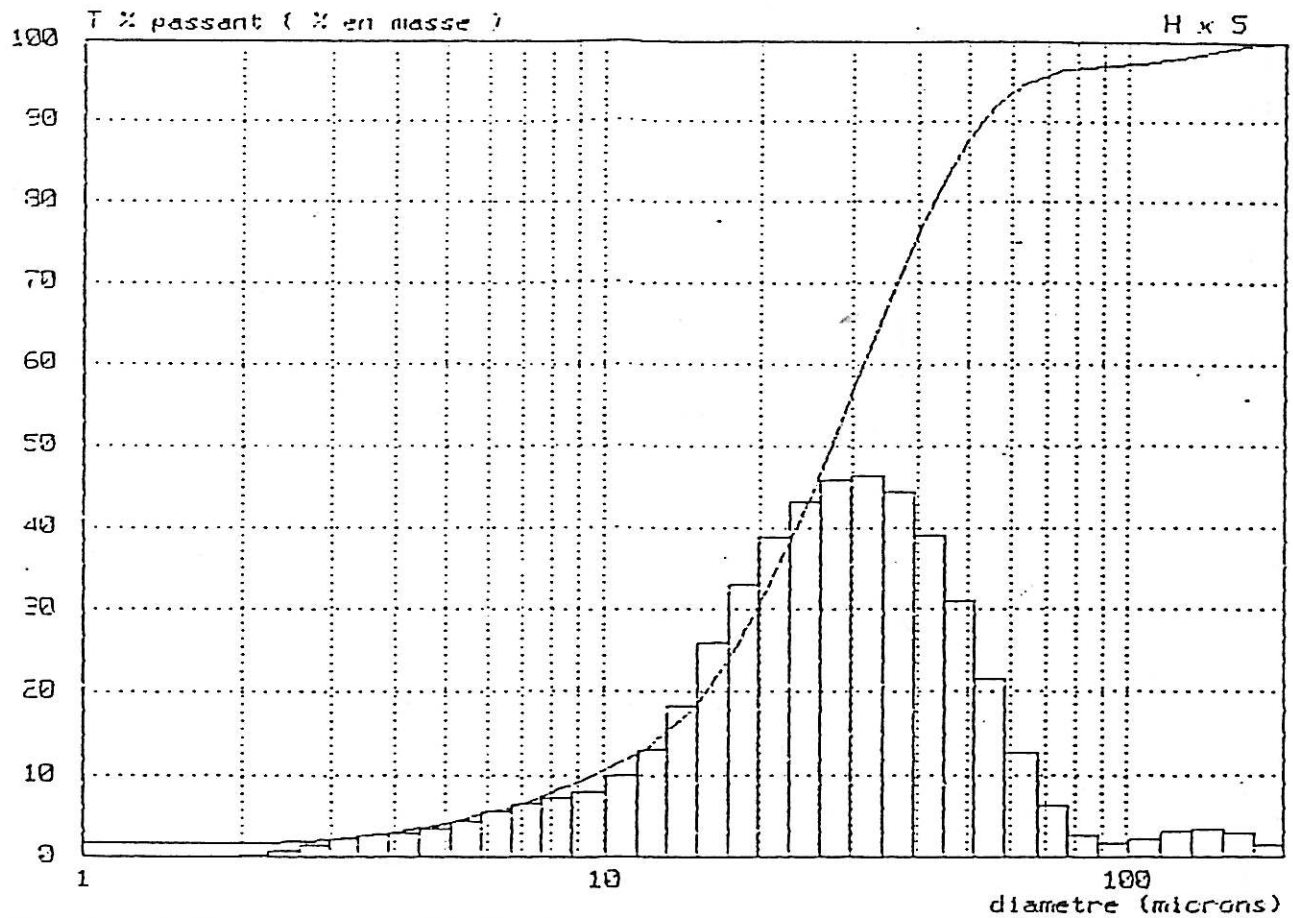
Figure 5.2

Billes de verre creuses.

Gilas - Alcatel

Granulometre HR 850 123

Echantillon : E22/400
 Densite : 0.22
 Liquide Porteur : eau demineralisee +
 Dispersant : polysalz 0.1 gr/l
 Duree d'ultrasons : 60 s
 Commentaires :



Diametre median : 27.27 microns
 Diametre a T = 25 % : 17.84 microns et T = 100 % : 199.05 microns
 Surface specifique : 19457 cm²/g
 Surface totale : 6.4

Ø	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.6	3.0	3.5
T%	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.8	2.1	2.6
Ø	4.0	4.5	5.0	5.5	6.3	7.0	8.0	9.0	10.0	12.0
T%	3.2	3.7	4.2	4.7	5.7	6.6	8.0	9.3	10.5	13.0
Ø	15.0	18.0	20.0	22.0	25.0	28.0	32.0	36.0	40.0	45.0
T%	18.1	25.3	30.7	36.2	44.2	51.6	61.0	69.1	76.0	82.8
Ø	50.0	56.0	63.0	75.0	90.0	106.0	125.0	150.0	175.0	200.0
T%	87.9	92.0	94.8	96.6	97.1	97.4	98.0	99.0	99.7	100.0

Figure 5.3

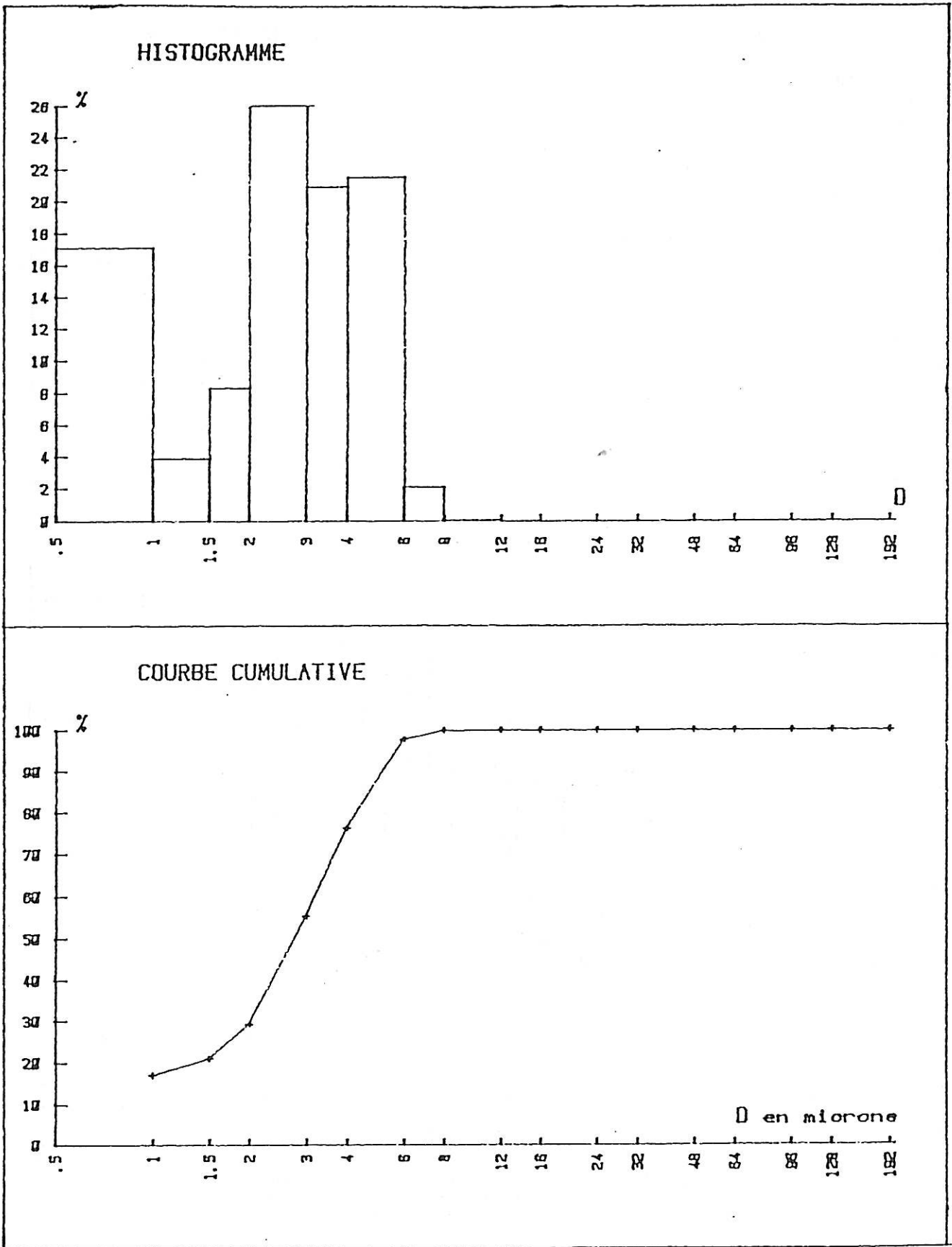


Figure 5.4

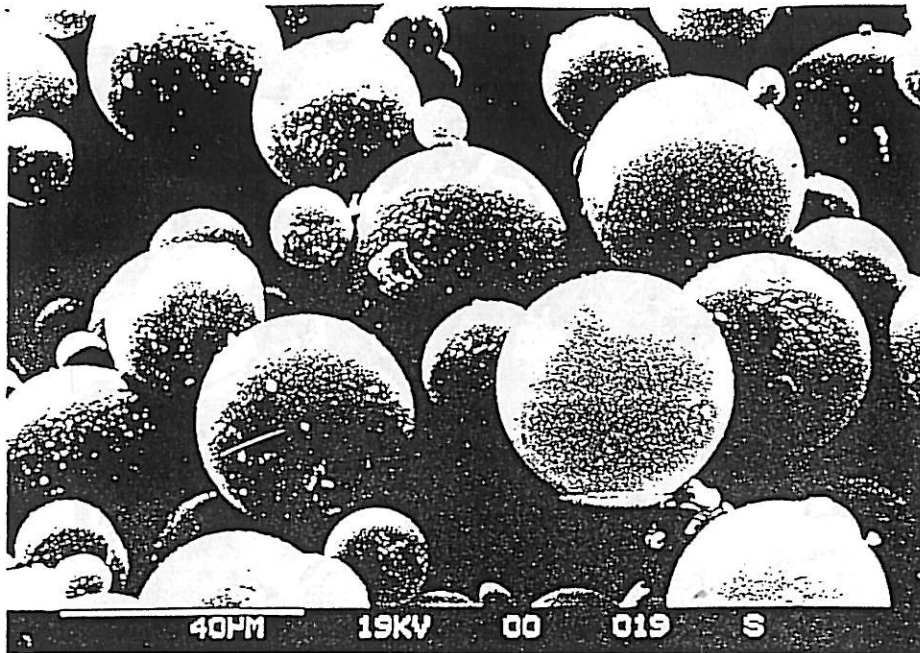


Figure 5.5
Billes de verre creuses 40 μ .

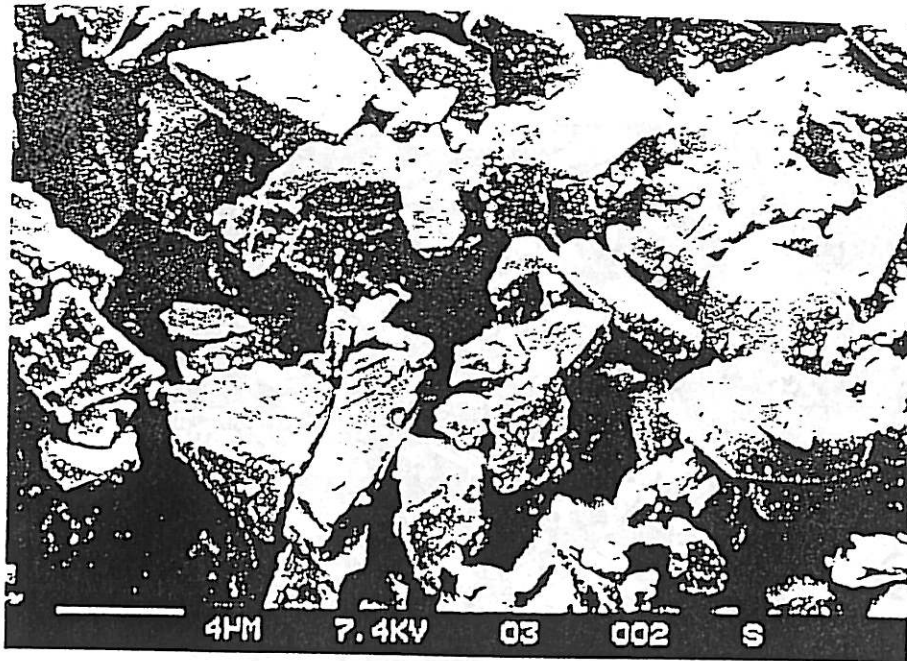


Figure 5.6
Particules d'alumine 3 μ .

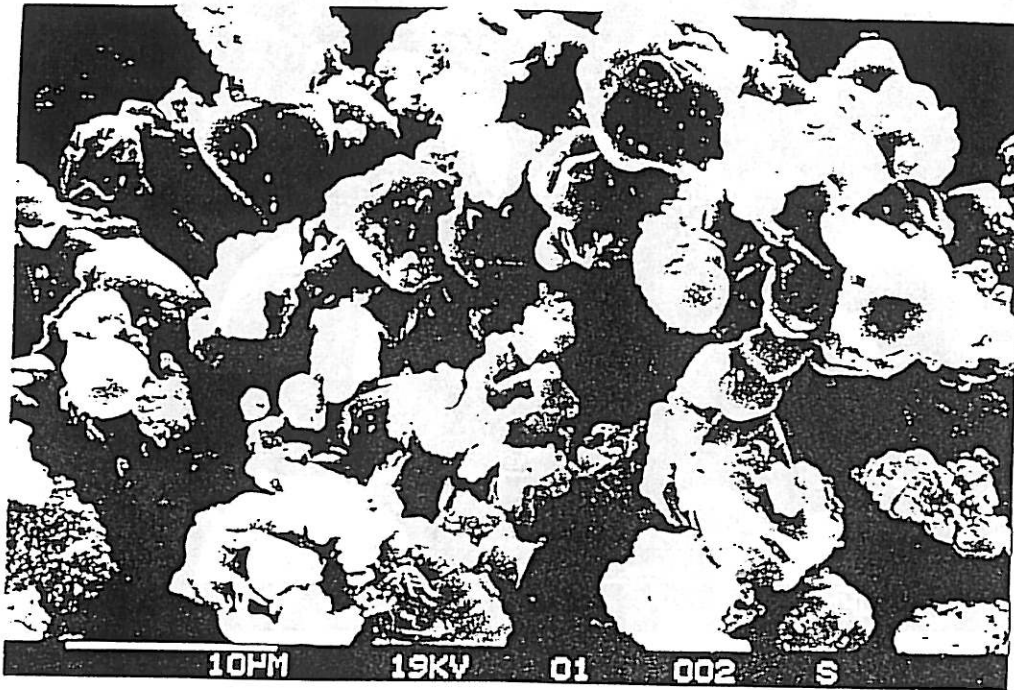


Figure 5.7
Particules d'alumine 10 µ.

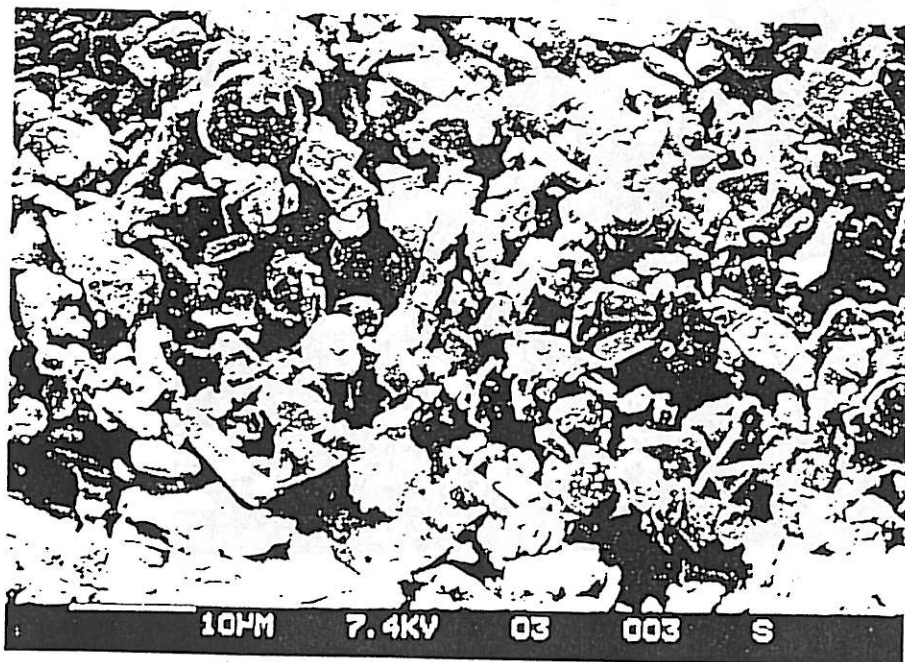


Figure 5.8
Particules d'alumine.

2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La figure (5.10) décrit le montage expérimental complet utilisé.

2.1. CELLULE DE COUETTE (figure 5.9)

Elle est constituée principalement de deux cylindres concentriques de rayons voisins R_1 et R_2 , et de hauteur très grande par rapport à la distance $a = R_2 - R_1$ de façon à ce que les effets de bords hydrodynamiques soient négligeables ($R_1 = 1,95$ cm et $R_2 = 2$ cm).

Le cylindre intérieur est tournant et constitué d'une partie conductrice en nickel pur représentant l'électrode de travail, reliée à la masse dans la régulation électronique (figure 5.10). L'autre partie du cylindre intérieur a été réalisée en matériau isolant. De même le cylindre extérieur qui est fixe, se compose d'une partie en nickel sous forme d'un anneau de même hauteur, $H = 2,44$ cm, que la partie conductrice du cylindre intérieur et en regard de celle-ci. Il joue le rôle de contre-électrode, le reste du cylindre extérieur est en matériau isolant. Il est relié par un petit canal situé à la partie inférieure, à un autre compartiment où est placée une électrode de référence (figure 5.9). La rotation du cylindre intérieur est assurée par un moteur asservi dont la vitesse est mesurée à l'aide d'une dynamo tachymétrique entre 30 tours/mn et 5000 tours/mn environ.

Les deux cylindres ont des rayons très voisins de sorte que le profil

de vitesse est pratiquement linéaire avec un gradient :

$$\gamma = \frac{\Omega \cdot R_1}{a} \quad (5.4)$$

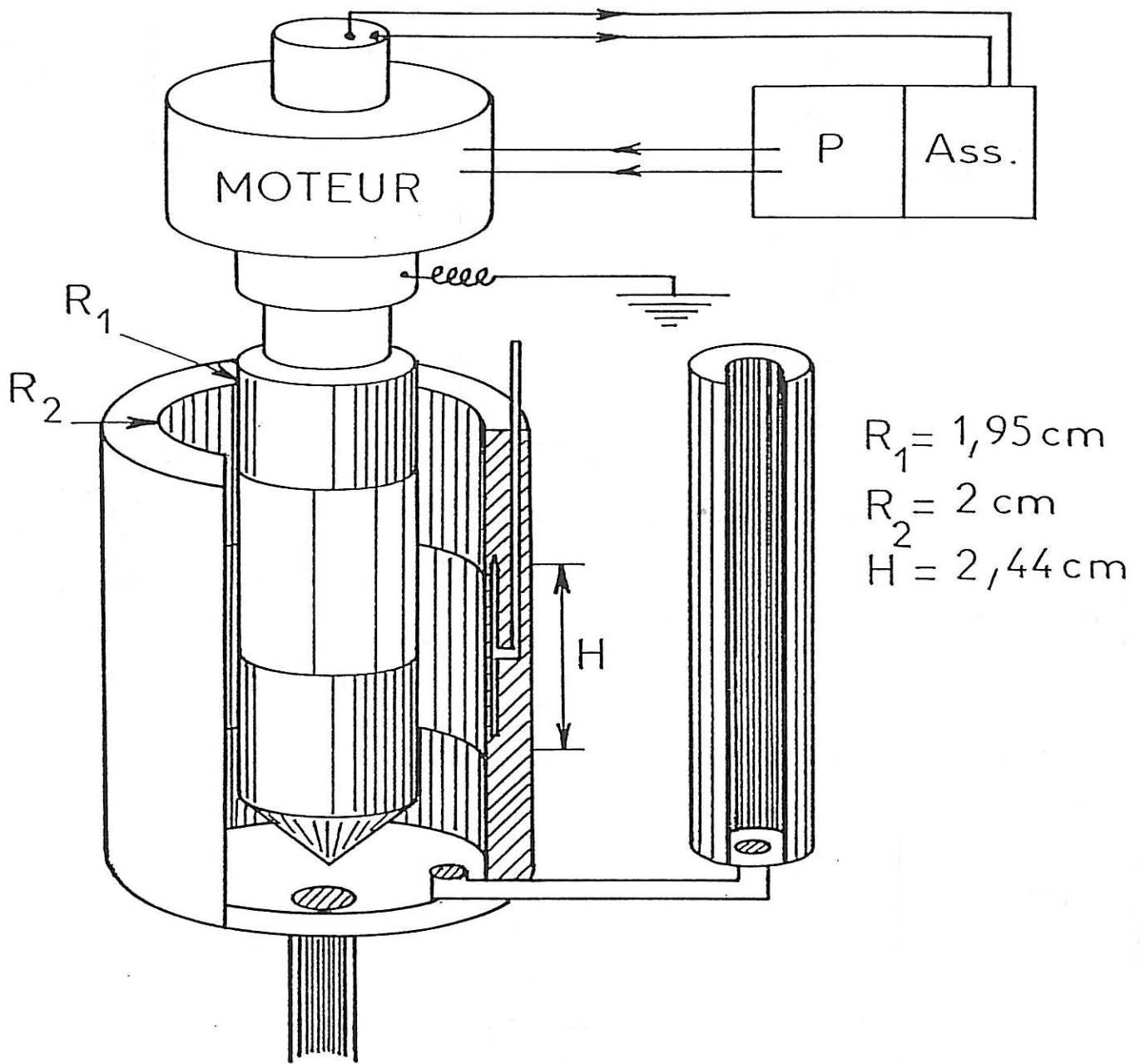
D'autres cellules de Couette ont été utilisées lors d'une étude préliminaire, ce qui a conduit à la conception et l'élaboration de cette dernière.

2.2. MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

Les mesures du courant sont effectuées dans des conditions potentiostatiques en utilisant le dispositif classique à trois électrodes, à la différence du montage de Keller où une tension fixe entre les deux cylindres est maintenue [11]. Ceci est la seule façon d'imposer sur les deux cylindres des conditions aux limites parfaitement définies sur la concentration.

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCl, l'électrode de travail et la contre-électrode sont les parties conductrices respectivement des cylindres intérieur et extérieur.

Le courant traversant l'électrode de travail et la contre-électrode est obtenu en mesurant la tension aux bornes de la résistance R (figure 5.9) à l'aide d'un multimètre digital (KEITHLEY 195 System DMM) après avoir été amplifié dans un amplificateur différentiel (AM 502 Tektronix). Le multimètre est piloté par un ordinateur (Apple IIe) à travers un interface IEEE.



CELLULE DE COUETTE

Figure 5.9

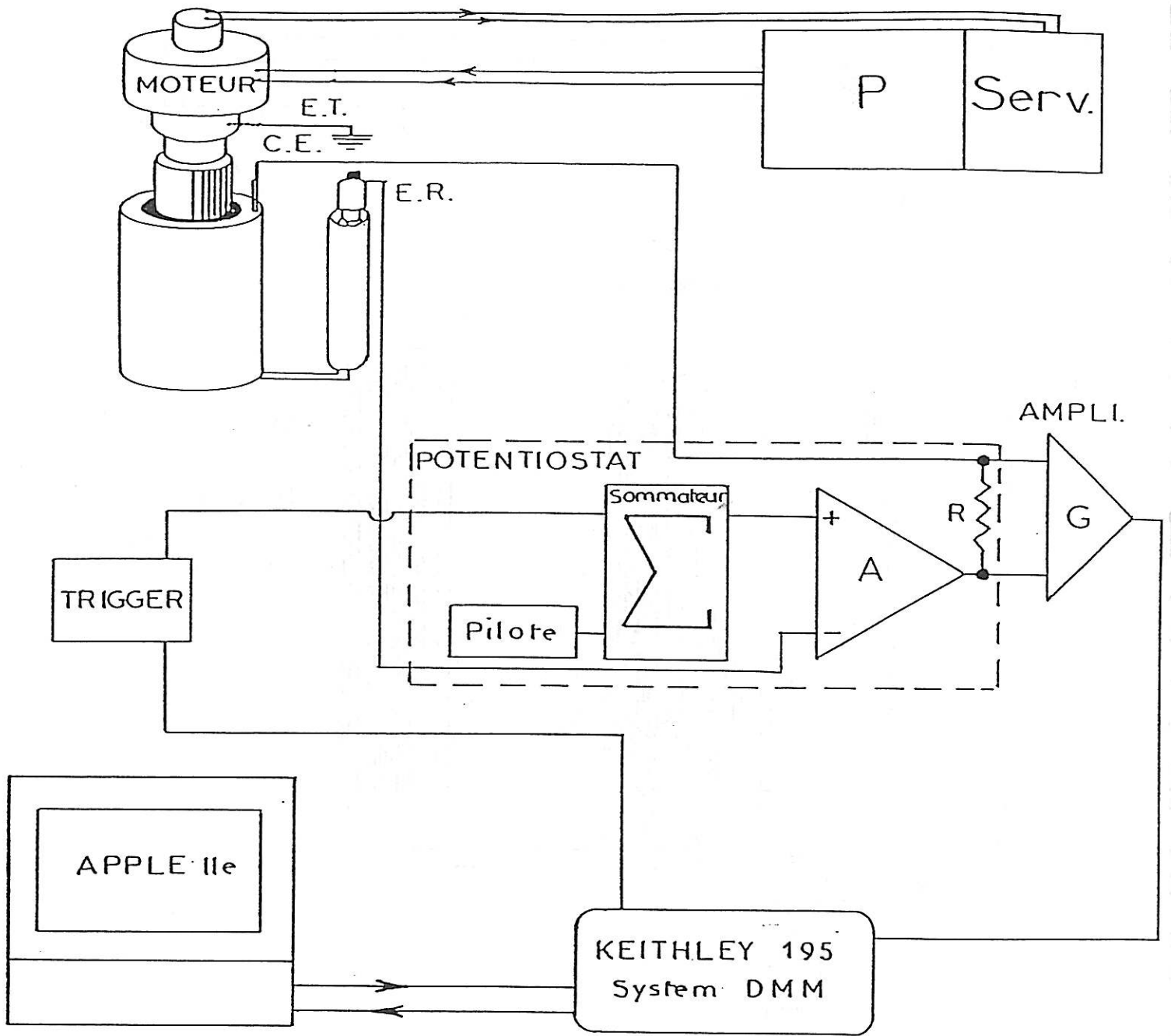


Figure 5.10

Schéma des différents éléments du montage expérimental pour la mesure du flux ou de la constante de temps de diffusion.

3 - SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

Examinons maintenant les contraintes pour le choix du système électrochimique permettant de satisfaire les conditions aux limites sur la concentration.

Nous avons rappelé sur le schéma (figure 5.11) ces conditions à l'électrode de travail (E.T.) et la contre-électrode (C.E.)

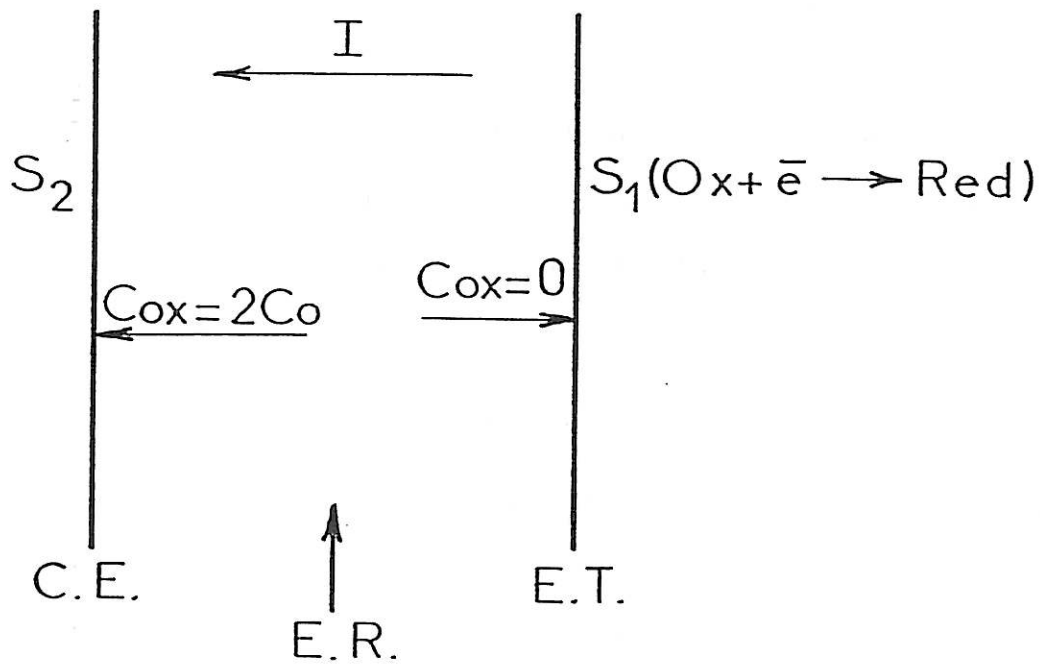


Figure 5.11

L'intensité totale du courant I traversant les électrodes de surfaces S_1 et S_2 est conservée :

$$I = n F J_2 S_2 = n F J_1 S_1 \quad (5.5)$$

Soient i_1 et i_2 les densités de courant respectivement sur les surfaces S_1 et S_2 :

$$I = i_1 S_1 = i_2 S_2 \quad (5.6)$$

$$i_2 = i_1 \cdot \frac{S_1}{S_2} \quad (5.7)$$

Si on se place sur le palier de la réaction donnant le courant i_1 en appliquant le saut de potentiel $E_1 - E_{eq}$, ce qui se traduit par le saut de concentration $c_0 \rightarrow 0$ pour l'espèce concernée. Nous avons :

$$i_1 = i_{L1} \quad (5.8)$$

En prenant les mêmes concentrations du couple Red-Ox au sein de la solution on doit donc assurer sur l'autre électrode le saut de concentration $c_0 \rightarrow 2c_0$ pour l'autre espèce, c'est-à-dire que :

$$i_2 \geq i_{L2} \quad (5.9)$$

La différence entre i_2 et i_{L2} provient de la réaction de réduction du solvant susceptible de donner lieu à un dégagement gazeux. Pour éviter des perturbations hydrodynamiques on s'efforcera de maintenir ce courant i_p

aussi petit que possible ;

$$i_2 = i_{L2} + i_p \quad (5.10)$$

d'où :

$$i_{L2} + i_p = i_{L1} \cdot \frac{S_1}{S_2} \quad (5.11)$$

ce qui nous donne la condition :

$$i_{L2} \leq i_{L1} \cdot \frac{S_1}{S_2} \quad (5.12)$$

ou encore :

$$\frac{D_2}{D_1} \geq \frac{S_2}{S_1} \quad (5.13)$$

$$\frac{D_2}{D_1} \geq 1,025 \quad (5.14)$$

Le couple Red-Ox retenu pour l'étude est le Ferri/Ferro-cyanure de potassium. Dans son étape de réduction il respecte parfaitement cette condition d'après la référence [12], avec :

$$D_{\text{Red}} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{Ox}} = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

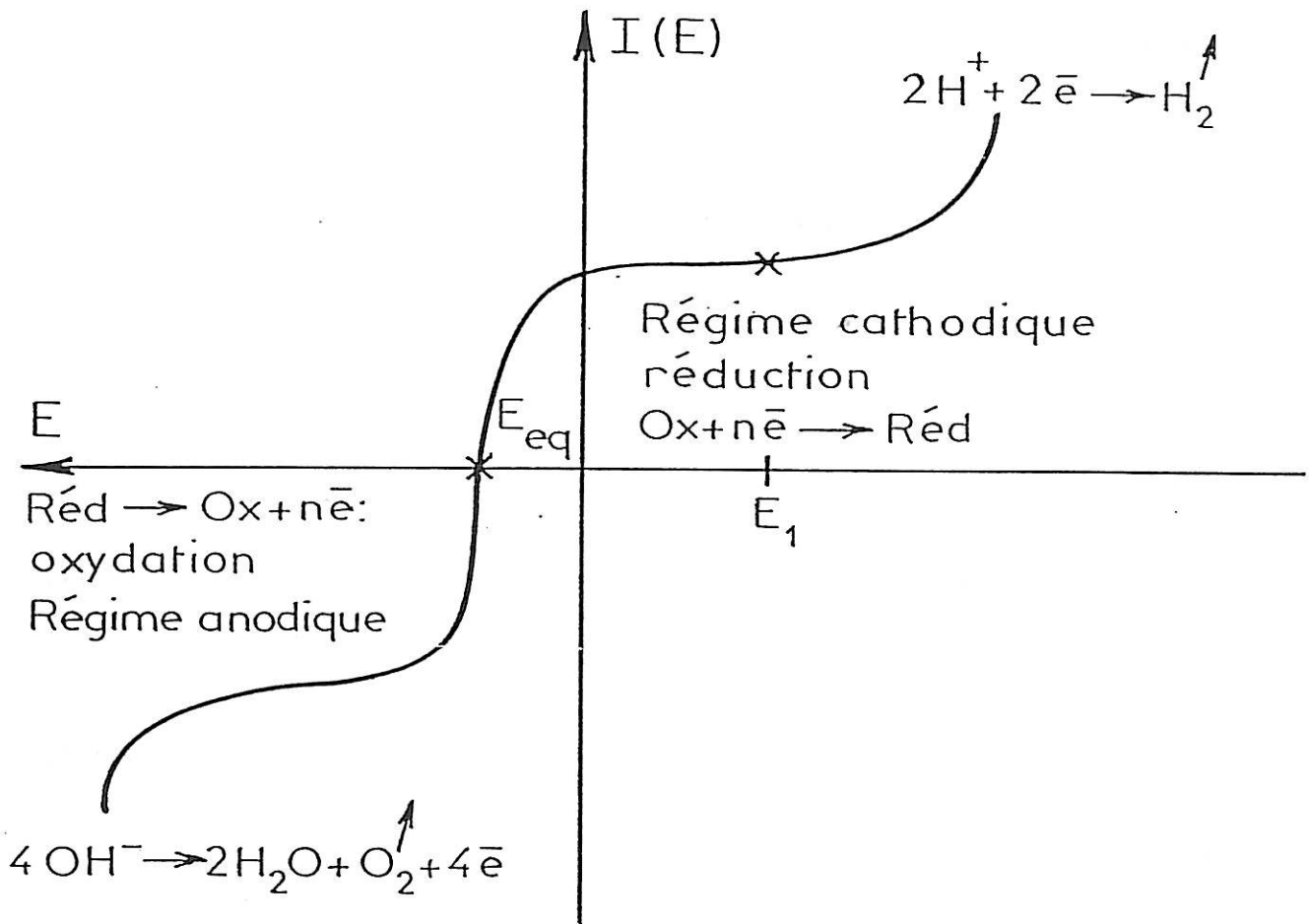


Figure 12

Allure de la courbe courant-potentiel d'un couple oxydo-réducteur.

4. PRINCIPE DE LA MESURE

Le trigger (figure 5.10) déclenché manuellement à l'instant $t = 0$, superpose à l'aide du sommateur Σ un échelon de tension $E_1 - E_{eq}$ (figure 5.13). En même temps, il envoie un signal synchronisé au multimètre lui permettant d'effectuer les mesures du courant en fonction du temps pour des valeurs du temps déterminées par une temporisation définie dans le logiciel de pilotage des mesures.

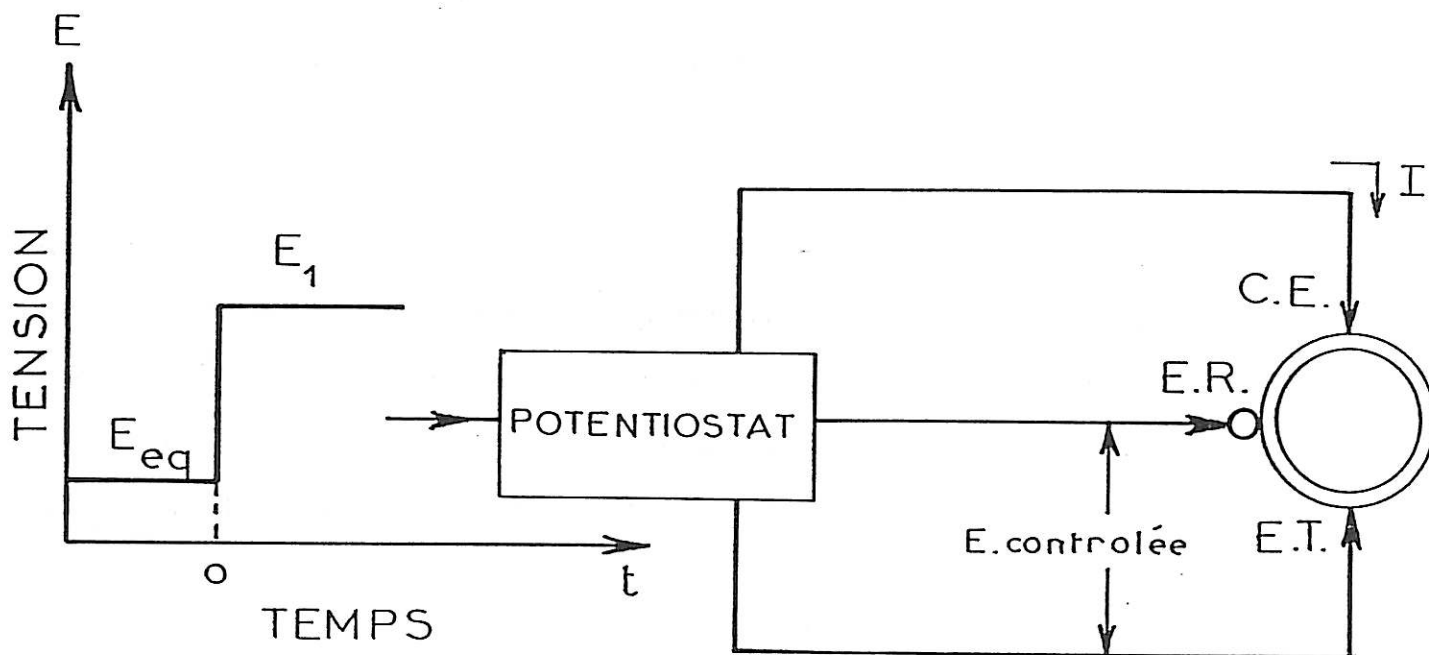


Figure 5.13

Au potentiel E_{eq} qui correspond à $I = 0$ (cf. Chap. IV) les concentrations Ox et Red sont égales à c_0 . E_1 est un potentiel sur le palier de diffusion (figure 5.12) où Ox est réduit à une vitesse limitée uniquement par la diffusion.

Le principe de la mesure consiste à enregistrer la réponse du courant en fonction du temps à la perturbation résultant d'un saut de potentiel. Dans notre cas où la cinétique de la réaction de réduction est infiniment rapide, la concentration à l'électrode de travail de l'oxydant ($Fe(CN)_6^{3-}$ dans notre cas) suit instantanément les variations de potentiel, et vérifie donc les conditions limites imposées à la concentration (cf. Chap. III).

En revanche la proportionnalité du courant mesuré au flux de diffusion (relation 4.2) n'est rigoureuse qu'en régime stationnaire, il faut prendre en compte différents effets (tels la charge/décharge de la capacité de couche double) dont on peut estimer l'effet en considérant le schéma électrique équivalent de l'interface [5] qui est décrit sur la figure 5.14.

L'impédance totale est :

$$Z = \frac{R_T + Z_D + R_E [1 + jC_D\omega(R_T + Z_D)]}{1 + jC\omega(R_T + Z_D)} \quad (5.15)$$

$$Z_D(j\omega) = \frac{TF(c(t))}{TF(I(t))} = \frac{c_0}{I(j\omega)} \quad (5.16)$$

c_0 étant le saut de concentration,

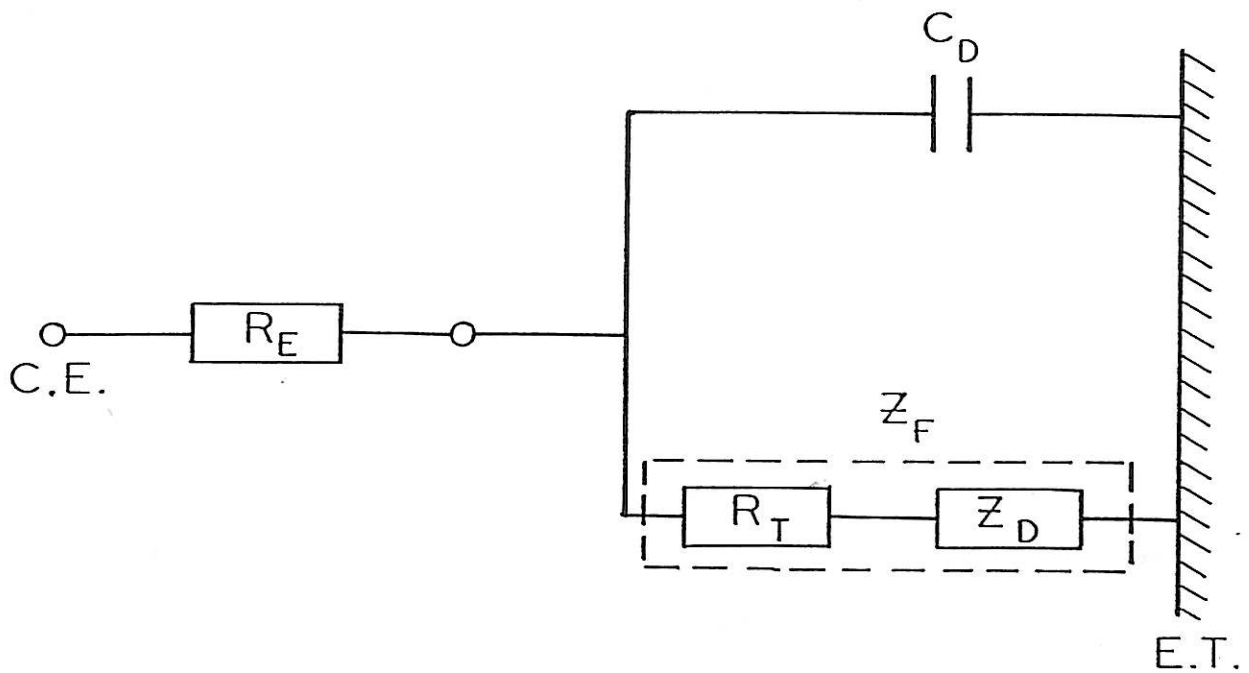


Figure 5.14

où R_E est la résistance de l'électrolyte,
 C_D , la capacité de la double couche électrochimique,
 Z_F , l'impédance faradique,
 R_T , la résistance de transfert de charge,
 Z_D , l'impédance de diffusion.

avec : $I(j\omega) = TF(I(t))$ (5.17)

(TF, la transformée de Fourier)

ω est la pulsation du signal de mesure.

Aux temps courts : $Z_D \propto (j\omega)^{-1/2}$ et $R_T > |Z_D|$

Si $R_T C_D \omega \ll 1$ (5.18)

alors :

$$Z \cong R_E + R_T + Z_D \quad (5.19)$$

condition pour laquelle la réponse temporelle théorique (équation 3.60) et la réponse expérimentale s'identifient.

Pour calculer ω (et donc t) défini par la relation (5.19) il faut estimer R_T et C_D .

L'équation cinétique du courant de réduction peut s'écrire :

$$i_c = k_c \exp(-b_c \eta) \quad (5.20)$$

et :

$$R_T = \frac{1}{k_c b_c \exp(-b_c \eta)} \quad (5.21)$$

d'où :

$$R_T \cdot i_c = (b_c)^{-1} \quad (5.22)$$

$(b_c)^{-1} \approx 51,4 \text{ mV}$.

En anticipant sur les résultats donnés dans le chapitre VI, une valeur typique du courant limite est :

$$i_L = 0,3 \text{ mA}$$

d'où :

$$R_T = \frac{51,4}{0,3} \cong 170 \ \Omega$$

et :

$$C_D = 40 \ \mu\text{F}/\text{cm}^2 \times S$$

S est la surface de l'électrode = 30 cm^2 .

$$C_D = 1,2 \text{ mF}$$

$$\omega^* = \frac{1}{R_T \cdot C_D} = 4,86 \text{ s}^{-1} \quad (5.23)$$

donc la fréquence : $f^* = 0,774 \text{ Hz}$.

Ceci correspond à un temps caractéristique d'environ 1,3 seconde. Pour des temps supérieurs à cette valeur, on pourra analyser les données expérimentales à l'aide de la relation (3.60).

La saisie des valeurs du courant s'effectue à différents instants définis par 5 séquences représentant au total 100 points de mesure. Dans chaque séquence la progression des temps est arithmétique et d'une séquence à l'autre, géométrique. Ainsi pour un intervalle de temps t_0 d'environ 140 milli-secondes entre deux points de la première séquence, les intervalles

des séquences suivantes sont approximativement : $t_1 = 4 t_0$, $t_2 = 8 t_0$,
 $t_3 = 40 t_0$ et $t_4 = 80 t_0$.

- 1^{ère} séquence : t_0 (points de mesure 1 à 29)
- 2^{ème} séquence : $\sim 4 t_0$ (points de mesure 30 à 50)
- 3^{ème} séquence : $\sim 8 t_0$ (points de mesure 50 à 70)
- 4^{ème} séquence : $\sim 40 t_0$ (points de mesure 70 à 90)
- 5^{ème} séquence : $\sim 80 t_0$ (points de mesure 90 à 100)

Le programme de saisie étant écrit en basic, il y a un poids non négligeable de cycles élémentaires et il en résulte une erreur cumulée sur les temps. Il a donc fallu étalonner les différents instants au moyen d'un signal triangulaire de fréquence et d'amplitude parfaitement connues, délivré par un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON 1170. Avec la fréquence de temps choisie, la durée d'une mesure est d'environ 10 minutes.

5. SOLUTION ELECTROLYTIQUE

La solution électrolytique est choisie de manière que l'on puisse négliger la migration dans le transport de matière et ceci en ajoutant un électrolyte support. Il n'intervient pas dans la réaction électrochimique à l'électrode et conduit à une diminution du champ électrique en particulier au voisinage de l'électrode. L'électrolyte support utilisé ici est le nitrate de sodium (NaNO_3) à la concentration 1 N. Il est inerte chimiquement

vis-à-vis du couple Red-Ox utilisé dans la solution et du métal d'électrode qui est le nickel dans cette étude.

Les résultats expérimentaux qui seront présentés dans le chapitre suivant sont obtenus en mesurant le courant limite de diffusion dû à la réduction du ferricyanure de potassium en ferrocyanure :



Ce couple Red-Ox a une constante de vitesse très élevée, ce qui assure un contrôle du courant par l'apport de matière à des surtensions faibles, et ceci en présence de différents électrolytes supports. L'inconvénient majeur qu'il présente est qu'il se produit une photolyse du ferrocyanure de potassium par simple exposition à la lumière du jour, ce qui conduit à l'apparition tout à la fois du ferriaquapentacyanure et du ferrocyanure [10]. Ce problème peut être évité en mettant la solution le plus possible à l'abri de la lumière.

Les concentrations en ferricyanure et en ferrocyanure sont prises très faibles et égales à 10^{-5} mol/cm³. La solution est un mélange eau-glycérol (30 % - 70 % en volume). Ce choix a été fait pour différentes raisons :

- diminuer la sédimentation des suspensions en augmentant la viscosité [9] ;
- diminuer le coefficient de diffusion moléculaire pour avoir un effet plus important des suspensions, en vertu de la relation de Stokes-Einstein [6] ;
- augmenter le temps de diffusion (cf. Chap. III) ;

- retarder l'apparition des tourbillons de Taylor dans l'écoulement de façon à augmenter l'étendue du domaine laminaire [4].

Ces raisons seront explicitées et justifiées plus loin.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] AMBARI A. (1986). Thèse d'Etat, Université Paris 6.
- [2] BACRI J.C., FRENOIS C., HOYOS M., PERZYNSKI R., RAKOTOMALALA N. and SALIN D. (1986). Europhys. Lett. 2, 123.
- [3] BATCHELOR G.K. (1972). J. Fluid Mech. 52, 245.
- [4] COGNET G. (1968). Thèse d'Etat, Nancy.
- [5] DESLOUIS C. (1975). Thèse d'Etat, Université Paris 6.
- [6] EINSTEIN A. (1906). Ann. Phys.
- [7] HASIMOTO H. (1959). J. Fluid Mech. 5, 317.
- [8] HINCH J.E. (1977). J. Fluid Mech. 83, 695.
- [9] HOYOS M. (1989). Thèse Doct. Université Paris 7.
- [10] LEGROS J. (1967). C.R. Acad. Sc., Paris, t.265, p. 225-226, Série C.
- [11] NIEN-HWA LINDA WANG and KELLER K.H. (1985). J. Colloid and Interface Sci., Vol. 103, n° 1.
- [12] ROBERTSON B., TRIBOLLET B. and DESLOUIS C. (1988). J. Electrochem. Soc. 135, 9, p. 2279-2284.
- [13] TRIBOLLET B. (1978). Thèse d'Etat, Université Paris 6.
- [14] TRIBOLLET B. and NEWMAN J. (1983). J. Electrochem. Soc. 103, 2016.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - MESURE DE D PAR LA METHODE EHD

1.1. PRINCIPE ET DISPOSITIF DE MESURE

Afin de calibrer notre technique pour la détermination du coefficient de diffusion D, nous avons également utilisé d'autres méthodes non stationnaires qui reposent sur l'analyse de la réponse du courant limite de diffusion, à une perturbation du système.

Deux méthodes de perturbations sont possibles : la méthode de l'impédance électrochimique [1] qui consiste à perturber le potentiel d'électrode et la méthode de l'impédance électrohydrodynamique (EHD) où l'on module la vitesse de l'écoulement [2].

Cette dernière est la méthode la mieux adaptée ; elle utilise une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation $\Delta\Omega$ d'une électrode à disque tournant autour d'une valeur moyenne Ω_0 :

$$\Omega = \Omega_0 (1 + \varepsilon \exp(j\sigma t)) \quad (6.1)$$

avec :

$$\varepsilon = \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}$$

et σ est la fréquence du signal, $\Delta\Omega$ étant l'amplitude de modulation supposée suffisamment faible par rapport à Ω_0 , $\varepsilon \ll 1$ afin de pouvoir négliger les termes d'ordre supérieur à 1 dans les développements limités (régime linéaire).

L'équation de la diffusion convective non stationnaire permet de donner la distribution de concentration instantanée dans la couche de diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c - \vec{V} \cdot \vec{\nabla} c \quad (6.2)$$

L'équation (6.2) a été intégrée pour un disque tournant [3] et permet de calculer l'impédance EHD sur un palier de diffusion :

$$Z_{EHD} = \frac{\tilde{i}Z}{\tilde{\nu} \Omega} = - \frac{nFD \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_0}{\tilde{\nu} \Omega} \quad (6.3)$$

La réponse théorique de l'impédance EHD est une fonction de la seule fréquence adimensionnelle $P.Sc^{1/3}$, avec $P = \frac{\omega}{\Omega}$. $Sc = \frac{\nu}{D}$ est le nombre de Schmidt (ν est la viscosité cinématique du fluide). Nous avons tracé sur la figure (6.3) la courbe théorique donnant la phase θ de l'impédance EHD en fonction de $P.Sc^{1/3}$ en représentation de Bode.

1.2. DETERMINATION DE D

La figure (6.1) représente le schéma du dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance EHD qui est un montage à trois électrodes où l'électrode de travail (E.T.) est un disque tournant, la figure (6.2) représente le circuit électrique.

La courbe expérimentale donnant la phase θ en fonction de la fréquence réduite P , obtenue pour la solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à 10^{-2} mol/l et (70 % glycérol - 30 % eau), est représentée sur la même figure (6.3) que la courbe théorique.

On constate un excellent accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique ajustée pour une valeur du nombre de Schmidt $Sc = 10^6$.

Pour la solution considérée et avec le nitrate de sodium comme électrolyte support nous avons :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{0,3326}{1,18} = 0,282 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6.4)$$

d'où la valeur du coefficient de diffusion moléculaire :

$$D = 2,82 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

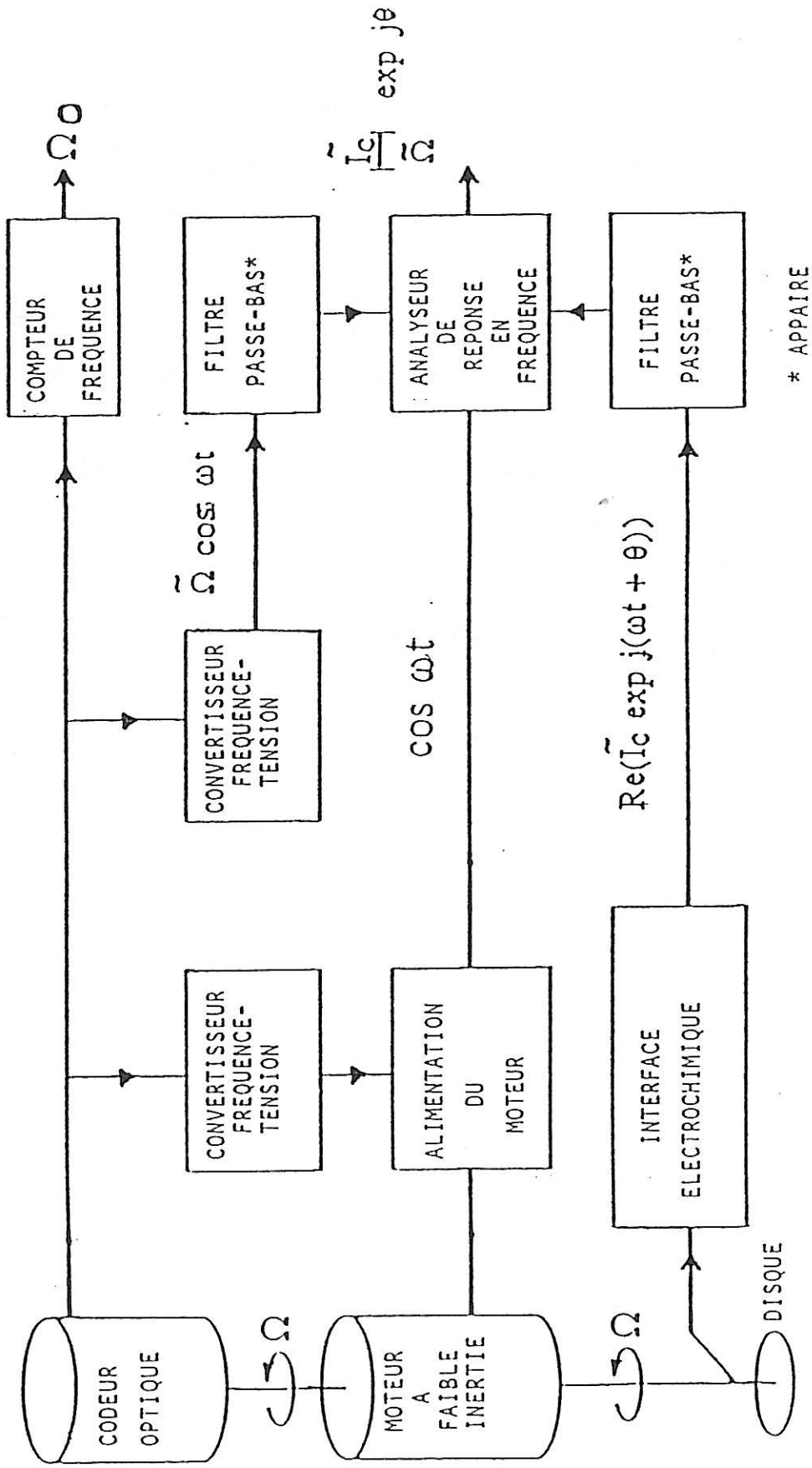


Figure 6.1

Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de l'impédance électrohydrodynamique (EHD).

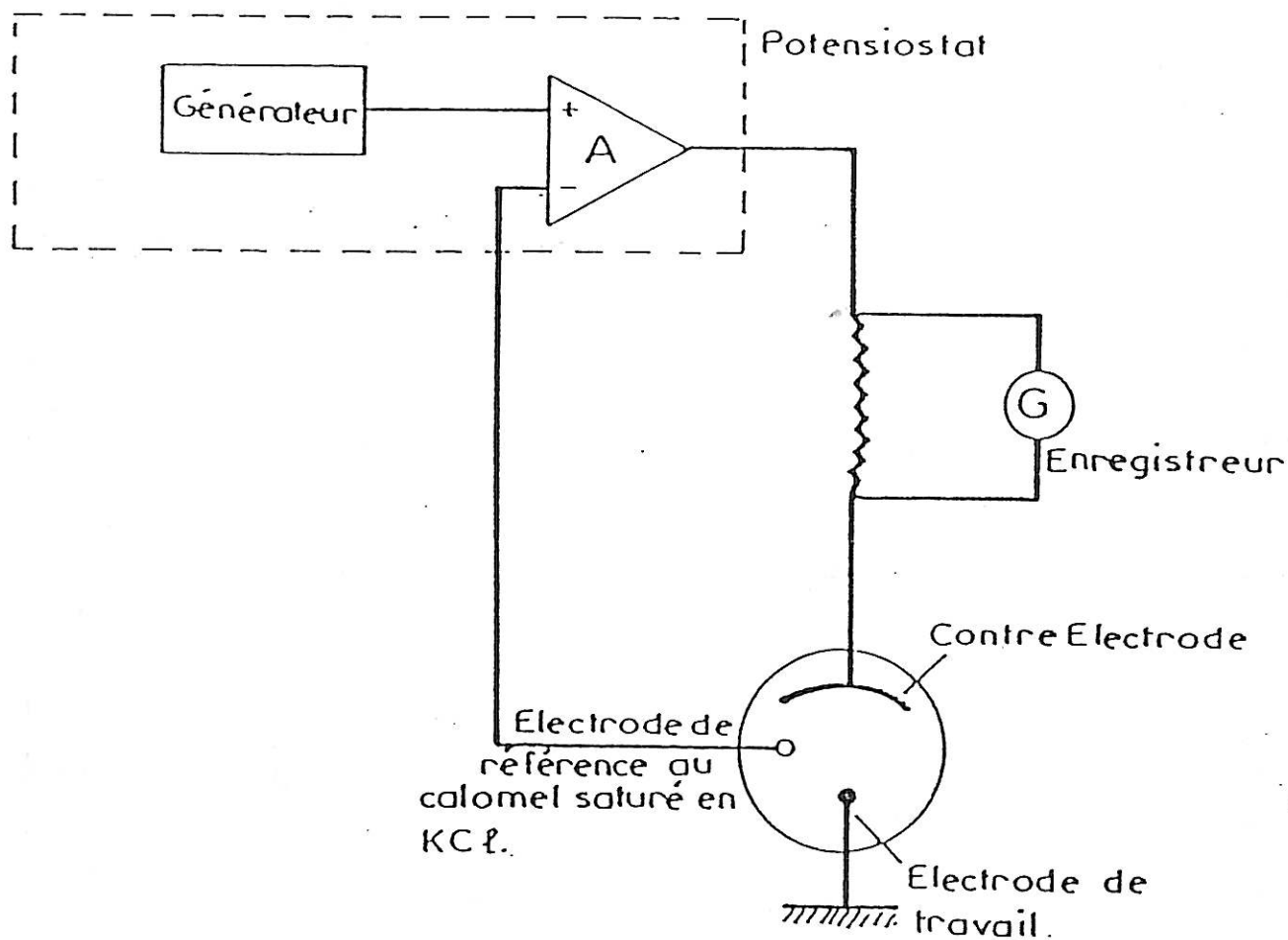


Figure 6.2

Circuit électrique.

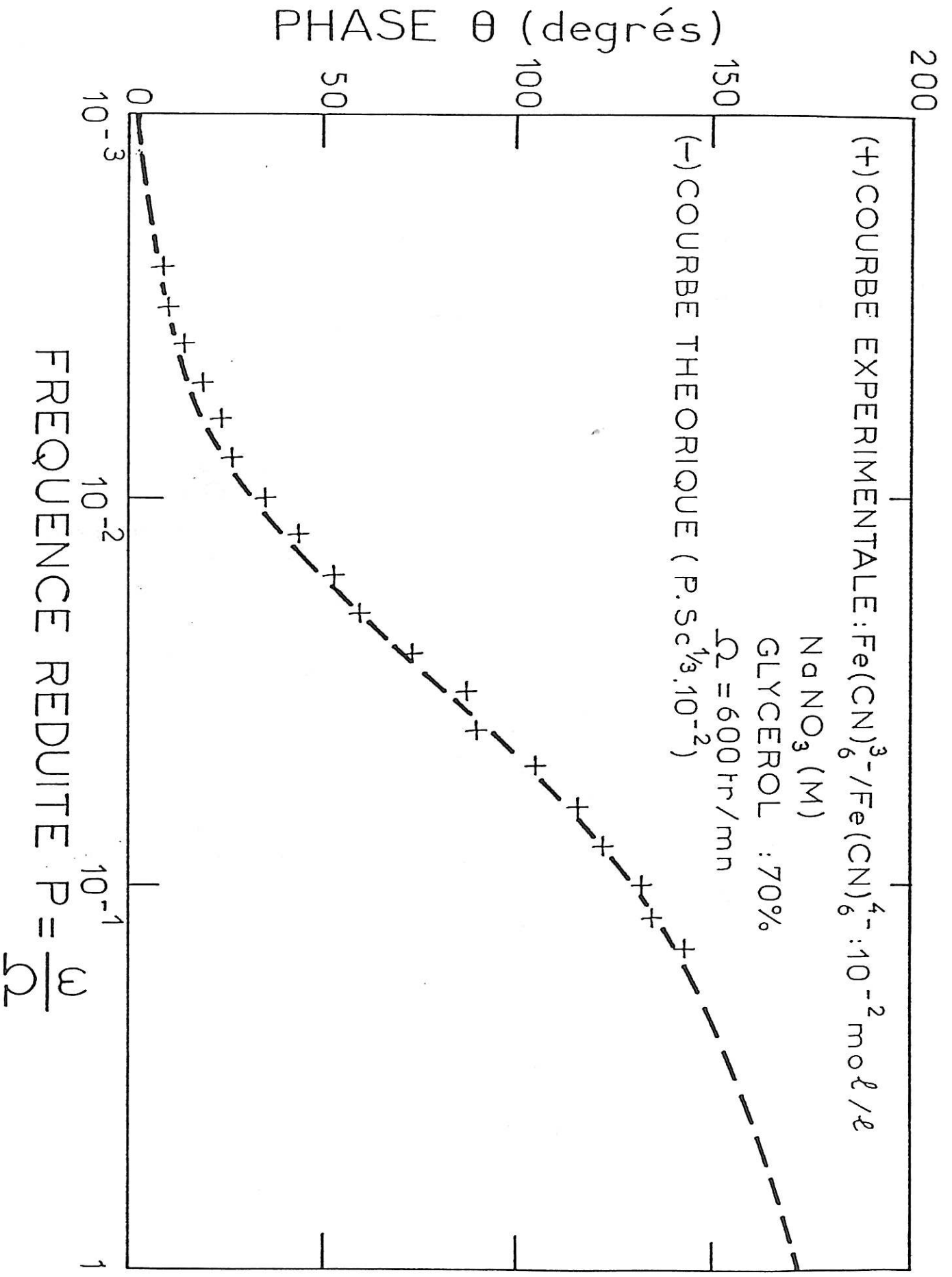


Figure 6.3

2 - MESURE EN CELLULE DE COUETTE AVEC UNE MICROELECTRODE

2.1. DISPOSITIF DE MESURE

Dans une étude expérimentale préliminaire [10] nous avons mis en évidence l'augmentation de transport de matière dans une suspension de particules en régime dilué et placée en écoulement de Couette cylindrique. Cependant le gradient de concentration était créé par une microélectrode et de ce fait la couche de diffusion était d'épaisseur faible.

Le montage électrochimique qui a été utilisé lors de cette étude (figure 6.4) est constitué d'une cellule de Couette dont le cylindre intérieur est un manchon en nickel pur utilisé comme contre-électrode. L'électrode de travail est une bande de nickel dont seule la section droite de longueur $L = 7$ mm et d'épaisseur $l = 0,3$ mm, affleure la paroi interne du cylindre extérieur réalisé en matériau isolant. Les deux cylindres ont la géométrie déjà définie dans la partie expérimentale ($R_1 = 1,95$ cm, $R_2 = 2$ cm) de sorte que le profil de vitesse est pratiquement linéaire avec un gradient :

$$\gamma = \frac{\Omega R_1}{a}, \quad (a = R_2 - R_1) \quad (6.5)$$

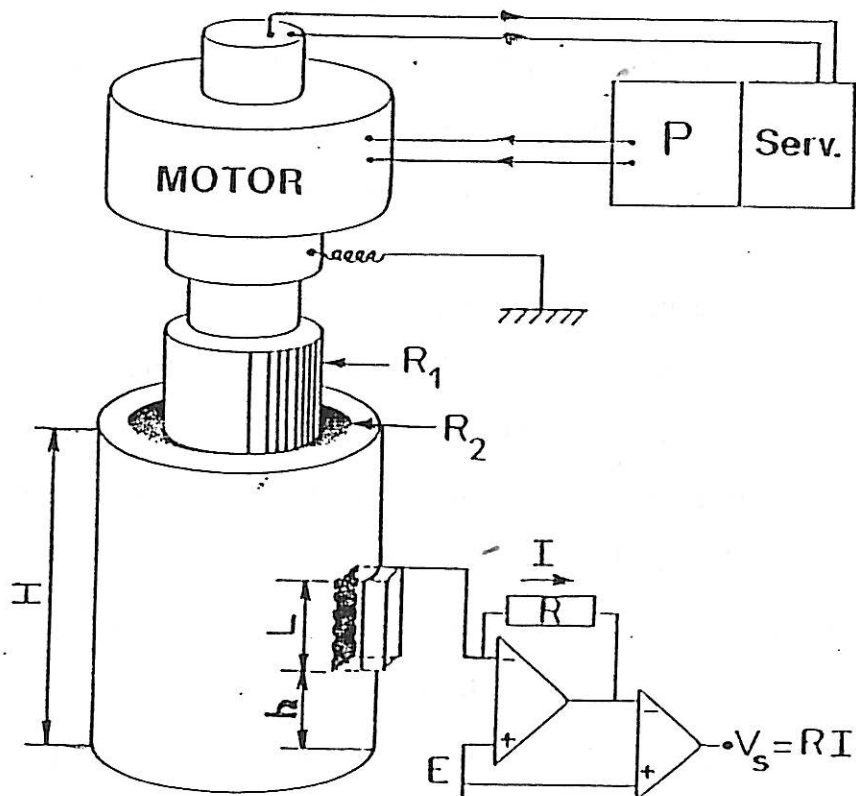
Le courant limite de diffusion I_d donné par la réaction électrochimique est mesuré sur le palier des courbes courant-potentiel à l'aide d'un amplificateur opérationnel monté en suiveur de courant.

Il est relié au flux de matière J par la relation :

$$J = \frac{I_d}{n \cdot F} \quad (6.6)$$

n est le nombre d'électrons échangés (n = 1 ici) et F est le Faraday (96500 C).

On a utilisé une suspension d'Alumine (Al_2O_3) de granulométrie 1 ou 9 μm (figure .).



$H = 9 \text{ cm}$		$h = 3.8 \text{ cm}$
$R_1 = 1.95 \text{ cm}$		$l = 0.3 \text{ mm}$
$R_2 = 2 \text{ cm}$		$L = 7 \text{ mm}$

$$\gamma = \frac{\Omega R_1}{R_2 - R_1} \quad \text{Figure 6.4}$$

Cellule de Couette et dispositif de mesure électrochimique

2.2. RESULTATS ET DISCUSSION

Par rapport au schéma de principe du modèle proposé par Keller et Léonard [11], la géométrie d'électrode utilisée introduit des différences du point de vue des conditions aux limites sur la concentration ; ces conditions sont reproduites sur la figure 6.5, où le système de coordonnées est un système local attaché à la microélectrode, l'écoulement étant assimilé

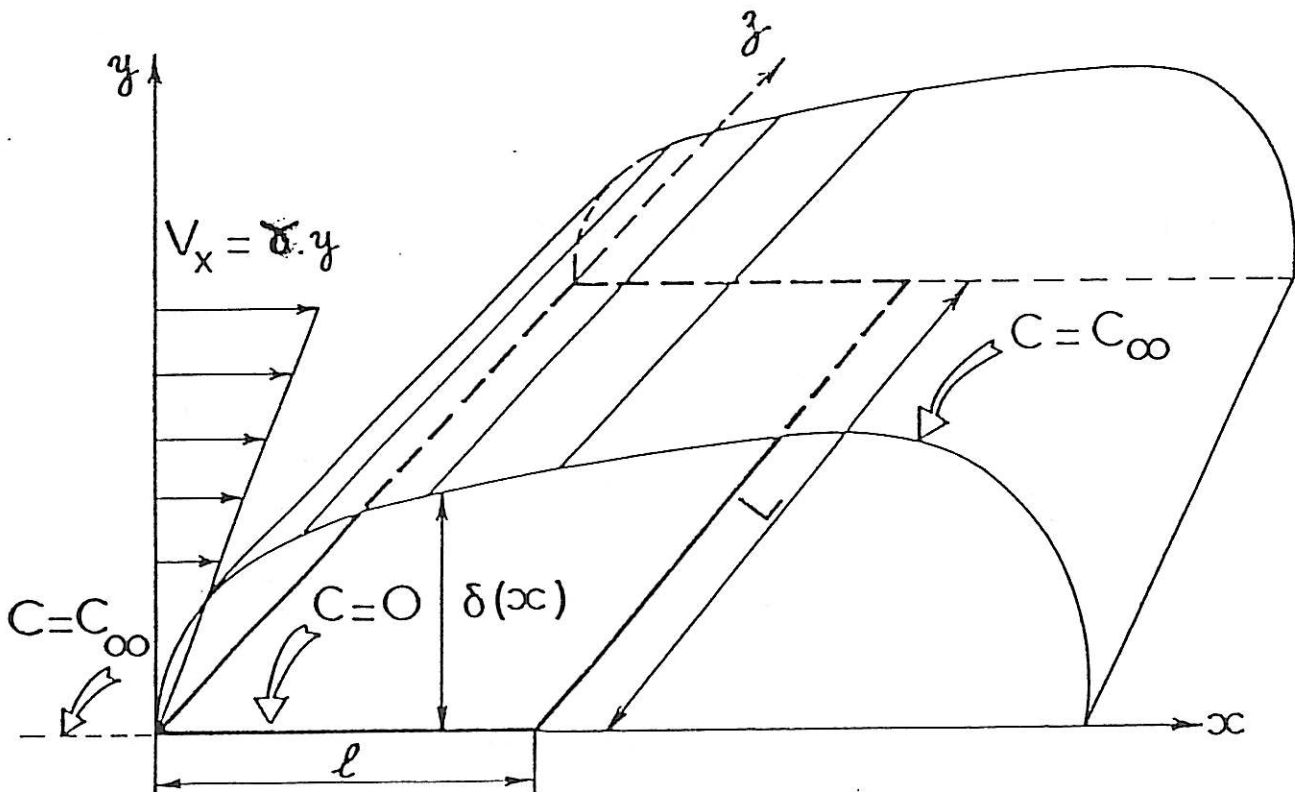


Figure 6.5

Couche de diffusion développée au voisinage d'une microélectrode rectangulaire placée dans le plan de la paroi.

dans cette région à une géométrie de type "Couette plan". Même en l'absence de suspensions, le transport de matière ne peut donc plus être purement diffusif car il apparaît un gradient de concentration suivant la direction x et l'équation du bilan de matière s'écrit :

$$V_x \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (6.7)$$

En première approximation, la solution de Levêque [12] s'applique et l'on peut déterminer l'épaisseur locale de la couche de diffusion par :

$$\delta(x) = \Gamma(4/3) \cdot \left(\frac{9Dx}{V}\right)^{1/3} \quad (6.8)$$

d'où l'on déduit le flux local par l'équation de Fick :

$$J(x) = D \cdot \frac{C_\infty}{\delta(x)} \cdot L \quad (6.9)$$

et le flux intégral donné par la relation (6.1) est :

$$J = \int_0^l J(x) \cdot dx = 0,805 \cdot C_\infty \cdot D^{2/3} \cdot V^{1/3} \cdot l^{2/3} \cdot L \quad (6.10)$$

En présence de suspensions, on remplace D par D_a dans l'équation (6.9). La complication due à l'existence d'une diffusion convective en l'absence de suspensions est ici bien moindre que dans le cas du disque tournant [4] car les suspensions "voient" toutes la même vitesse de cisaillement.

Quelle que soit l'expression choisie pour D_a entre les équations (2.13), (2.14) ou (2.16), on tire donc facilement :

$$\frac{J_{\text{suspension}}}{J_0} = (1 + \alpha \cdot Pe^\beta + \dots)^{2/3} \quad (6.11)$$

Les expériences ont été conduites avec un milieu suspendant constitué d'un mélange eau-glycérole (30 % et 70 % en volume) car l'augmentation de viscosité est un facteur favorable (cf. Ch. V), $\eta = 33,26$ cp.

La figure (6.6) représente les courbes courant-potential obtenues pour différentes vitesses de rotation du cylindre tournant pour la solution sans suspension.

La faible valeur de D mesurée par la méthode EHD permet d'augmenter le nombre de Péclet et donne plus de poids au transport par convection dû à la suspension par rapport au transport par diffusion et convection J_0 . En effet, en milieu dilué peu visqueux, le surcroît de flux de matière lié à la suspension est négligeable si la diffusivité du soluté est importante par elle-même.

A titre d'exemple les résultats bruts du flux limite en fonction de la vitesse angulaire Ω du cylindre intérieur, sur la figure (6.7), montrent bien l'effet d'une suspension à 5 % de particules d'alumine de $1 \mu\text{m}$ par rapport au milieu suspendant. Toutefois, ce mode de représentation ne met pas clairement en évidence l'effet des différents paramètres. D'après la structure de la relation (6.11) il est préférable d'adopter la représentation suivante :

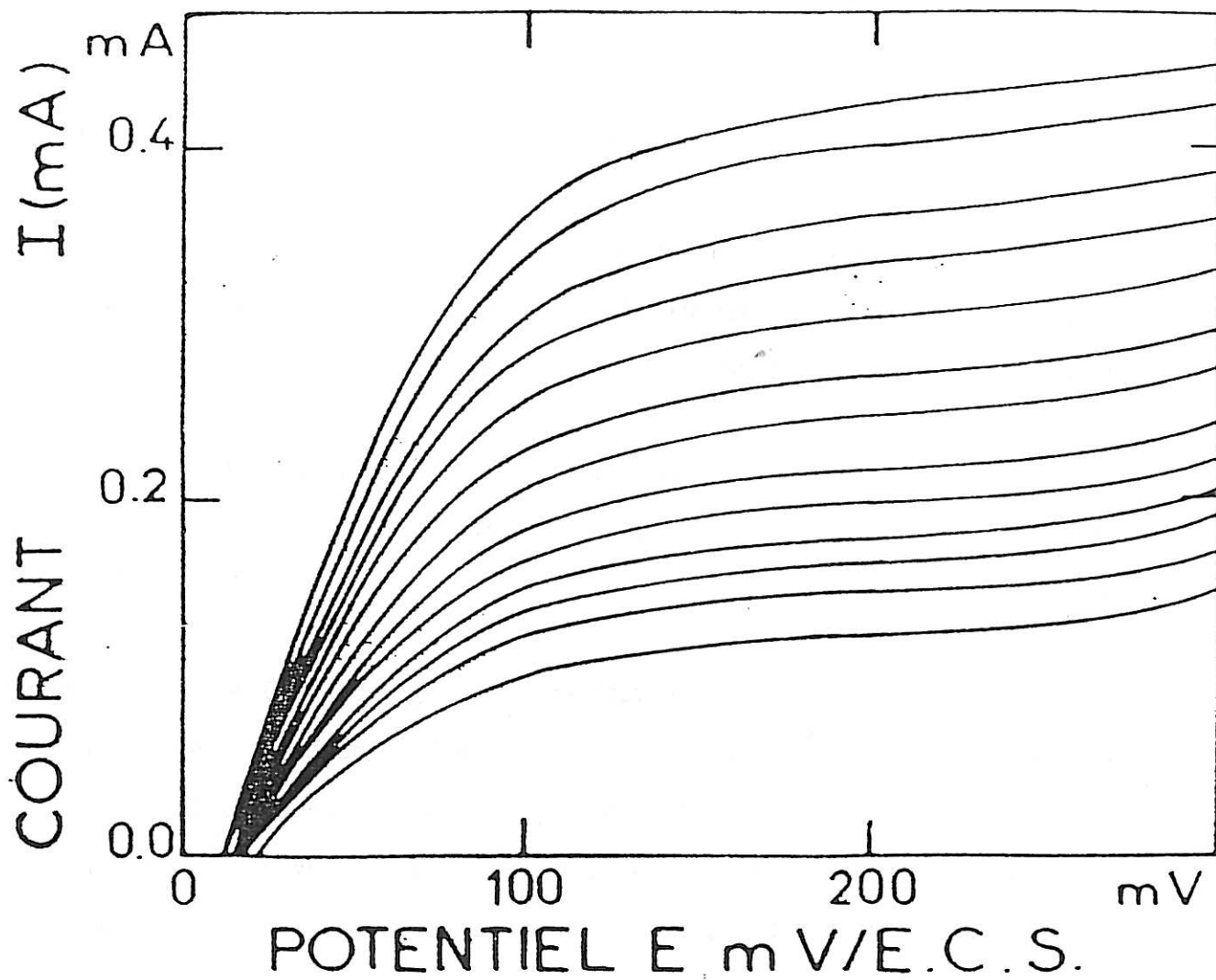


Figure 6.6

Courbes courant-potentiel cathodiques
pour le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (10^{-2}N).

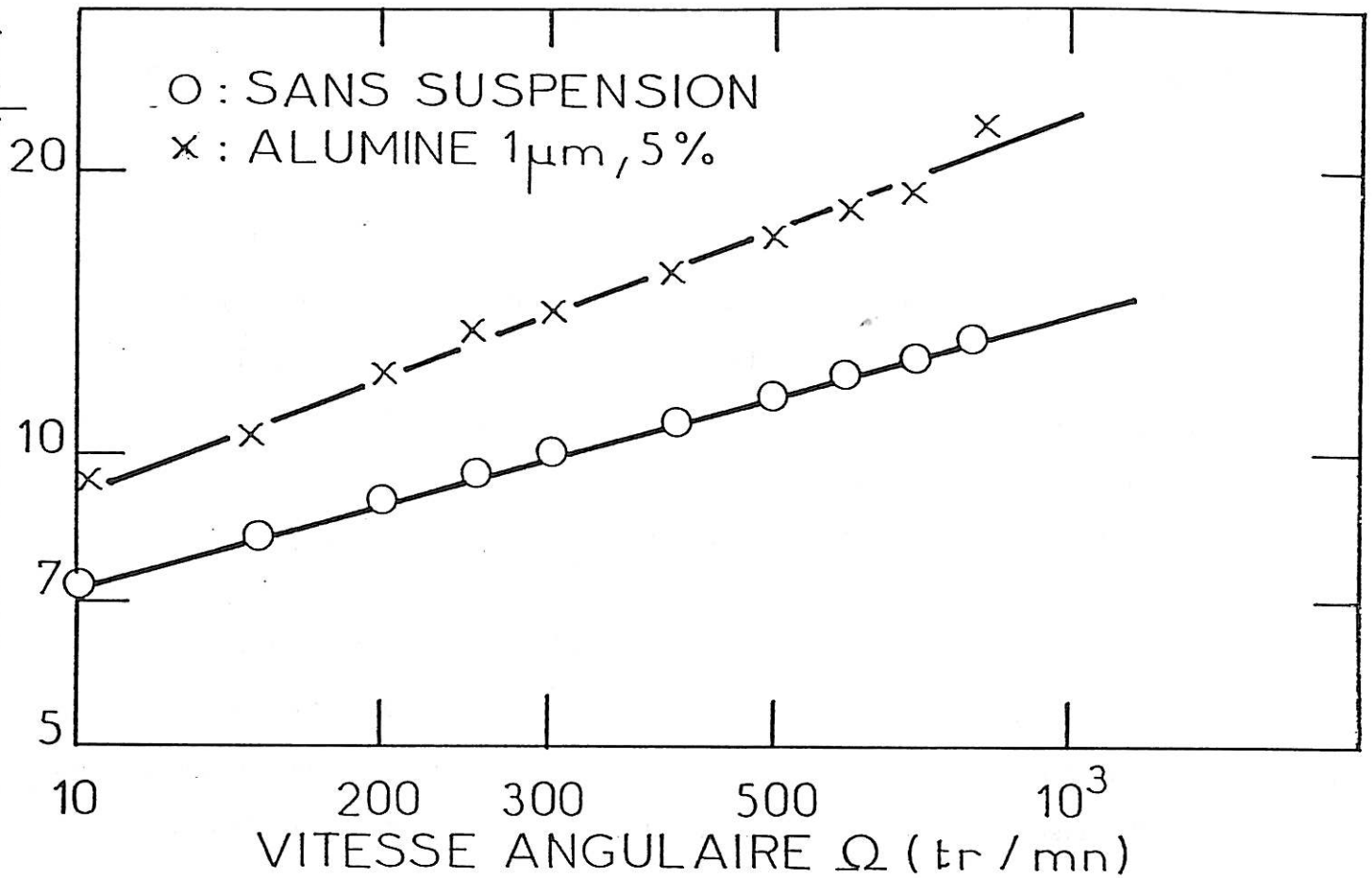


Figure 6.7

Courant de diffusion avec une suspension d'alumine (X),
1 μm , $\phi = 5 \%$, (O) sans suspensions.
Solution H_2O (30 %) - glycérole (70 %).

$$\left(\frac{J_{\text{suspension}}}{J_0}\right)^{3/2} - 1 = f(\text{Pe}) \quad (6.12)$$

Nous nous sommes en fait limités à porter Ω en abscisse (proportionnel à Pe pour des suspensions de taille donnée) en raison de la dispersion en taille des suspensions utilisées.

Ainsi, les valeurs expérimentales portées sur la figure (6.8) en coordonnées logarithmiques fournissent, par la pente des droites ajustées, une estimation de l'exposant β du nombre de Péclet, équation (6.11) ; cet exposant est compris entre 0,37 et 0,58 pour les deux diamètres de particules utilisés, c'est-à-dire inférieur ou sensiblement égal aux valeurs prévues par les modèles de Antonini et al (1974, 1978) [13].

Pour la suspension de $9 \mu\text{m}$, les valeurs relatives à la concentration $\phi = 10 \%$ sont bien supérieures à celles de la concentration 5% ; compte tenu de la différence des exposants de Pe entre les deux concentrations la comparaison des préfacteurs α , équation (6.11), n'est pas aisée mais semble montrer une dépendance plus forte que $\phi^{2/3}$.

Le désaccord le plus important vient de la dépendance avec la taille des suspensions ; en effet, si l'on veut porter les résultats en fonction de Pe et non plus de Ω , alors la courbe relative à la suspension de $1 \mu\text{m}$ se place bien au-dessus des courbes relatives à la suspension de $9 \mu\text{m}$.

L'explication de ce comportement tient aux dimensions relatives des suspensions et de l'épaisseur de la couche limite de diffusion ; avec le milieu suspendant eau/glycérole, l'épaisseur moyenne estimée à la couche de diffusion est de 3 à $4 \mu\text{m}$ pour $\Omega = 100 \text{ tr/mn}$.

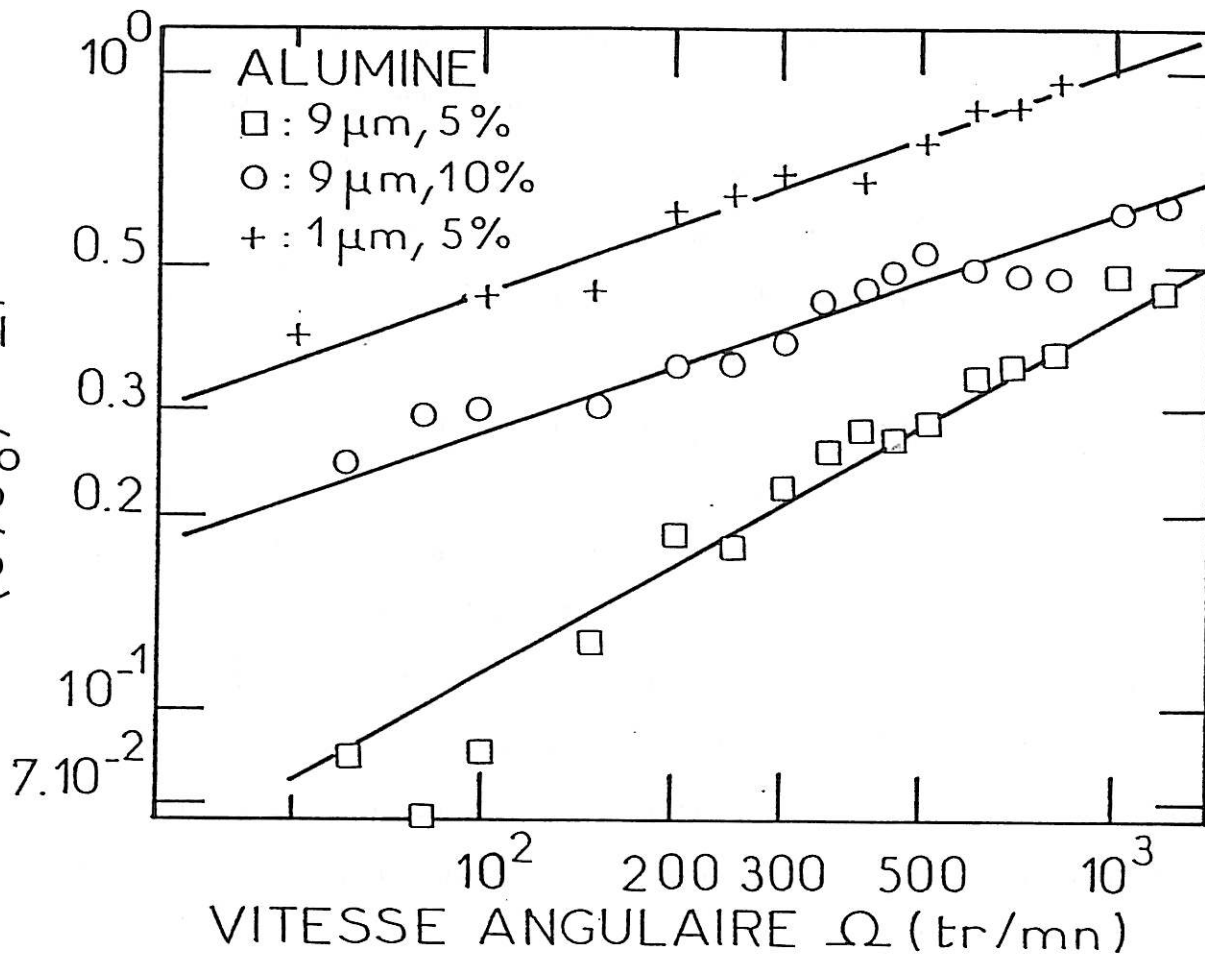


Figure 6.8

Valeurs du flux en présence de suspensions (J) réduites par la valeur du flux sans suspensions (J_0).

(+) : 1 μm, $\phi = 5\%$; (O) : 9 μm, $\phi = 10\%$; (□) : 9 μm, $\phi = 5\%$.

On peut donc concevoir pour les suspensions de 1 μm un mécanisme du type envisagé dans ce travail, alors que les particules de 9 μm agiront plutôt en venant périodiquement détruire la couche limite de diffusion. Cet effet, s'ajoutant à la possibilité de couche marginale, devrait conduire à une efficacité moindre du point de vue du courant moyen mais induire en revanche des fluctuations de plus grande amplitude du flux de matière.

Un autre effet parasite, déjà signalé lors des travaux antérieurs (Caprani et al, 1984, 1985) [4], provient de l'existence de charges électriques de surface non compensées pour les suspensions d'alumine qui se traduisent par l'adsorption des particules à la surface de l'électrode entraînant une diminution du flux mesuré par réduction de la surface active offerte à la réaction électrochimique. Cet effet, peu sensible avec les particules de 9 μm en raison de leur dimension, s'observe clairement avec les particules de 1 μm , si la mesure excède quelques minutes, par la chute progressive du courant de diffusion.

En conclusion, ces premiers résultats ont permis de montrer que l'électrochimie est un outil parfaitement adapté à l'étude du problème posé. Les premiers résultats vont qualitativement dans le sens des prédictions théoriques déjà proposées en régime dilué.

Dans la suite des résultats expérimentaux, la géométrie adoptée est conforme à celle décrite dans la partie théorique. La participation de l'ensemble de l'entrefer au processus de transfert doit permettre d'éliminer deux causes d'effets parasites :

- taille faible des suspensions par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion.
- minimisation de l'adsorption.

3 - MESURE EN CELLULE DE COUETTE AVEC UN
GRADIENT DE CONCENTRATION UNIFORME

3.1. VALIDATION DE LA METHODE EN FLUIDE MONOPHASIQUE

Afin de valider notre méthode, nous avons fait en premier temps des mesures avec une solution sans suspensions pour déterminer le coefficient de diffusion moléculaire D que l'on a déterminé dans des conditions bien contrôlées en utilisant la méthode de l'impédance EHD (cf. Ch. VI.1).

3.1.1. Mesure de D en régime stationnaire

Les électrodes étant polarisées aux potentiels fixes indiqués dans la partie "Conditions expérimentales", le cylindre intérieur tournant est polarisé à $E = -400$ mV/ECS, et le cylindre extérieur fixe étant la contre-électrode.

En l'absence d'écoulement ($\Omega = 0$), nous avons mesuré le courant stationnaire I_{∞} traversant l'électrode (obtenu après un régime transitoire de plusieurs minutes). Nous avons trouvé la valeur :

$$I_{\infty} = 0,32 \text{ mA}$$

Le courant I est relié au flux de matière J à la surface de l'électrode par la relation (4.2), et J est donné par la solution approchée de l'équation de diffusion dans l'état stationnaire (3.14). Compte tenu des conditions limites du problème, nous en déduisons l'expression de I_{∞} suivante :

$$I_{\infty} = \frac{2 C_0 F D S}{a} \quad (6.13)$$

avec :

$$C_0 = 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$S = 30 \text{ cm}^2$$

$$a = 0,05 \text{ cm}$$

On en déduit la valeur du coefficient de diffusion D :

$$D = 2,76 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cette valeur est en accord satisfaisant avec la valeur de $2,82 \cdot 10^{-7}$ obtenue par l'impédance EHD.

3.1.2. Mesure de D avec la méthode transitoire

Nous avons enregistré la réponse du courant I en fonction du temps t à la perturbation résultant d'un échelon de potentiel qui impose à $t = 0$ les conditions aux limites sur la concentration prévue par la théorie (cf. Ch. III).

La variation de I en fonction du temps (figure 6.9) est une courbe décroissante qui tend vers une valeur limite correspondant au courant stationnaire I_{∞} pour des temps très longs, ce qui est en accord avec la théorie.

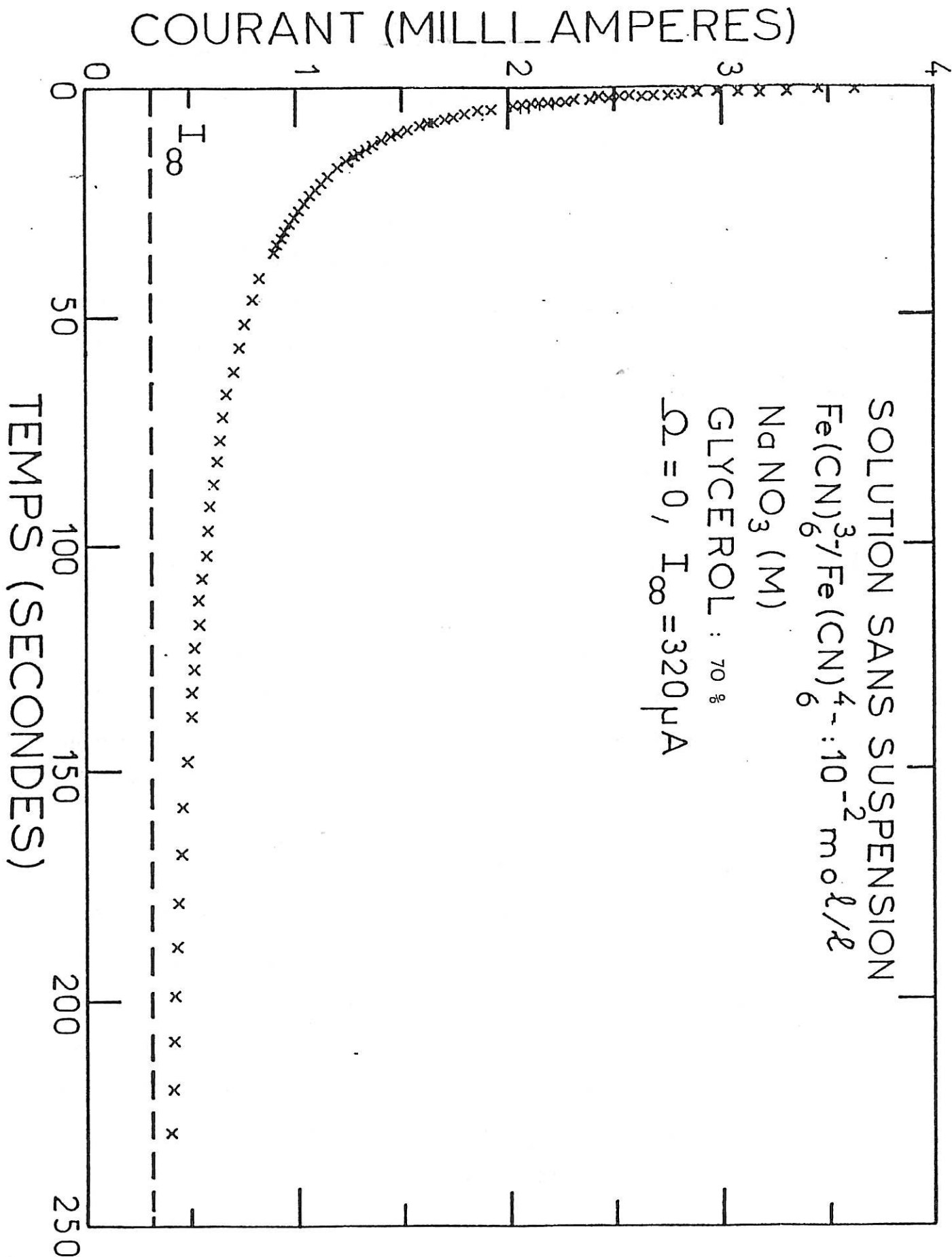


Figure 6.9

Sur cette représentation la variation de I aux temps longs n'est pas très sensible. Il est plus intéressant de représenter $\log(I - I_{\infty})$ en fonction du temps (figure 6.10).

On remarque, la figure 6.10, qu'à partir d'une certaine valeur du temps on obtient une droite de pente p, ce qui veut dire que seul le premier terme de la série (expression 3.34) de l'approximation plane, devient prépondérant. La pente p est alors proportionnelle au coefficient de diffusion. Celui-ci déterminé à partir de p vaut :

$$D = - 5,8 \cdot 10^{-2} \cdot a^2 \cdot p \cong 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\left(\frac{\text{Ln}(10)}{4 \cdot \pi^2} = 5,8 \cdot 10^{-2} \right).$$

La valeur de D déterminée par la méthode EHD est $2,82 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ qui est une valeur voisine de celle des deux méthodes stationnaire et transitoire dans l'approximation plane. Ces deux dernières méthodes présentent un inconvénient majeur, c'est qu'il faut effectuer les mesures pendant un temps très long pour avoir une bonne précision. Or dans le cas où on utilise une suspension de particules, celles-ci vont sédimenter au cours du temps, ce qui va entraîner une erreur sur la mesure des courants stationnaires. Il y a donc intérêt à effectuer la mesure du courant transitoire pendant un temps suffisamment court pour que l'effet de sédimentation soit négligeable. La méthode transitoire est donc mieux adaptée mais il faut alors utiliser l'expression exacte du courant transitoire (3.60). Pour déterminer D, j'ai utilisé une technique de simplexe d'ajustement de paramètres [14]. Dans un premier temps les coefficients du développement ont été calculés pour

100 termes. Compte tenu du fait que la technique de simplexe implique un grand nombre de passages et que le nombre de termes du développement retenu est élevé, plutôt que de recalculer l'expression théorique à chaque passage, j'ai créé un tableau extrêmement serré de la variable (D.t). En effet, il n'y a que deux paramètres à ajuster, I_{∞} et D, le premier apparaissant, en fait, comme une valeur de normalisation. Pour chaque valeur de t expérimentale et chaque valeur de D considérées, le programme effectue une interpolation linéaire pour calculer la valeur ajustée du courant. Le traitement des 100 points de mesure demande alors moins d'une minute.

Il faut remarquer que la prise en compte de l'ensemble de la réponse temporelle donne des résultats médiocres. Pour obtenir des valeurs cohérentes avec celles issues de la mesure stationnaire, il faut éliminer les valeurs aux temps courts (jusqu'à une dizaine de secondes environ). Ceci confirme l'analyse de la partie méthodologique (Ch. V) mettant en lumière le rôle de la cinétique de la réaction électrochimique, de la capacité de double couche et de la résistance d'électrolyte. Les valeurs de temps minimum trouvées expérimentalement sont un peu plus élevées que celles estimées au chapitre V.

La valeur de D ajustée est de $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, et donc également cohérente, bien que plus faible, avec la mesure stationnaire et celle de l'impédance EHD.

La technique mise au point est donc bien validée.

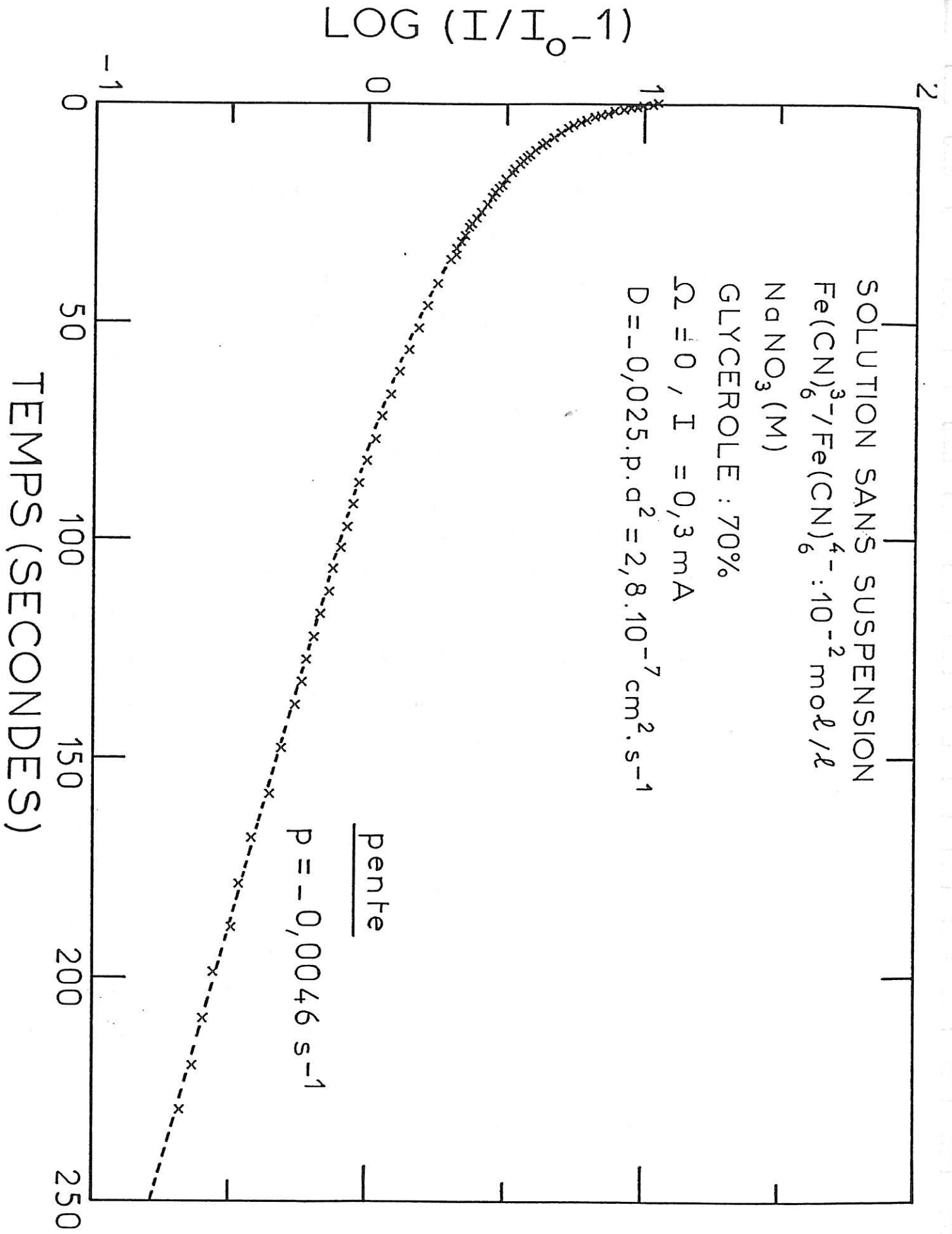


Figure 6.10

3.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE ROTATION EN L'ABSENCE DE SUSPENSION

Sur la figure 6.11, j'ai représenté les valeurs du courant réduites par la valeur théorique ($I_0 = 0,31 \text{ mA}$), obtenues pour différentes vitesses de rotation du cylindre intérieur en l'absence de suspension. Il y a une très légère augmentation du courant avec Ω , contrairement à ce qui est prévu théoriquement. Ce comportement s'observe aussi sur la réponse temporelle (figure 6.12). Puis, au-delà d'environ 300 tr/mn, l'augmentation du courant est plus brutale. On peut invoquer deux effets principaux pour expliquer ce comportement :

3.2.1. Effet de température

Nous avons constaté qu'il peut y avoir un échauffement de la solution de quelques degrés entre le début et la fin d'une mesure pour Ω non nulle. Cette augmentation de température est due au frottement visqueux de la solution entraînant ainsi une augmentation du courant mesuré.

L'équation enthalpique pour le fluide homogène en écoulement s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial h}{\partial t} + V \cdot \Delta h \right) &= \frac{\partial P}{\partial t} + u \cdot \nabla P \\ &+ \tau^* \cdot \nabla V + \lambda \cdot \Delta T \\ &+ \rho g V \end{aligned} \tag{6.14}$$

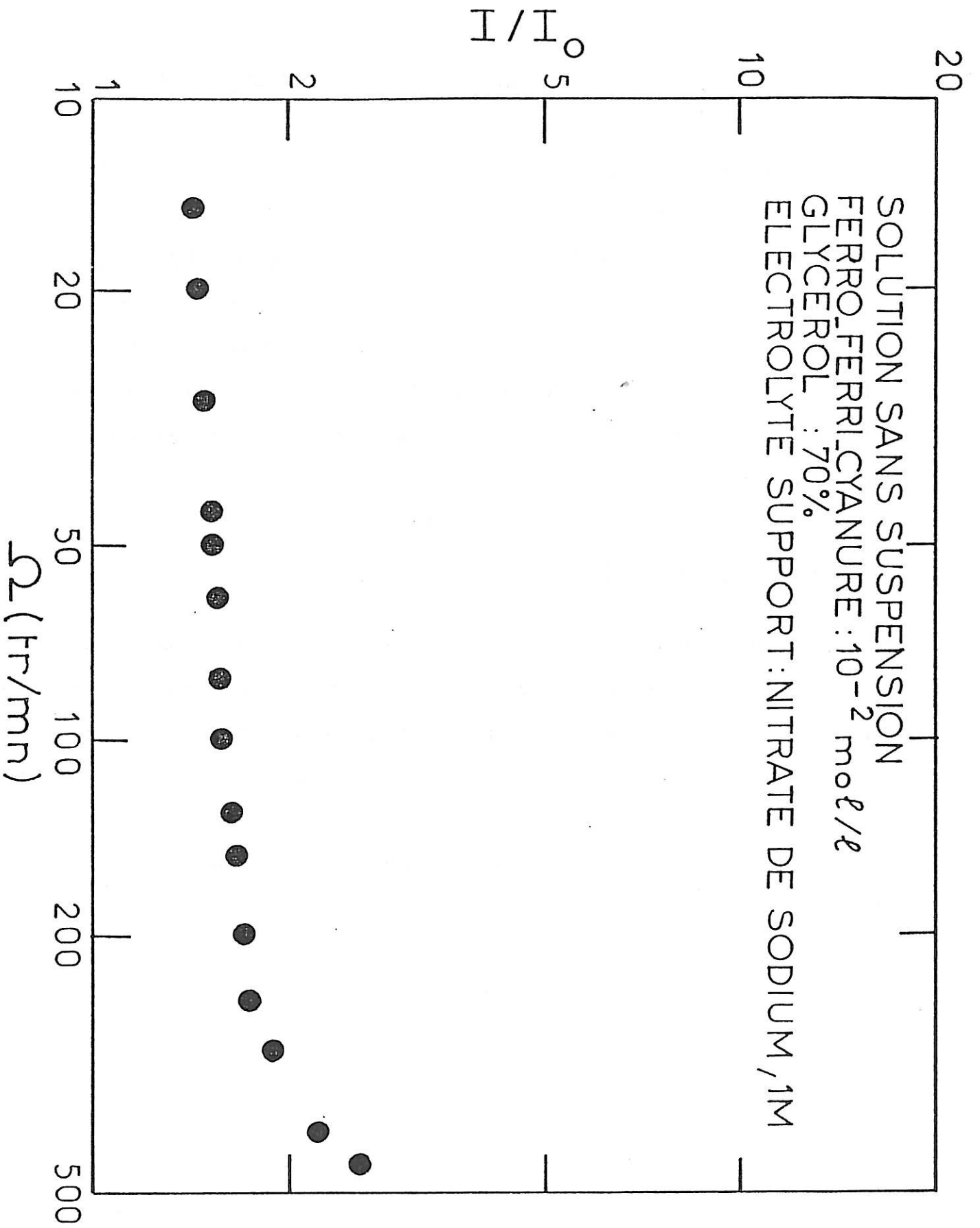


Figure 6.11

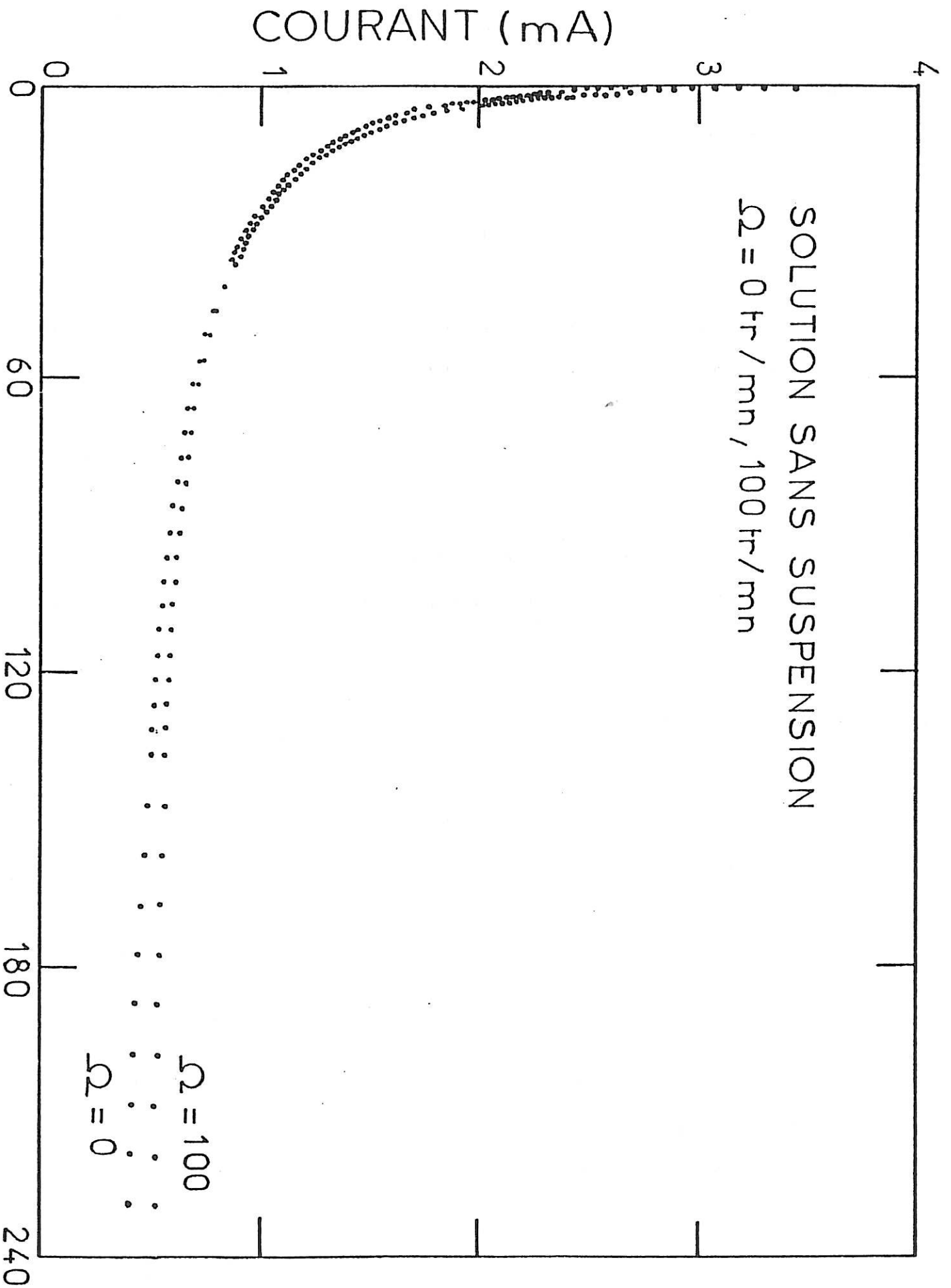


Figure 6.12

En négligeant le terme de dissipation et à pression P constante, cette équation devient :

$$\rho C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \tau * \nabla V = \eta \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 \quad (6.15)$$

* est le produit tensoriel et η la viscosité dynamique. Le gradient de vitesse est supposé linéaire, l'équation précédente devient :

$$\rho C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \eta \left(\frac{V_0}{a}\right)^2 \quad (6.16)$$

Sans tenir compte des pertes par conduction à travers les parties métalliques du système (électrodes), la température du fluide s'élève pendant une seconde de :

$$dT = \frac{\eta}{\rho C_p} \cdot \left(\frac{V_0}{a}\right)^2 \quad (6.17)$$

Avec $C_p \cong 10^4$ J/Kg.K, $\rho = 1,18$ g/cm³ et $\eta \cong 30 C_p$, nous avons pour $\Omega = 100$ tr/mn, une augmentation de température de $dT \cong 0,5^\circ$ par seconde.

3.2.2. Domaine de stabilité

D'après la géométrie du système de Couette cylindrique, la convection due à l'écoulement du fluide n'est pas directement impliquée dans le transfert de matière entre les deux électrodes. Le flux étant perpendiculaire

à l'écoulement, il devrait donc être indépendant de la vitesse de rotation Ω du cylindre tournant, pour la solution sans suspension.

Dans le domaine de vitesse inférieur à 300 tr/mn (figure 6.11), la légère augmentation du courant peut être due à l'effet de température analysé dans le paragraphe précédent. Par contre, pour les valeurs de Ω supérieures à 300 tr/mn, le courant augmente très brutalement avec des fluctuations importantes. Cette forte augmentation peut s'expliquer par l'apparition du régime tourbillonnaire avant la transition vers le régime turbulent (cf. Ch. II.6).

Cependant le nombre de Taylor critique théorique de 40 correspondrait à Ω_c d'environ 6000 tr/mn, soit une valeur 20 fois plus grande que celle observée. Rappelons que la configuration où le cylindre intérieur est en rotation est nettement plus instable. Il faut signaler d'ailleurs que des variations brutales de la vitesse de rotation déclenchent la transition à des vitesses de rotation nettement inférieures à 300 tr/mn.

La courbe $I_\infty = f(\Omega)$ de la figure 6.11, nous a servi de courbe de référence pour les mesures en présence de suspension car nous avons tenu compte de cette très légère dépendance pour analyser les résultats en fluides diphasiques.

3.3. RESULTATS DES MESURES AVEC SUSPENSION

3.3.1. Suspension de verre

Les résultats bruts des mesures transitoires du courant $I(t)$ sont représentés sur les figures 6.13 et 6.14, pour $\Omega = 100$ tr/mn, en réduisant le courant par la valeur du courant stationnaire ($t \rightarrow \infty$) sans suspension à la même vitesse $I_0(\Omega)$.

On remarque que le courant stationnaire est atteint plus vite que dans le cas de la solution sans suspension. Ceci montre, en accord avec l'expression théorique (3.60), une augmentation du coefficient de diffusion apparent D_{app} tenant compte de l'effet dû au mouvement des particules sur le transport de masse. Il y a bien augmentation de la constante de temps en présence de particules.

Les courants stationnaires normalisés par la valeur I_0 ($\Omega = 0$) obtenus à différentes vitesses angulaires avec des billes de verre de $15 \mu\text{m}$ à 2 %, 4 % et 6 % en volume de solution et des billes de verre de $40 \mu\text{m}$ à 2 % et 5 % en volume sont représentés sur les figures 6.15 et 6.16. Ces figures montrent bien une augmentation du flux de matière avec la concentration de la suspension tant qu'on reste en régime dilué où la vitesse de sédimentation est faible. Pour les concentrations de 5 % et 6 %, la sédimentation est plus rapide (cf. Ch. V.1) et l'augmentation du flux de matière moins importante.

$$I(\Omega) / I_0(\Omega)$$

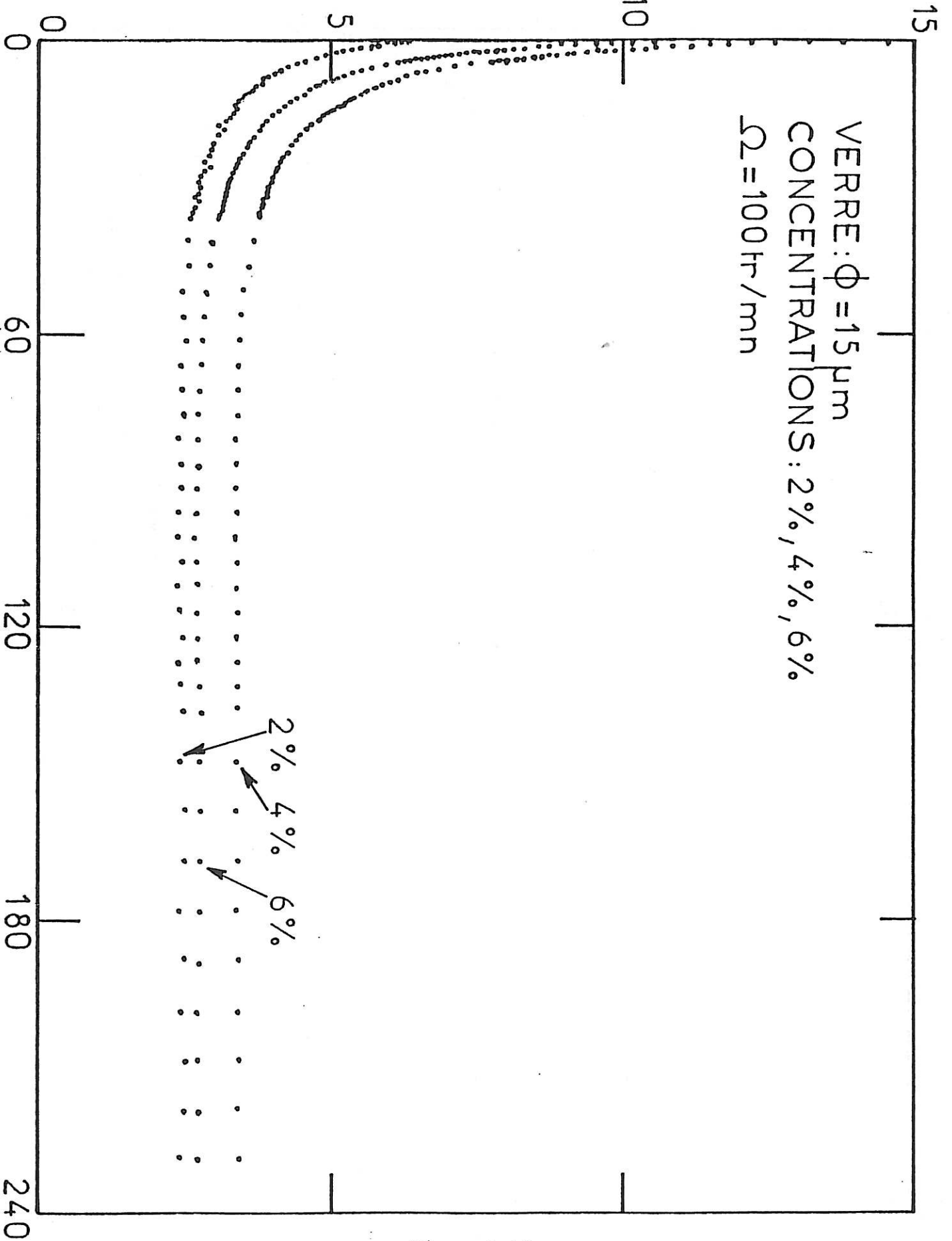


Figure 6.13

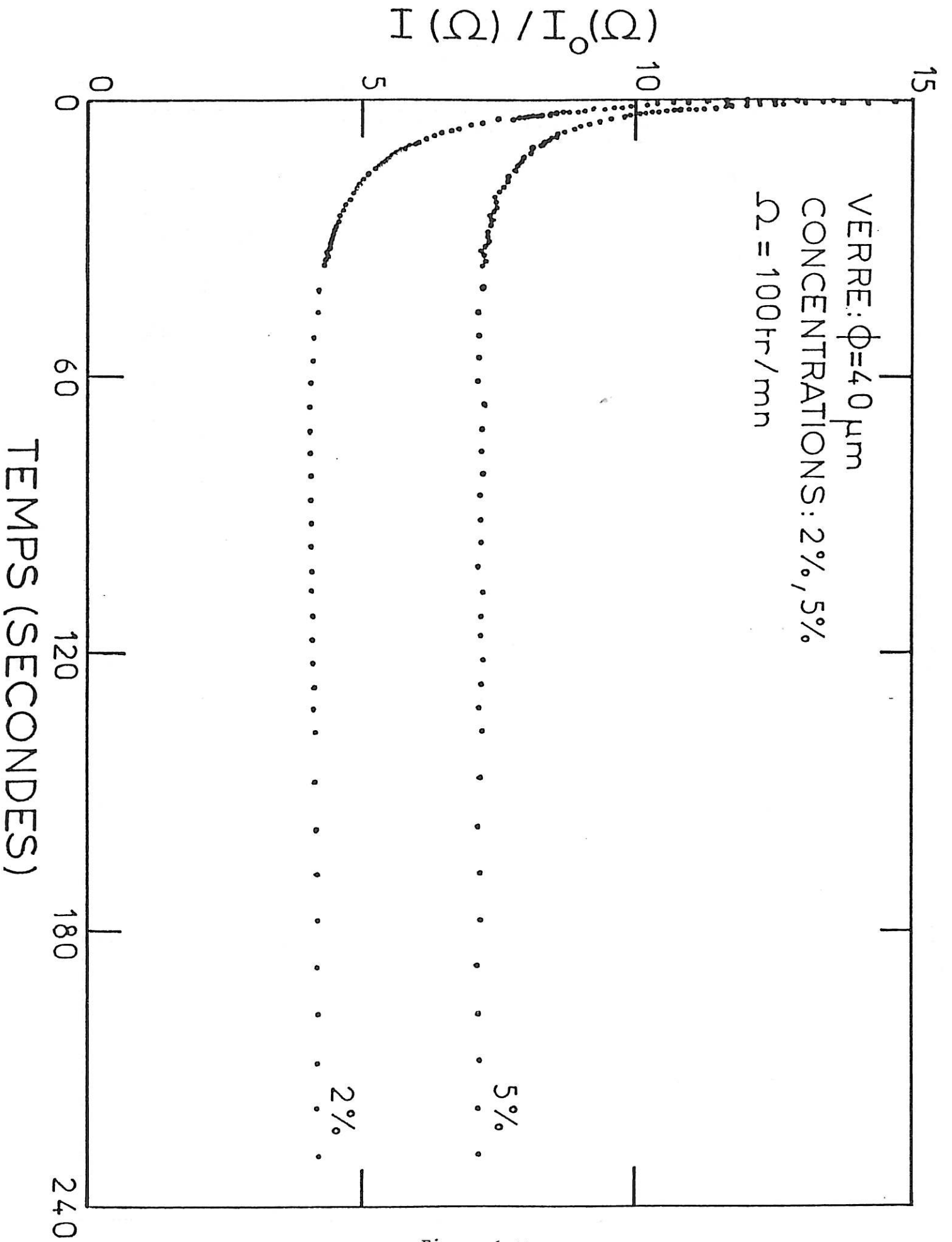


Figure 6.14

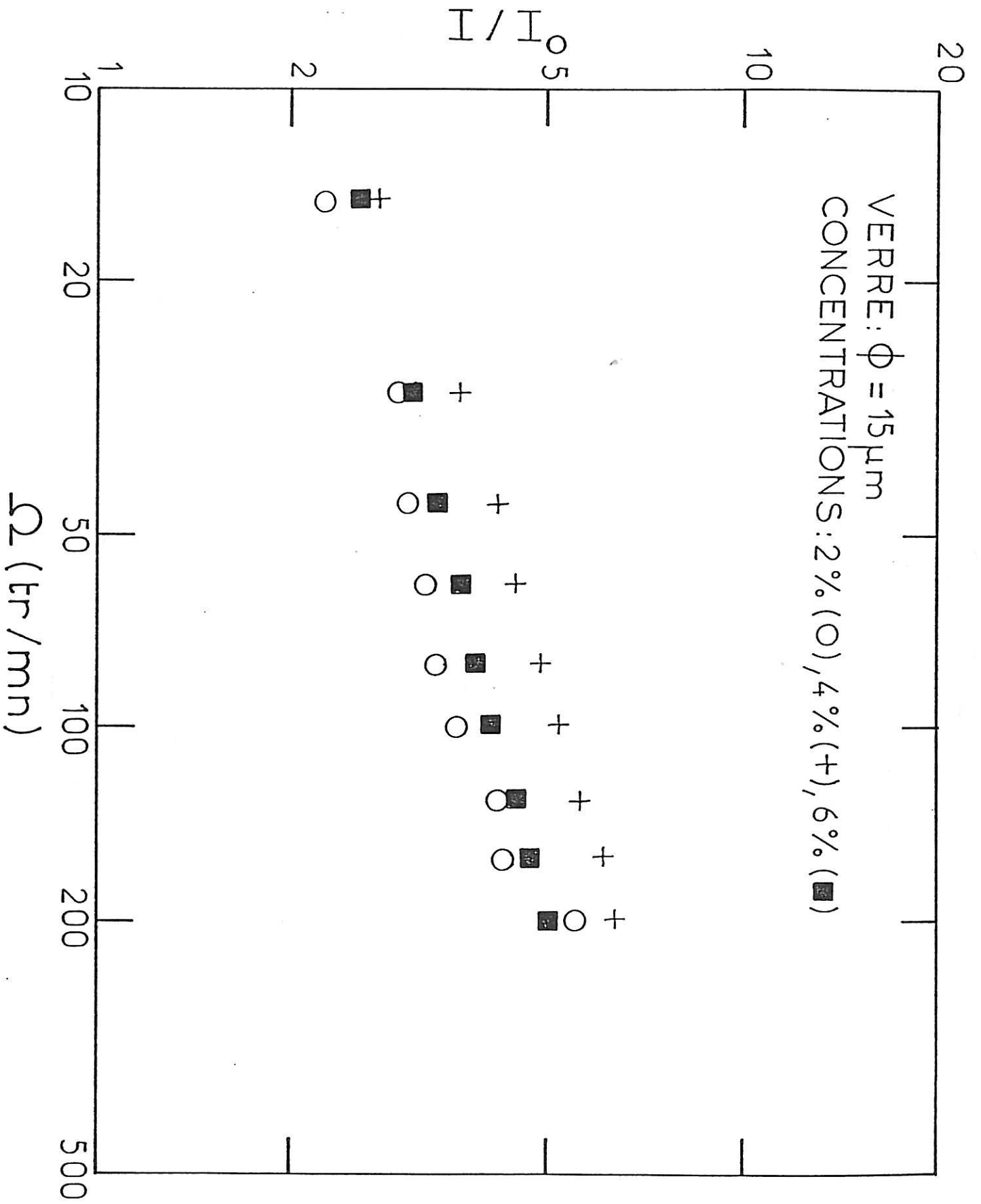


Figure 6.15

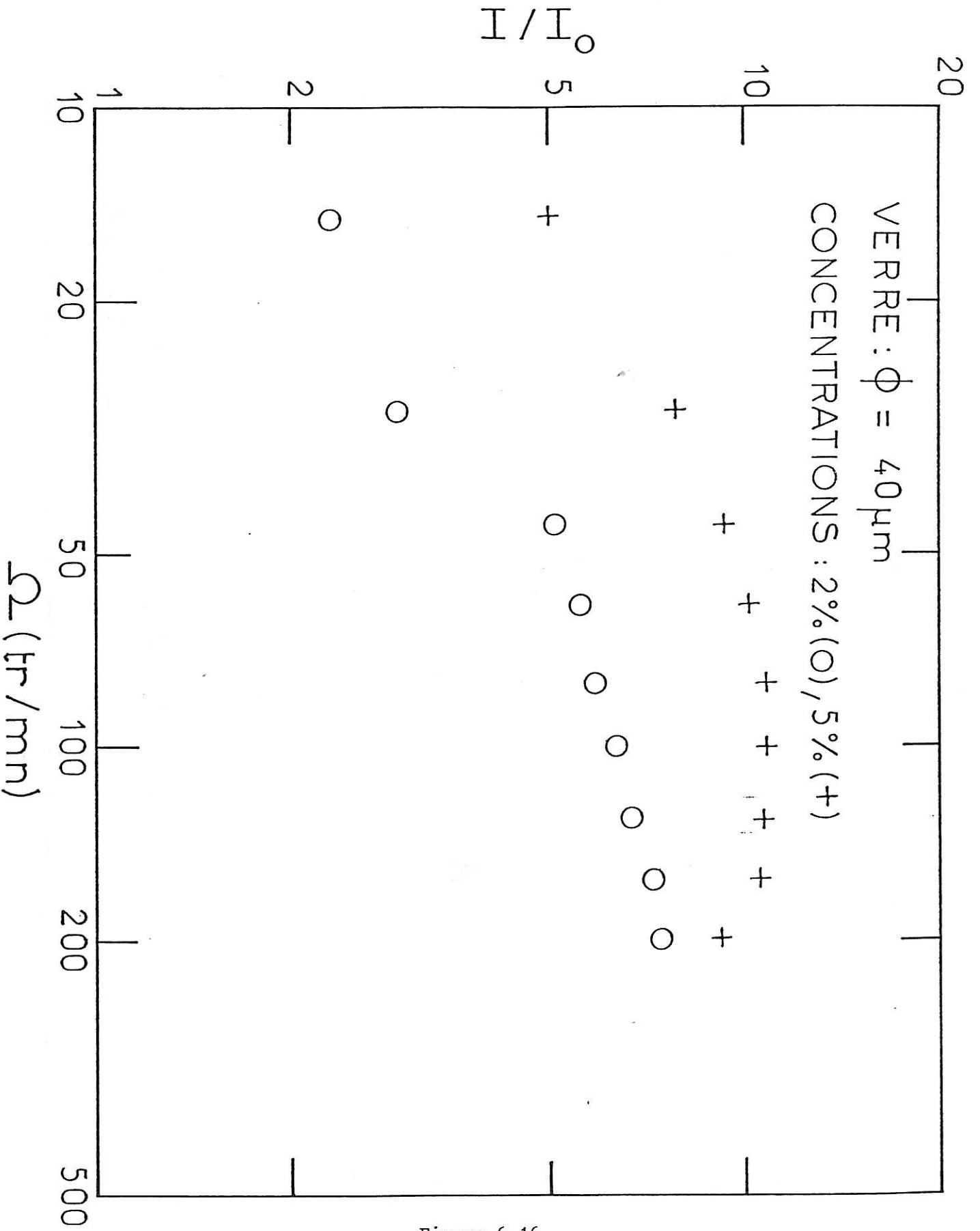


Figure 6.16

Les suspensions de billes de verre satisfont aux conditions requises par la théorie sur différents points : sphéricité, polydispersité faible et agrégation due aux charges électriques de surface, a priori faibles. Nous utiliserons donc ces résultats pour établir une corrélation expérimentale.

D'après l'étude bibliographique et les différents modèles proposés (cf. Ch. II), le flux de matière J en présence de suspension peut s'exprimer sous la forme :

$$J = J_0 (1 + K \cdot \phi^\alpha \cdot Pe^\beta) \quad (6.18)$$

J_0 étant le flux de matière sans suspension.

Pour déterminer le coefficient K et les exposants α et β dans l'expression (6.18) nous avons représenté l'ensemble des données sur la figure 6.17, en échelle log-log, $\frac{I_\infty(\Omega)}{I_0(\Omega)} - 1$ en fonction du Pe . L'exposant β est donné par la pente de la droite. Les valeurs expérimentales ne s'alignent pas parfaitement et on observe une déviation aux nombres de Peclet grands; ceci peut être expliqué par un effet de sédimentation cumulatif, les mesures étant effectuées à vitesses croissantes.

Les exposants β déterminés aux différentes concentrations donnent une valeur moyenne d'environ 0,5 (entre 0,45 et 0,55).

L'exposant α estimé à 0,8 est entaché d'une erreur importante du fait du problème de sédimentation. Le coefficient K vaut alors 0,2.

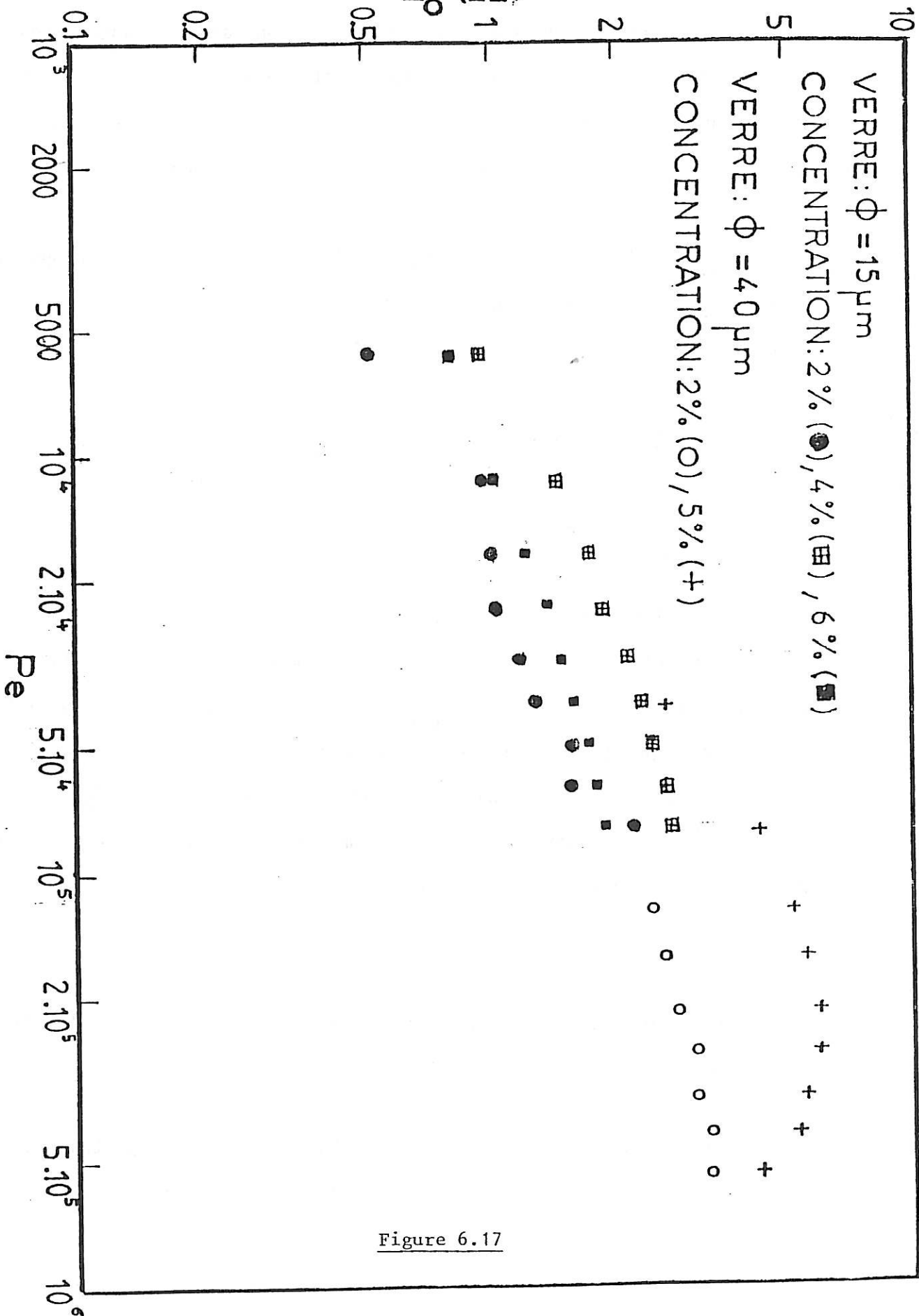


Figure 6.17

3.3.2. Suspension d'alumine

Les figures 6.18 à 6.22 représentent la variation en fonction du temps de $\log \left(\frac{I(t)}{I_{\infty}(\Omega)} - 1 \right)$ pour $\Omega = 100$ tr/mn.

Les valeurs des courants stationnaires I/I_0 obtenus à différentes vitesses de rotation et pour des concentrations volumiques de suspension de 2 %, 4 %, 5 % ou 6 % et des dimensions de particules de 1 μm , 3 μm et 9 μm , sont représentées sur les figures 6.23, 6.24 et 6.25.

A partir des courbes (figures 6.26, 6.27 et 6.28) nous avons obtenu les valeurs de l'exposant β pour les trois dimensions de particules d'alumine utilisées comprises entre 0,4 et 0,5.

Si l'on tente une représentation unique, fonction de Pe comme pour les billes de verre (figure 6.29), on obtient des droites différentes.

En prenant comme référence la relation trouvée pour les billes de verre et en ajustant le nombre de Peclet, on peut déterminer une taille apparente de particules nettement supérieure à la valeur théorique :

$$Pe = \frac{R_1}{2 a D} \cdot r_a^2 \cdot \Omega \quad (6.19)$$

On trouve ainsi :

$$r_a (1 \mu) \cong 17 \mu\text{m}$$

$$r_a (3 \mu) \cong 18 \mu\text{m}$$

$$r_a (9 \mu) \cong 26 \mu\text{m}$$

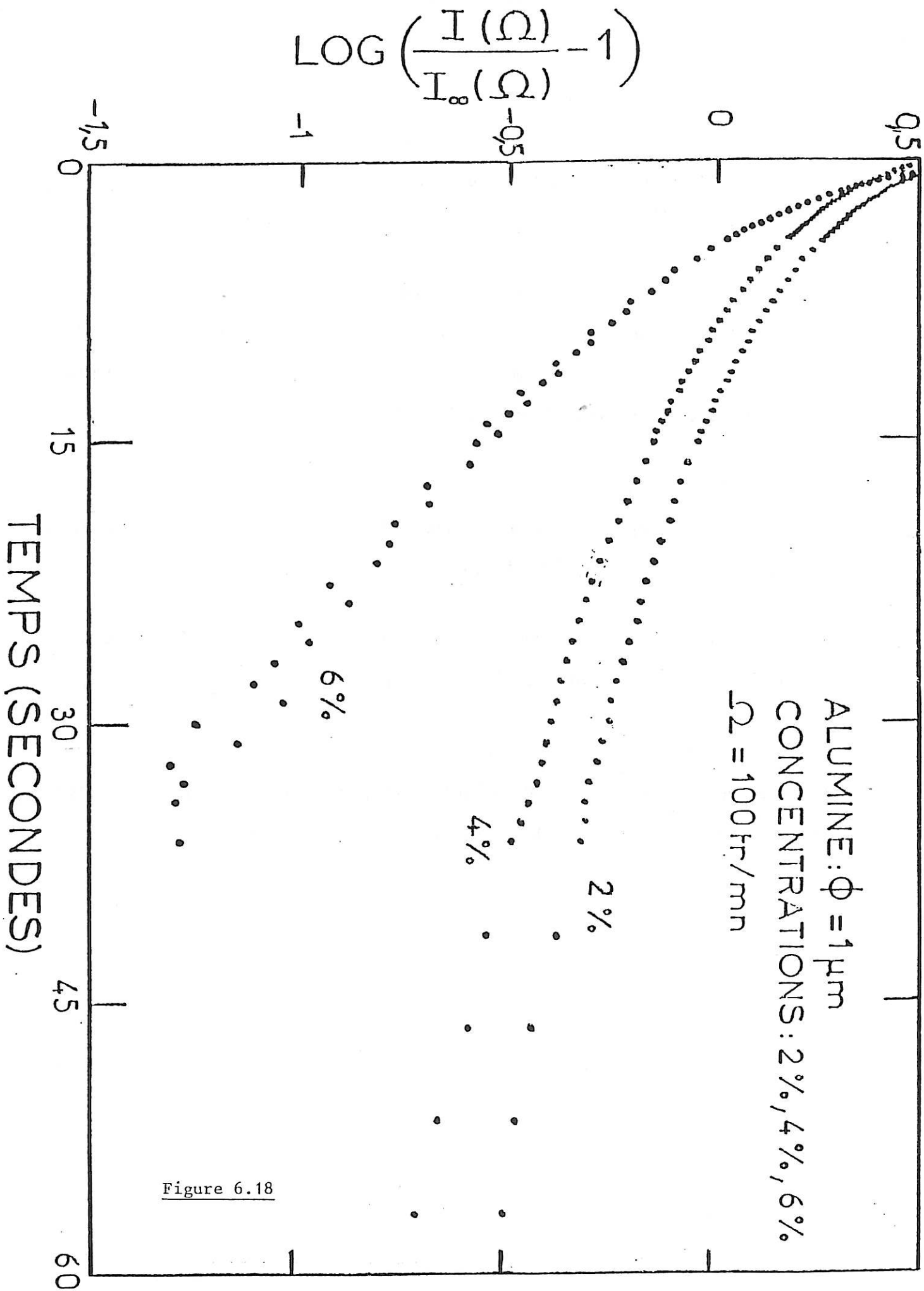


Figure 6.18

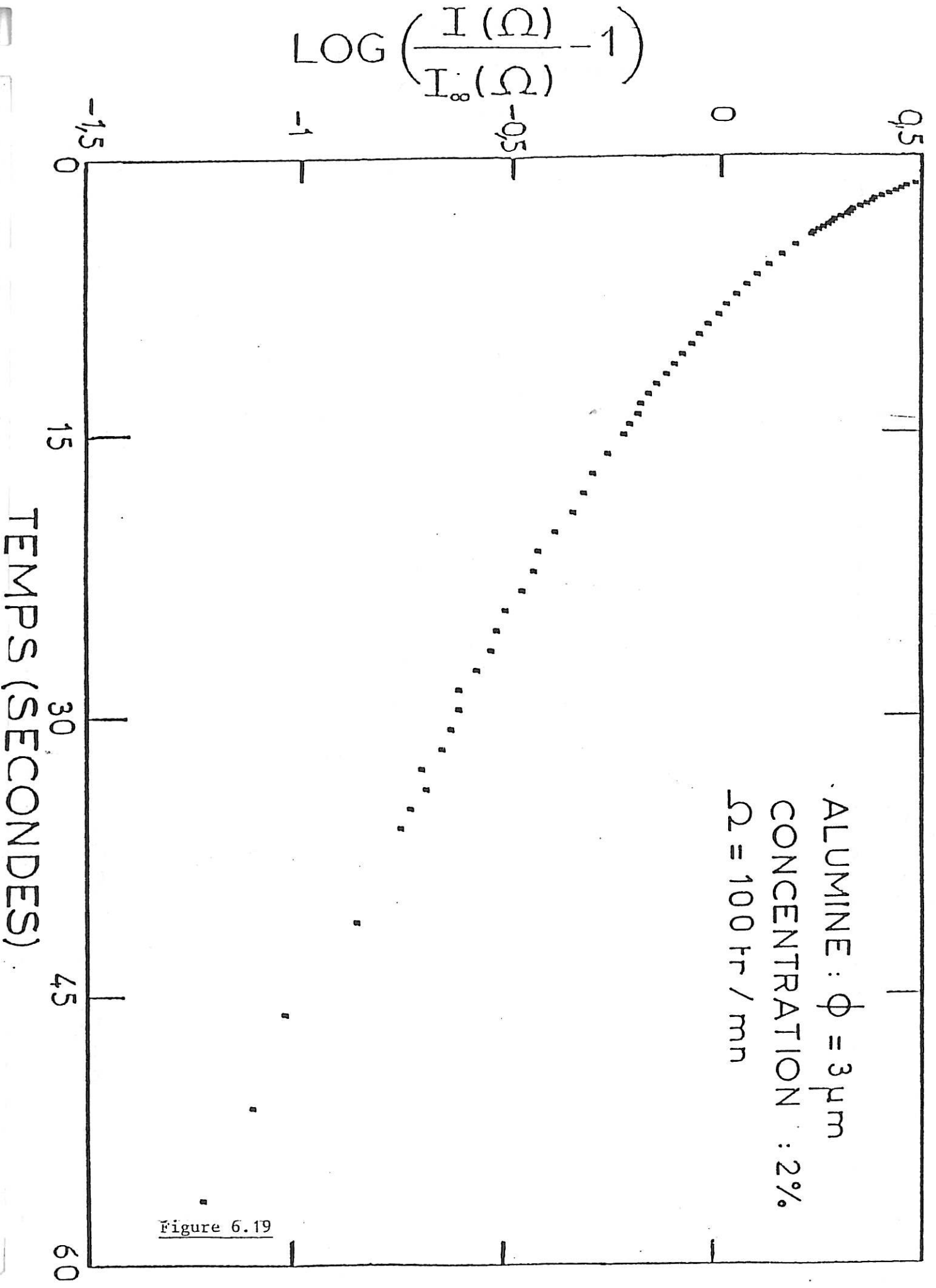


Figure 6.19

$$\text{LOG} \left(\frac{I(\Omega)}{I_0(\Omega)} - 1 \right)$$

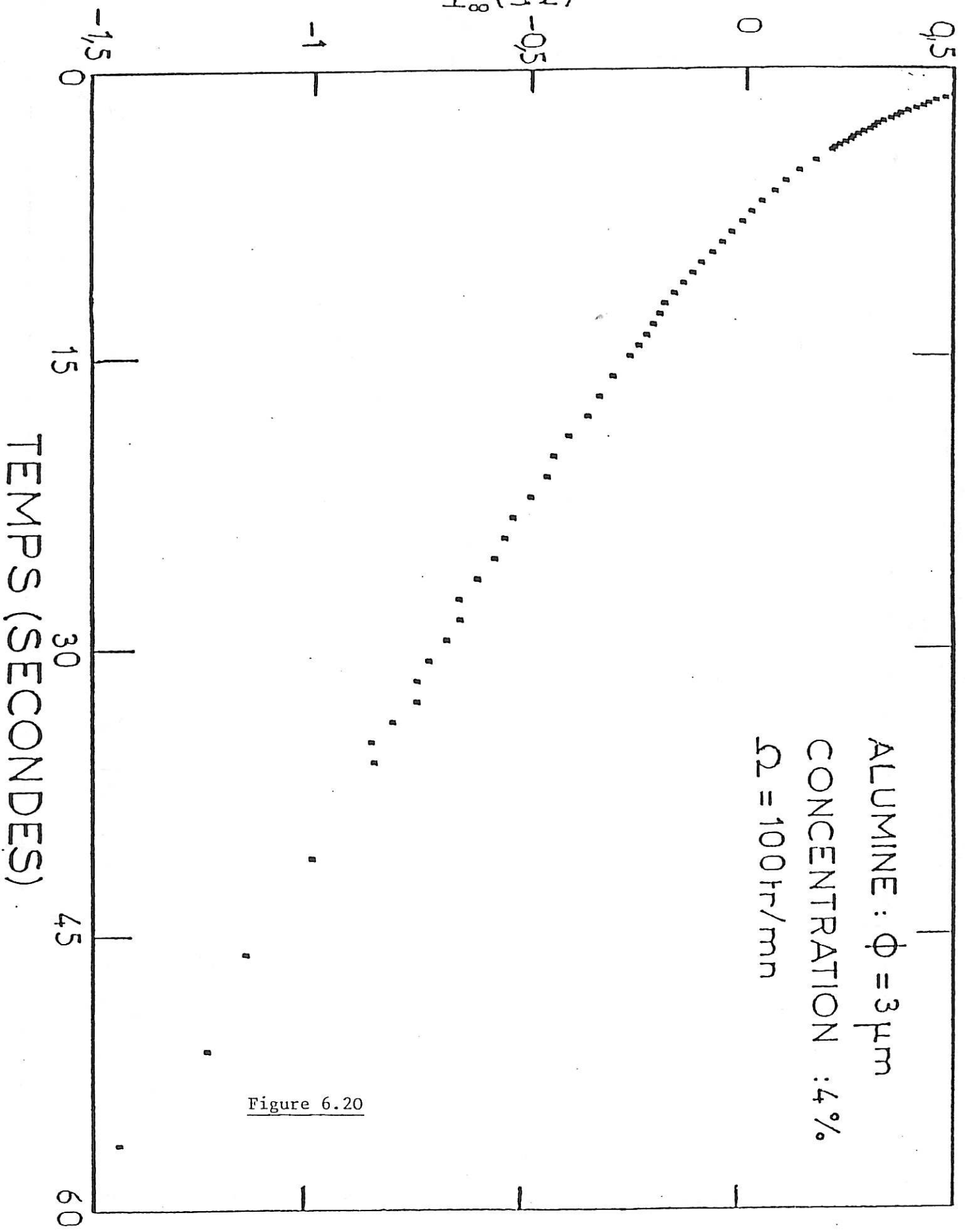


Figure 6.20

$$\text{LOG} \left(\frac{I(\Omega)}{I_{\infty}(\Omega)} - 1 \right)$$

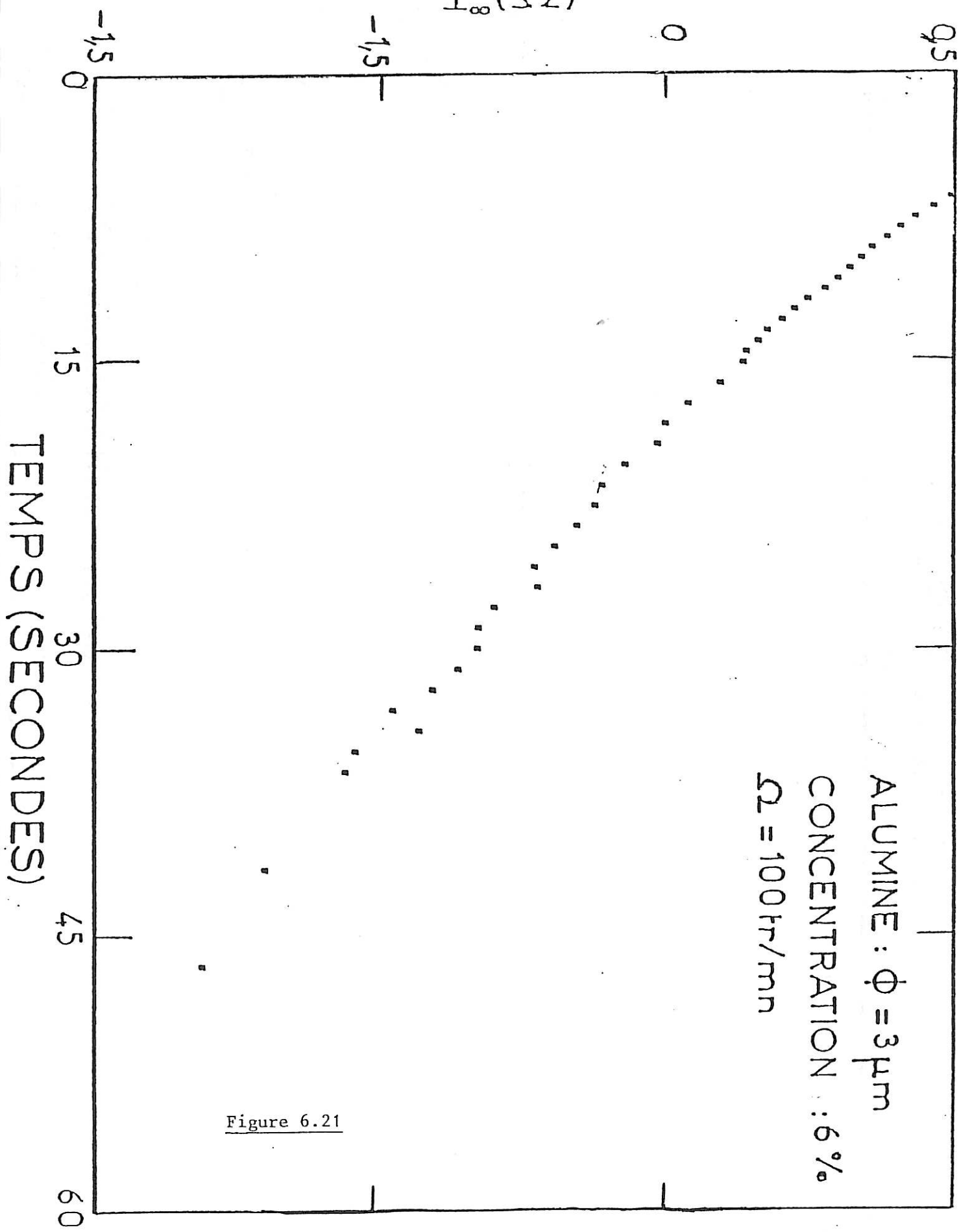


Figure 6.21

$$\text{LOG} \left(\frac{I(\Omega)}{I_{\infty}(\Omega)} - 1 \right)$$

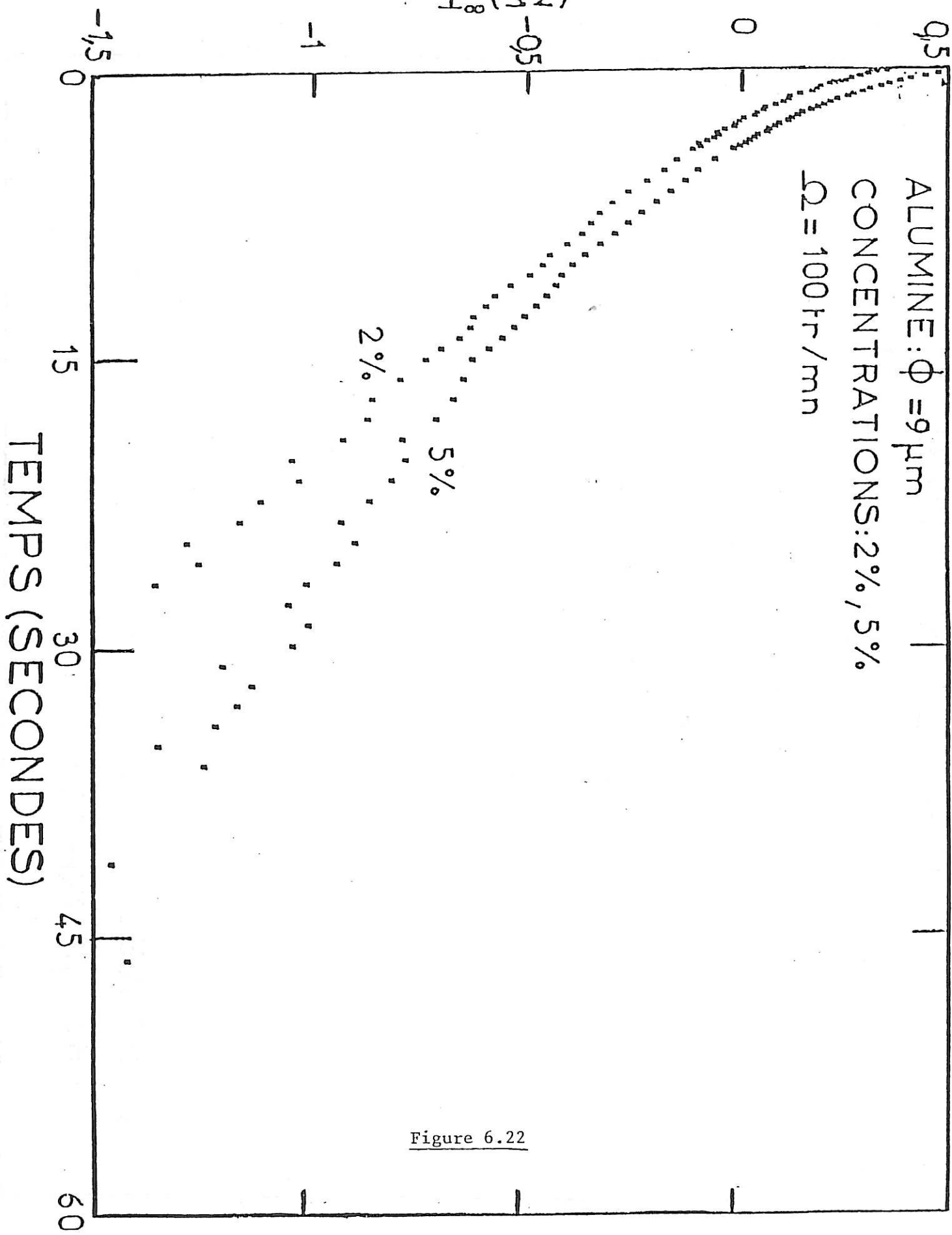


Figure 6.22

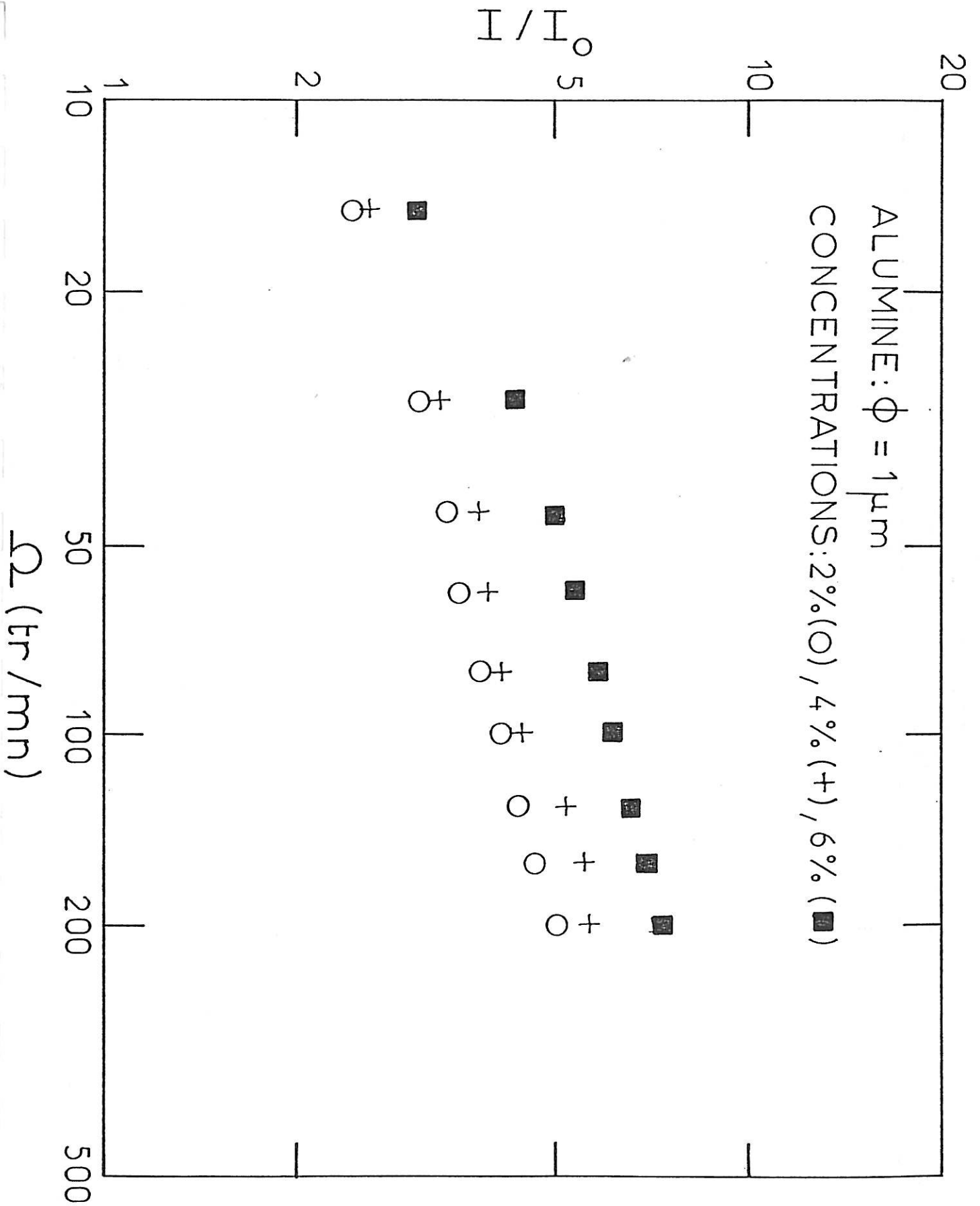


Figure 6.23

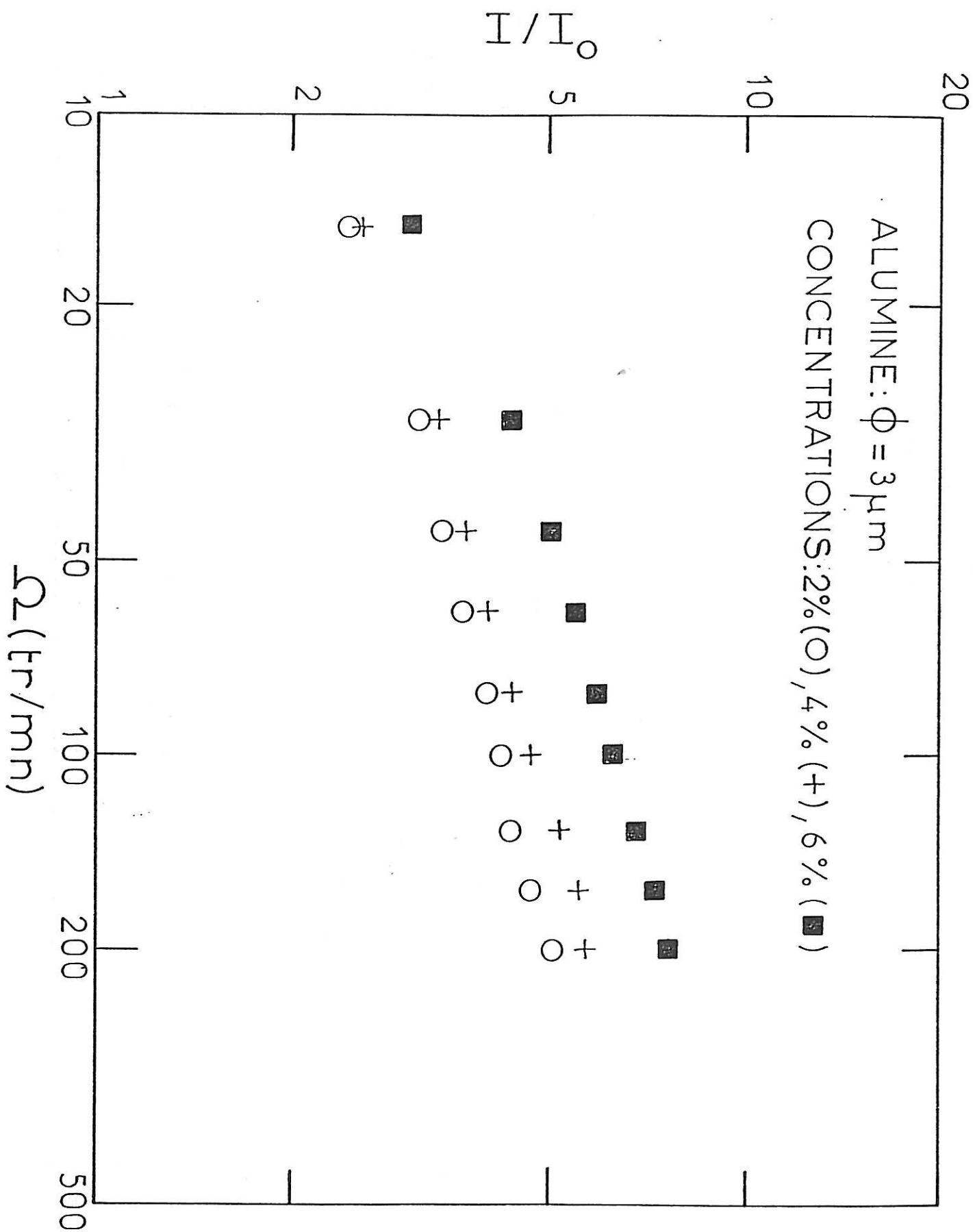


Figure 6.24

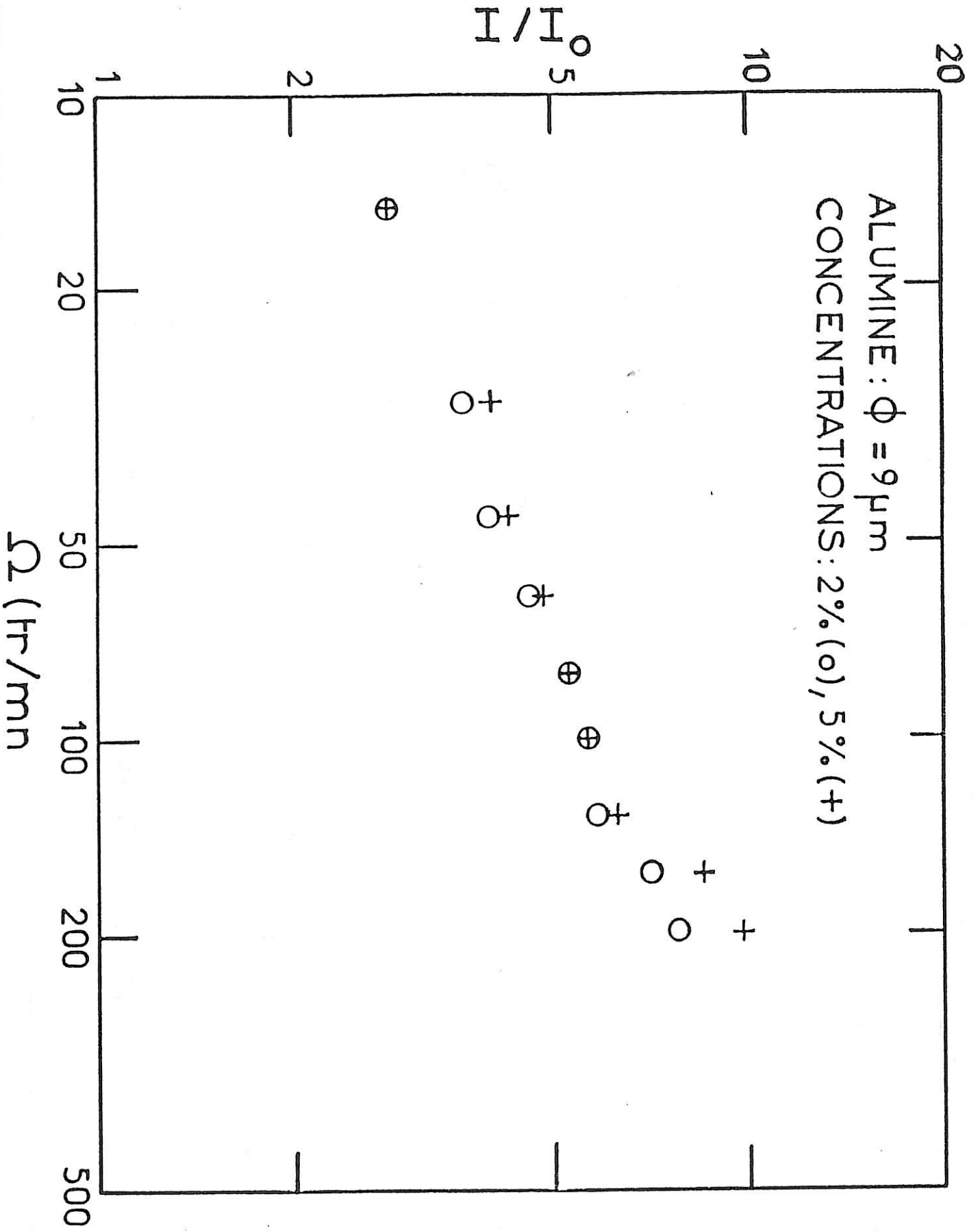


Figure 6.25

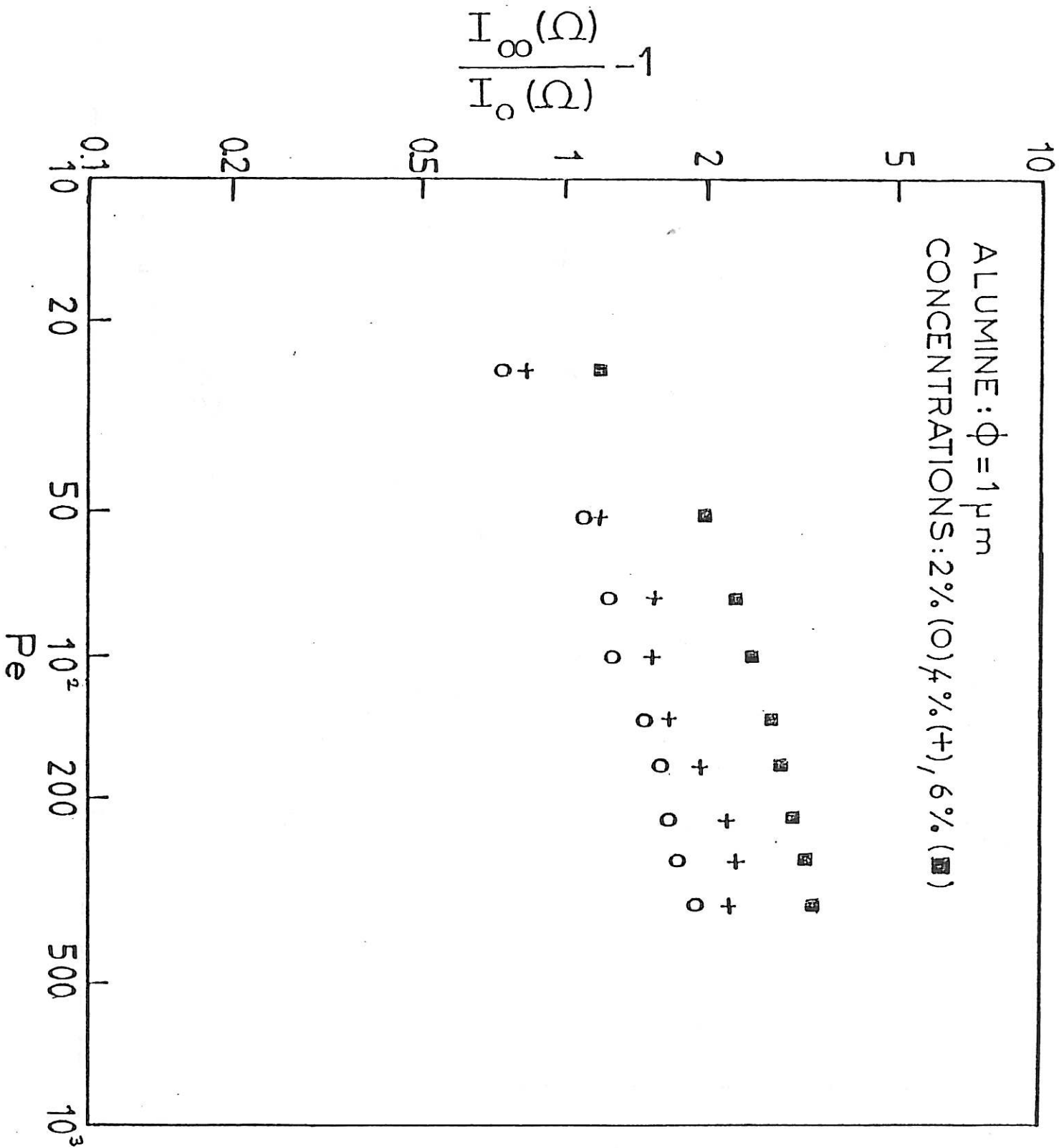


Figure 6.26

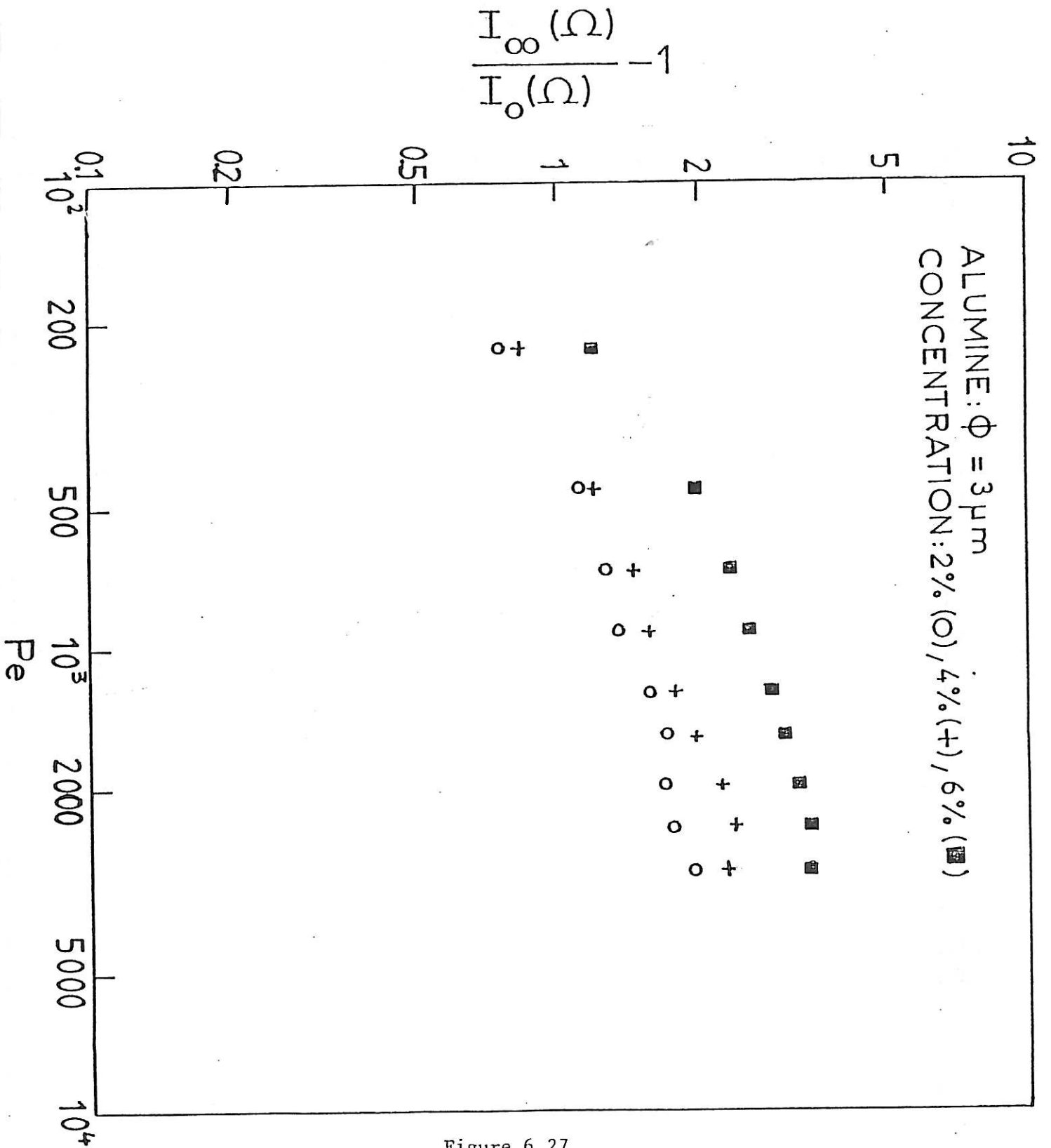


Figure 6.27

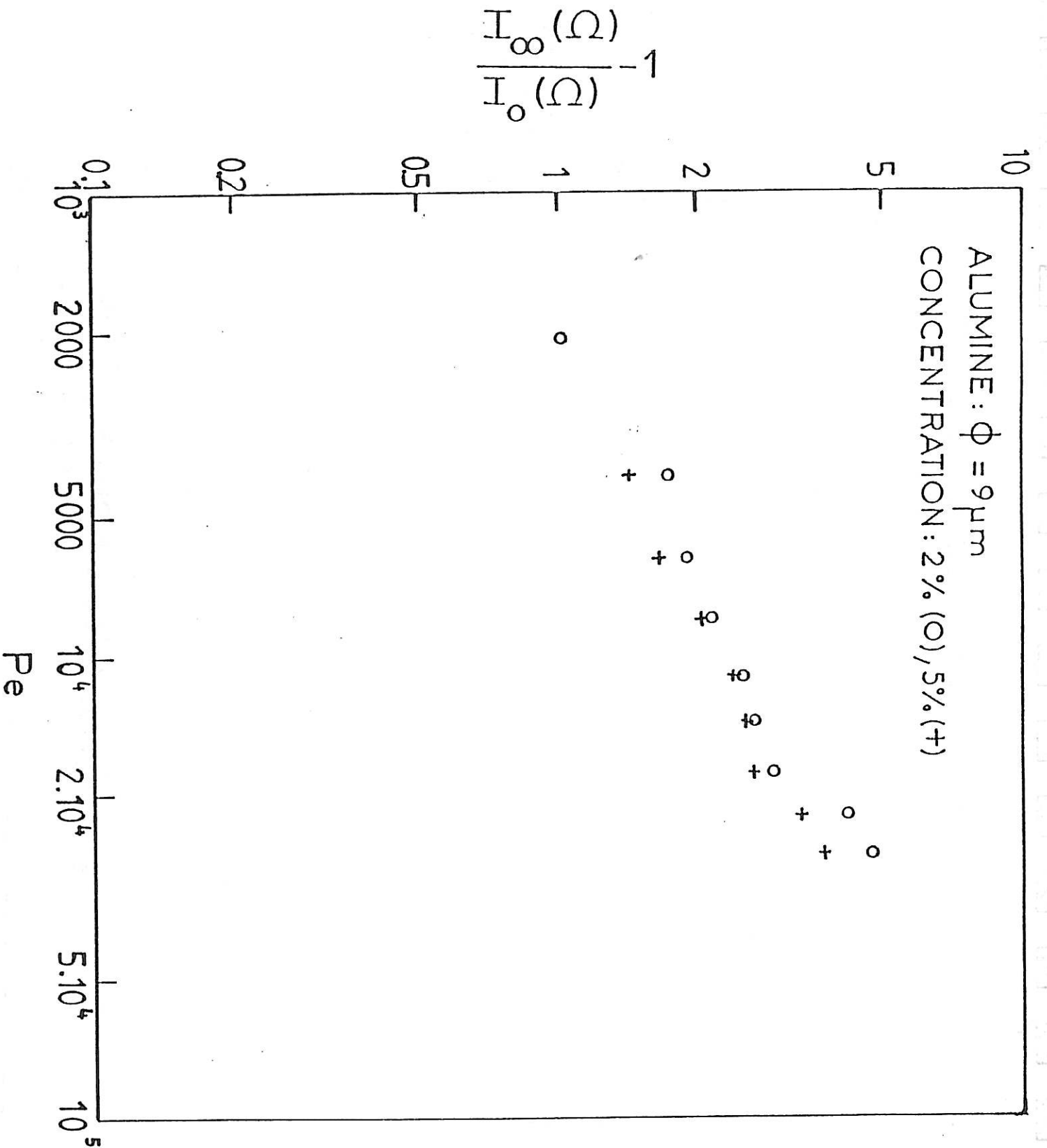


Figure 6.28

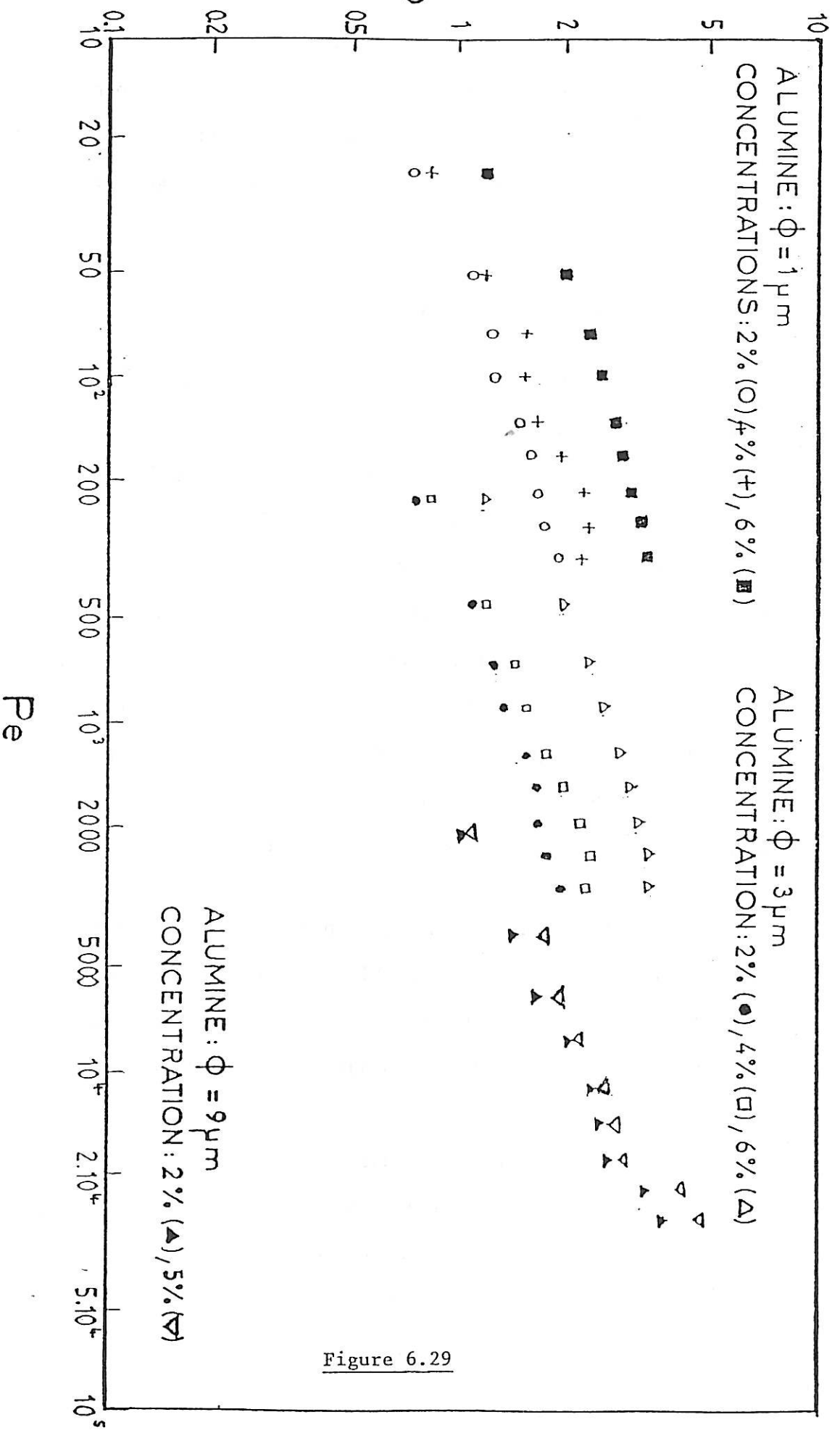


Figure 6.29

Ces valeurs peuvent traduire soit le poids prépondérant de grosses particules dans le processus de transport, soit la constitution d'agrégats de tailles voisines du fait des charges électriques de surface importantes pour l'alumine.

3.3.3. Analyse des réponses transitoires

Les réponses temporelles en présence de suspension (verre ou alumine) présentent toutes une très légère remontée aux temps longs, ce que l'on peut observer à titre d'exemple sur les figures 6.13 et 6.14. L'analyse par simplexe de ces réponses donne une valeur de D_{app} supérieure à la valeur trouvée par la mesure stationnaire lorsqu'on ajuste l'ensemble des points expérimentaux. De plus la qualité de l'ajustement est médiocre et montre des écarts systématiques avec des compensations entre les temps longs et les temps courts. Même avec 50 points expérimentaux puis à partir de 20 points après l'imposition de l'échelon de concentration, les valeurs ajustées sont environ 5 fois plus grandes que les valeurs trouvées par la méthode stationnaire comme le montre le tableau 6.1.

Si l'on réduit le nombre de points à ajuster et que l'on déplace une fenêtre temporelle sur l'ensemble de la réponse en changeant à chaque ajustement le temps initial après l'imposition de l'échelon de concentration, on obtient une meilleure qualité d'ajustement avec une variation de D_{app} qui a l'aspect reproduit sur les figures 6.30 et 6.31. Un bon compromis pour obtenir une précision satisfaisante a été de prendre 20 points. Sur les deux courbes on note des variations similaires qui donnent aux temps courts une valeur ajustée de D_{app} voisine de la valeur mesurée sans suspension, aux temps intermédiaires une valeur voisine de la valeur stationnaire (I_{∞})

mesurée avec suspension, et aux temps longs une valeur nettement supérieure. Le déplacement de cette fenêtre temporelle permet en fait d'effectuer une étude spatiale à une distance croissante de l'origine de la perturbation, c'est-à-dire du cylindre intérieur.

Une interprétation de ces résultats est l'existence d'une sédimentation radiale due à l'accélération centrifuge. Ainsi près du cylindre intérieur où $D_{app} \approx D$ on aurait une couche pratiquement exempte de suspension, on trouvera ensuite une région avec une concentration voisine de la concentration moyenne, et enfin la région proche du cylindre extérieur avec une surconcentration en particules. Compte tenu de cette distribution au coefficient de diffusion apparent $D_{app}(x)$, la relation (2.9) peut se mettre sous la forme :

$$J_{\infty} = \frac{C_0}{\int^a \frac{dx}{D_{app}(x)}} \quad (6.20)$$

D'après les courbes des figures 6.30 et 6.31, il semble que la contribution de la zone extérieure plus concentrée soit faible et donc son épaisseur très petite.

TABLEAU 6.1

Ω rpm	D_{app}		D_{app}	
	stationnaire $\times 10^7$	transitoire $\times 10^6$	stationnaire $\times 10^7$	transitoire $\times 10^6$
15	5,5	3,6	5,9	3
30	7,7	4,6	7,6	4
45	7,9	4,9	13,4	6,2
60	8,5	5,3	14,3	6,8
80	9,0	5,9	15,2	7

Comparaison entre les valeurs de D_{app} déterminées par la mesure stationnaire et celles obtenues par analyse des mesures transitoires (50 points ajustés). La concentration en volume des particules est 2 % .

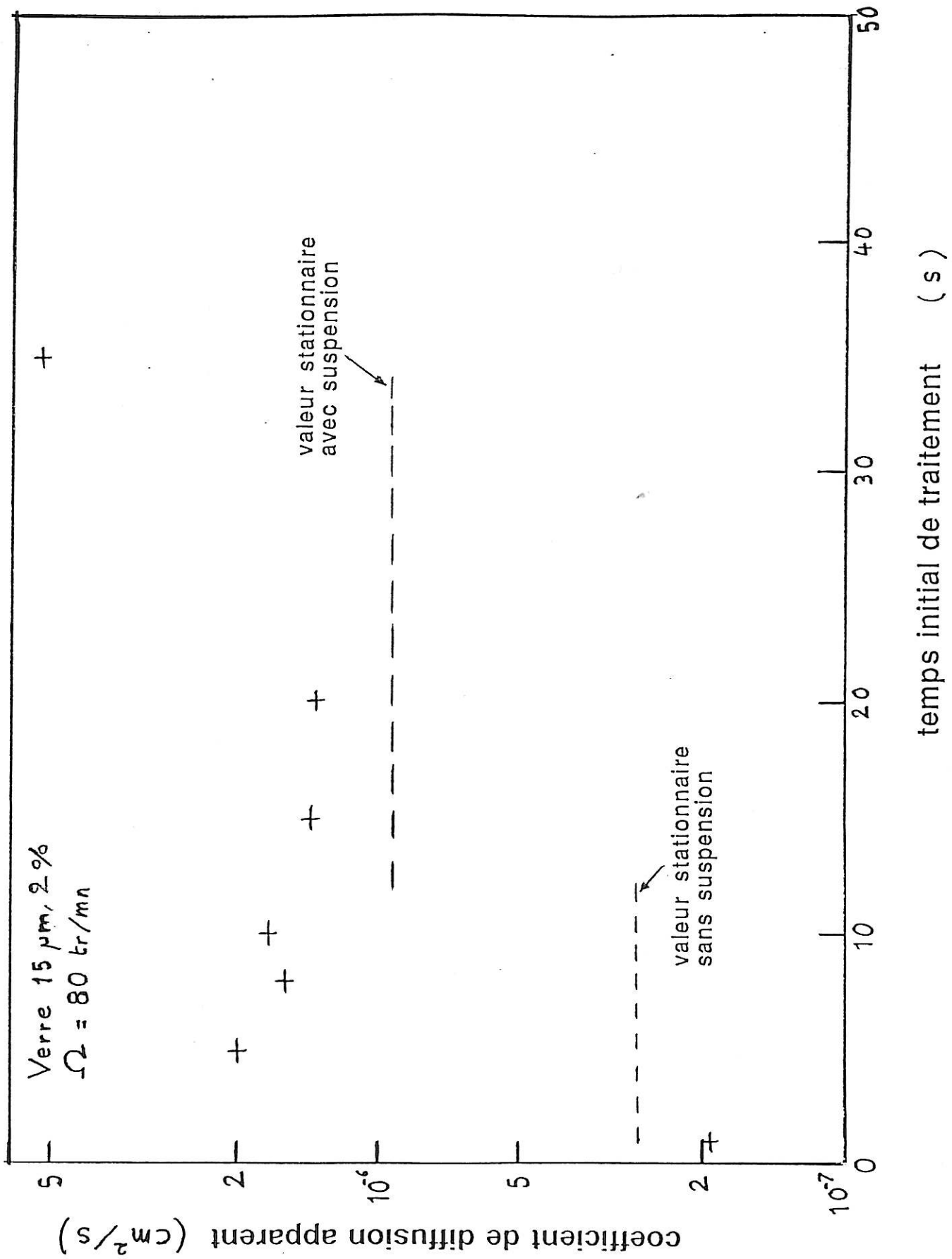


Figure 6.30

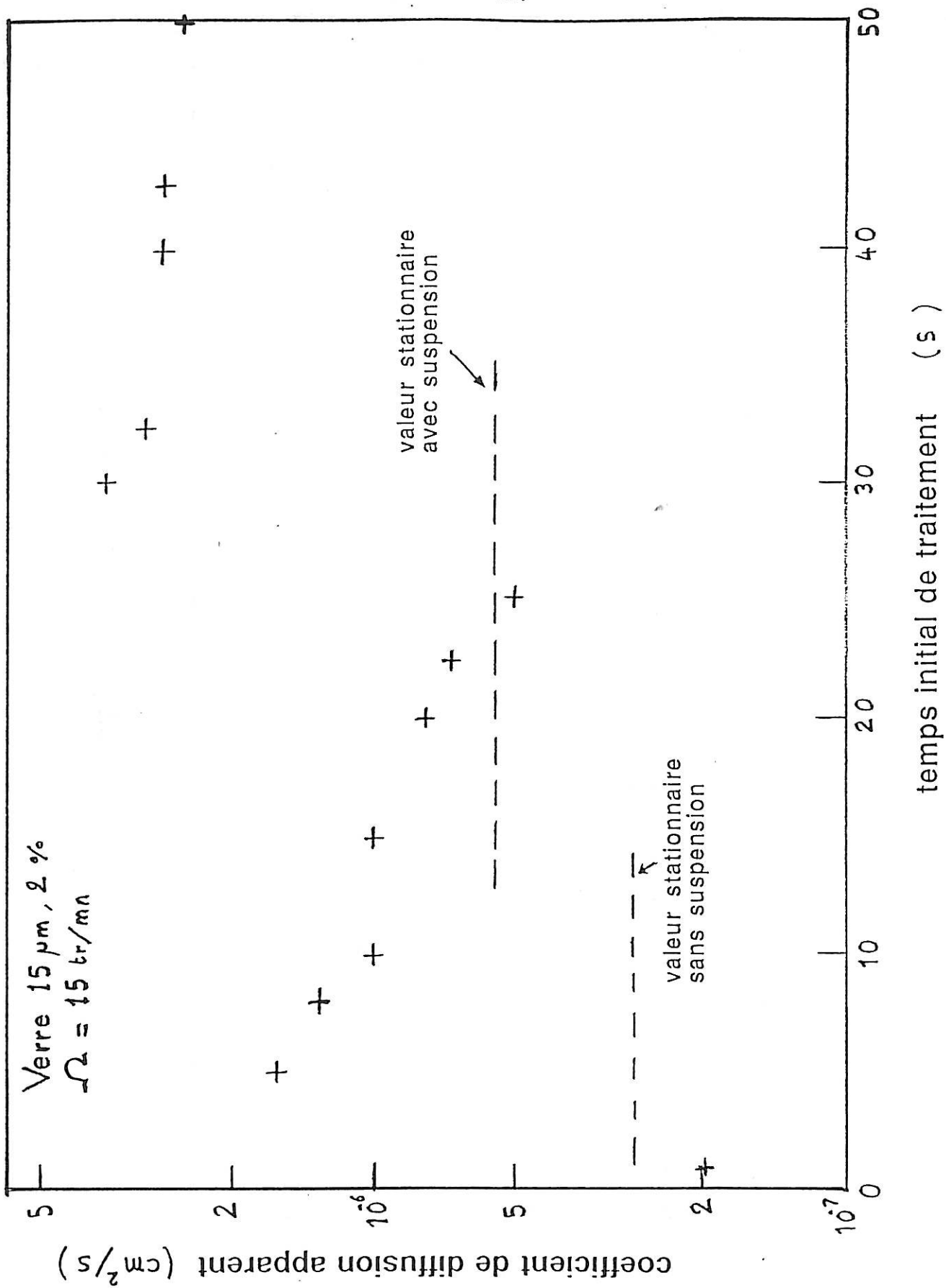


Figure 6.31

3.3.4. Discussion

L'analyse des résultats non stationnaires du paragraphe 3.3.3. confirme la corrélation trouvée par les mesures stationnaires pour la dépendance de D_{eff} avec le nombre de Peclet et la fraction en volume. L'exposant $\frac{1}{2}$ obtenu pour Pe semble donc confirmer le modèle établi par Antonini et al [13] qui repose sur une analyse dimensionnelle dans laquelle les auteurs établissent l'épaisseur maximale de la couche diffusionnelle perturbée par la rotation de la particule sous la forme :

$$\delta r \approx \frac{2\pi r_p}{Pe^{1/2}} \quad (6.21)$$

Ils obtiennent ces résultats en égalant les termes de diffusion et de convection. Ces auteurs font remarquer que ce résultat est similaire à celui obtenu dans les écoulements possédant un point de stagnation et doit être considéré comme caractéristique de l'action d'un cisaillement sur une distribution de concentration et donc équivalent à une dispersion de Taylor.

Un modèle plus récent établi par Nadim, Cox et Brenner [15] analysant la dispersion de Taylor dans une suspension concentrée de cylindres tournants aboutit d'ailleurs au même résultat. Le modèle est fondamentalement le même en ce sens qu'il n'y a pas de transport macroscopique puisque le fluide est globalement au repos et qu'en absence de cylindres, le transport s'effectue uniquement par diffusion moléculaire. Les cylindres, tous identiques et placés aux noeuds d'un réseau carré, tournent à la même vitesse angulaire ω et de façon corotative. Pour un tel système les lignes

d'écoulement sont parfaitement définies (voir figure 6.32). Ces auteurs distinguent trois régions : une région A au proche voisinage des cylindres et une région B dite de vortex où les lignes d'écoulement sont des lignes fermées ; dans ces régions A et B, le transfert de matière est minimum mais $C_A \neq C_B$. Le transfert s'effectue au niveau des zones hachurées (C) où il y a séparation des lignes d'écoulement ; on retrouve bien dans la région C une situation typique de dispersion de Taylor. Donc avec les conditions géométriques des figures (6.32), ces auteurs obtiennent :

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D} = 4,4 \cdot Pe^{1/2} \quad (6.22)$$

On peut conclure de ce qui précède que les modèles qui évaluent la dispersion à partir des zones à fort cisaillement conduisent à une bien meilleure interprétation que ceux qui analysent le problème en établissant un parallèle avec la diffusivité turbulente (dépendance en Pe (Keller) ou en Pe^2 (Hyman)).

Ceci peut être une indication de l'interaction effective des champs de vitesse autour de chaque particule dans un régime qu'on a considéré comme dilué.

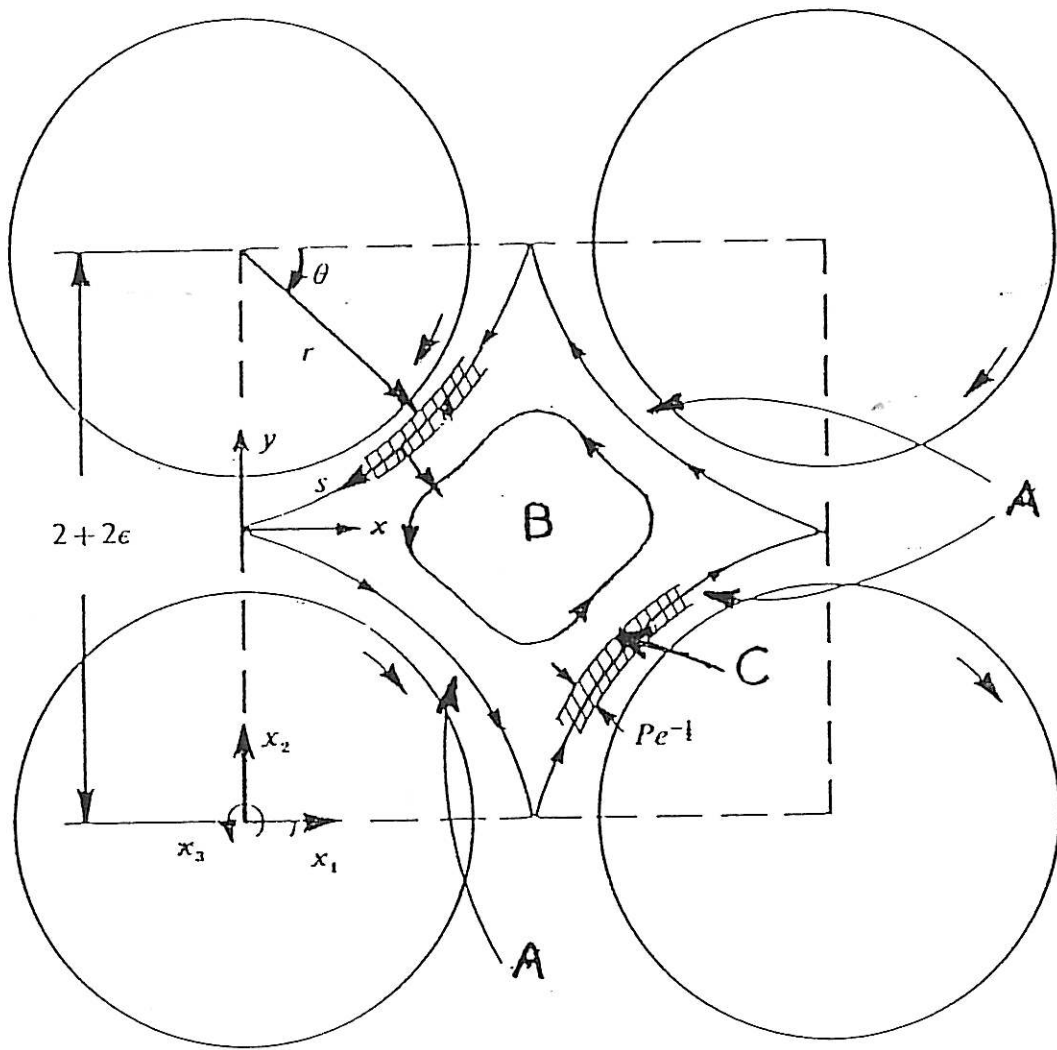


Figure 6.32 : Coordonnées cartésiennes à deux dimensions (x_1, x_2) ,
cylindriques (r, θ) , et curvilignes (ρ, s) .
Régions A, B, C.

B I B L I O G R A P H I E

- [1] DESLOUIS C., GABRIELLI C., FANCHINE S.R. Ph. et TRIBOLLET B. (1982) et (1983). J. Electrochem. Soc., 129, 107, et 130, 2044.
- [2] DESLOUIS C. et TRIBOLLET B. (1985). J. Electroanal. Chem., 185, 171.
- [3] TRIBOLLET B., and NEWMAN J. (1983). J. Electrochem. Soc., 130, n° 10.
- [4] CAPRANI A., AMBARI A., DESLOUIS C., TRIBOLLET B., de FICQUELMONT-LOIZOS M.M., NAKACHE M. (1984). Proc. IX Intl. Congress on Rheology, Mexico.
- [5] DESLOUIS C., EZZIDI A. et TRIBOLLET B. (1986). 21 Col. Annuel du Gr. Fr. de Rhéologie, Strasbourg, novembre.
- [6] CAPRANI A. and TAMISSIER L. (1988). Progress and Trends in Rheology, 11.
- [7] CAPRANI A., TAMISSIER L. and de FICQUELMONT-LOIZOS M.M. (1987). Bioelectrochemistry and Bioenergetics, 17, 303-315.
and (1988). J. Electrochem. Soc., 135, n° 3, 626-634.
- [8] AMBARI A., GAUTHIER-MANUEL B., and GUYON E. (1985). Phys. Fluids, 28, 5.
- [9] HUSBAND D.M. and GADALA-MARIA F. (1987). J. Rh., 31, 1, 95-110.
- [10] DESLOUIS C., EZZIDI A., and TRIBOLLET B. (1987). PCH Physico Chemical Hydrodynamics, 9, n° 1/2, 63-89.
- [11] KELLER K.H. and LEONARD E.F. (1968). AIChE 12th Advanced Seminar.
- [12] LEVEQUE M.A. (1928). Ann. Mines, 13, 201.
- [13] ANTONINI G., GUIFFANT G. et QUEMADA D. (1974). J. Chimie Physique, 71, n° 7,8 ;et (1978), Biorheology, 15, 111.

- [14] NELDER J.A. et NEAD R. (1965). A simplex method for function minimisation, the computer J. 7, pp. 308-313.
- [15] NADIM A., COX R.G. and BRENNER H. (1986). J. Fluid Mech., vol. 164, pp. 185-215.

J'ai étudié dans ce travail l'effet des particules en suspension dans un écoulement de cisaillement simple, sur le transport de matière par diffusion d'un soluté dans le fluide. Cet effet se traduit par une meilleure efficacité de mélange caractérisée par un coefficient de diffusion apparent D_{app} . Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été proposés dans la littérature pour évaluer ce coefficient.

Dans ce travail j'ai mis au point une méthode expérimentale utilisant une technique électrochimique pour déterminer D_{app} dans des conditions bien précises et définies au préalable par un calcul théorique. Les résultats de ce calcul permettent de relier soit le courant stationnaire donné par une réaction d'oxydo-réduction, soit la constante de temps en régime transitoire à D_{app} .

J'ai également réalisé une cellule de Couette cylindrique afin d'obtenir un écoulement de cisaillement simple. Je me suis heurté dans cette étape à des difficultés d'ordre mécanique car l'analyse théorique m'avait conduit à choisir un entrefer faible pour lequel la symétrie cylindrique et les variations de température n'ont pu être totalement maîtrisées.

Malgré ces difficultés instrumentales, j'ai montré dans un premier temps la validité de la méthode en considérant un écoulement monophasique où D_{app} s'identifie au coefficient de diffusion moléculaire D . Les résultats obtenus dans différents cas, stationnaire et transitoire, sont du même ordre de grandeur que la valeur de D donnée par la méthode d'impédance EHD qui utilise une électrode à disque tournant.

L'analyse des résultats obtenus en écoulement diphasique m'a permis d'établir une expression de D_{app} fonction de la fraction en volume et du nombre de Peclet des particules. Ces données ont pu être justifiées à la lumière de modèles proposés dans la littérature et dont les plus probables s'apparentent au modèle de la dispersion de Taylor.

J'ai pu également mettre en évidence un processus d'agrégation de particules et la méthode transitoire m'a permis de montrer une distribution de particules due à la sédimentation suivant la direction radiale par l'écoulement de nature cylindrique.

Les problèmes de sédimentation n'ont malheureusement pu être totalement résolus et il serait souhaitable par la suite de poursuivre ces mesures avec des particules de même densité que le fluide suspendant.

L'utilisation de cette technique désormais au point peut être élargie à d'autres domaines d'étude tels que les polymères ou d'autres fluides complexes.

A N N E X E

RESOLUTION NUMERIQUE DE L'EQUATION :

$$J_0(x) \cdot Y_0(kx) - J_0(kx) \cdot Y_0(x) = 0, (k > 1) \quad (I)$$

Si on recherche les racines suffisamment grandes, on peut utiliser les développements asymptotiques des fonctions de Bessel.

$$J_0(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cdot [P(x) \cdot \cos \phi - Q(x) \cdot \sin \phi] \quad (1)$$

$$Y_0(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cdot [P(x) \cdot \sin \phi + Q(x) \cdot \cos \phi] \quad (2)$$

$$\text{avec : } \phi = x - \frac{\pi}{4} \quad (3)$$

et

$$P(x) = 1 - \frac{(3)^2}{2! \cdot (8x)^2} + \frac{(3 \cdot 5 \cdot 7)^2}{4! \cdot (8x)^4} - \frac{(3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11)^2}{6! \cdot (8x)^6} + \dots \quad (4)$$

$$Q(x) = -\frac{1}{8x} + \frac{(3 \cdot 5)^2}{3! \cdot (8x)^3} + \frac{(3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9)^2}{5! \cdot (8x)^5} + \dots$$

D'où :

$$\frac{Y_0(x)}{J_0(x)} = \frac{P(x) \cdot \sin \phi + Q(x) \cdot \cos \phi}{P(x) \cdot \cos \phi - Q(x) \cdot \sin \phi} \quad (5)$$

$$= \frac{\operatorname{tg} \phi + Q(x)/P(x)}{1 - \operatorname{tg} \phi \cdot Q(x)/P(x)} \quad (6)$$

Posons :

$$\frac{Y_0(x)}{J_0(x)} = \operatorname{tg} \left[x - \frac{\pi}{4} + u(x) \right] \quad (7)$$

$$\text{Avec : } u(x) = \text{Arc tg } (Q(x) / P(x)) \quad (8)$$

L'équation à résoudre I s'écrit donc :

$$\text{tg } [x - \frac{\pi}{4} + u(x)] = \text{tg } [kx - \frac{\pi}{4} + u(kx)] \quad (9)$$

d'où :

$$kx - \frac{\pi}{4} + u(kx) = x - \frac{\pi}{4} + u(x) + n\pi \quad (10)$$

avec n entier.

Soit encore :

$$x = \frac{n\pi + u(x) - u(kx)}{k - 1} \quad (11)$$

Les équations 8 et 11 peuvent être résolues par un calcul itératif ($u(x)$ est d'ordre $\frac{1}{x}$).

1) Initialisation

$$u \text{ est négligé : } x_0 = \frac{n\pi}{k - 1} \quad (12)$$

2) Itération

$$x_{i+1} = \frac{n\pi + u(x_i) - u(kx_i)}{k - 1} \quad (13)$$

Si on limite P et Q aux termes écrits (relations 4), l'erreur absolue sur $\frac{Q}{P}$ est de l'ordre de :

$$\frac{(3.5.7.9.11.13.15)^2}{8! (8x)^8} \approx \frac{(3.5.7.9.11.13.15)^2}{8! (8\pi)^8} \cdot \left(\frac{k-1}{n}\right)^8 \quad (14)$$

soit : $6,40 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{k-1}{n}\right)^8$

(par exemple : de l'ordre de 10^{-9} pour $n = 5$).

La formule itérative peut se programmer, ce qui permet d'étudier la convergence. Par exemple, en approximant Q/P par :

$$\frac{Q(x)}{P(x)} \approx -\frac{1}{8x} \cdot \left(1 - \frac{33}{64x^2}\right) \quad (15)$$

Le tableau ci-dessous donne en fonction de n le nombre d'itérations nécessaires pour obtenir dix chiffres significatifs exacts sur x, pour $k = 2$.

n	1	2	3	5	10	20	30	90	100
nombre d'itérations:	6	4	4	3	3	3	3	2	2

Pour les racines d'ordre 5 et plus, les termes écrits (expression 4) pour P et Q, et trois itérations (calculs de x_0 , x_1 et x_2) suffisent pour une précision de l'ordre de 10^{-9} .

Les racines d'ordre 1 à 4 doivent être calculées directement à partir des fonctions de Bessel. En effet, si la formule itérative converge convenablement même à l'ordre 1, la précision des expressions de P et Q n'est plus suffisante et on ne peut pas y remédier en rajoutant des termes car les coefficients augmentent au-delà de ceux qui sont écrits p. 1. Par exemple, on trouve une erreur de l'ordre de :

$$11,75 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{k-1}{n}\right)^{10}$$

en rajoutant un terme pour P et un pour Q.

Références

J. BUSSAC, P. REUSS "Traité de Neutronique", Hermann (1978).

G.N. WATSON "Theory of the Bessel functions", Cambridge University Press.

Handbook of mathematical functions.

(National Bureau of Standards : AMS 55).