



Etude de la turbulence pariétale par la méthode électrochimique.

Serge Robin

► To cite this version:

Serge Robin. Etude de la turbulence pariétale par la méthode électrochimique.. Chimie. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 1987. Français. <NNT : 1987PA066606>. <tel-04412307>

HAL Id: tel-04412307

<https://hal.science/tel-04412307v1>

Submitted on 23 Jan 2024

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 CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS 6

Spécialité :
Sciences Physiques

présentée par

Monsieur ROBIN Serge

pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la Thèse :

Etude de la turbulence pariétale par la méthode électrochimique

soutenue le 27 novembre 1987

devant le Jury composé de :

MM. E. GUYON	Président
P. TURQ	
M. LEBUCHE	
A. AMBARI	
C. DESLOUIS	
B. TRIBOLLET	

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, LP 15 du CNRS, associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Je tiens à remercier M. M. FROMENT, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli avec bienveillance.

Je dois beaucoup à l'optimisme et à la compétence de MM. C. DESLOUIS, Directeur de Recherche, et B. TRIBOLLET, Chargé de Recherche, qui m'ont dirigé dans cette thèse.

Je remercie tout particulièrement MM. E. GUYON, Professeur, M. LEBOUCHE, Professeur, P. TURQ, Professeur, A. AMBARI, Maître de Conférence, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à MM. DIEULESAINT et ROYER du laboratoire d'Acousto-Electronique de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles de Paris, pour m'avoir gracieusement permis l'accès à leur installation de reproduction photographique, ainsi qu'à MM. MARTIN, CLECHET et PIERSON, du laboratoire de Physicochimie des Interfaces de l'Ecole Centrale de Lyon, pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués sur la technique du masquage photographique.

Je ne voudrais pas oublier tout le personnel du laboratoire et en particulier J.P. TOQUE, J. SAUVINET, F. PILLIER, L. BEAUNIER, F. HUET, R. LEHOUX, qui m'ont aidé avec patience et bonne humeur. S. MAURO a réalisé les dessins et J. GUILBERT la dactylographie.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE I : INTRODUCTION ET PRESENTATION</u>	1
<u>CHAPITRE II : ANALYSE THEORIQUE</u>	6
2.1. Généralités sur la turbulence	7
2.1.1. Echelles caractéristiques	8
2.1.2. Mouvement moyen et contraintes de Reynolds	12
2.1.3. Production de turbulence	16
2.2. Structure et modèle de la turbulence pariétale	19
2.3. Principe de la méthode électrochimique	23
2.4. Relation entre champ de vitesse et champ de concentration au voisinage de la microélectrode	28
2.4.1. Distribution de vitesse	30
2.4.2. Relation entre vitesse et concentration	33
2.5. Analyse spectrale de la turbulence pariétale	48
2.5.1. Détermination de la fonction de transfert $H(f)$	55
2.5.2. Corrélations spatiales : étude directe sur les d.s.p. croisées des fluctuations du courant limite de diffusion	61
<u>CHAPITRE III : MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE</u>	69
3.1. Canal d'écoulement	70
a. Description et fonctionnement	70
b. Etalonnage	73
3.2. Méthodes de réalisation des capteurs électrochimiques	78
3.2.1. Capteurs en platine	78

3.2.2. Capteurs en or	81
a. Préparation des substrats	82
b. Lithographie du substrat de GaAs	83
c. Dorure des microélectrodes	90
c.1. Présentation générale de la méthode de dépôt autocatalytique	90
c.2. Activation de la surface	95
c.3. Dépôts autocatalytiques d'or	96
d. Montage des microélectrodes sur le couvercle	99
3.3 Chaîne de mesure : Acquisition et traitement du signal	101
a. Acquisition du signal	101
b. Traitement du signal	105
<u>CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION</u>	112
4.1. Variation du courant de diffusion moyen avec l'écoulement	113
4.1.1. Microélectrodes sensibles à $\bar{\alpha}_1$ ("sondes x")	113
4.1.2. Microélectrodes sensibles à D_{Ty} ("sondes y")	121
4.1.3. Etude sur les "sondes z"	123
4.2. Analyse spectrale des courants fluctuants	128
4.2.1. Corrélations spatiales	128
4.2.1.1. Etude dans la direction x	134
4.2.1.2. Etude dans la direction z	139
4.2.1.3. Structure des tourbillons dans la région pariétale	143
4.2.2. Corrélations temporelles sur les microélectrodes mesurant $\tilde{\alpha}_1$ ("sondes x") ; problème du moyennage spatial	144
4.2.2.1. Influence de la taille L des microélectrodes	147
4.2.2.2. Analyse des résultats pour $L^+ \leq 20$	157
CONCLUSION	161
BIBLIOGRAPHIE	165
ANNEXES 1 et 2	

LISTE DES SYMBOLES

MINUSCULES LATINES

b	largeur du canal
\tilde{c}	concentration fluctuante en ions actifs
d_h	diamètre hydraulique équivalent
f	fréquence
f^+	fréquence sans dimension
$f_i(r)$	coefficient de corrélation spatiale longitudinale
f'_c	fréquence de coupure des filtres
f_e	fréquence d'échantillonnage
$g_i(r)$	coefficient de corrélation spatiale latérale
h	hauteur du canal
$h(t)$	réponse impulsionnelle
i	indice ($i = 1, 2, 3$)
$\tilde{i}(t)$	courant fluctuant limite de diffusion
j	indice ou notation complexe
k	nombre d'onde
k_c	nombre d'onde de coupure
k_e	nombre d'onde caractéristique des tourbillons porteurs d'énergie
k_K	nombre d'onde associé à la micro-échelle de Kolmogorov
l	épaisseur ou largeur de la microélectrode rectangulaire
l'	distance de mélange de Prandtl
l_c	épaisseur de la microélectrode rectangulaire équivalente
l_e	échelle caractéristique des tourbillons porteurs d'énergie
l_K	micro-échelle de Kolmogorov
n	constante numérique ($3 < n < 4$)
n'	nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction rédox

\tilde{p} pression fluctuante
 r distance
 t temps
 t_a temps d'acquisition des signaux par l'analyseur
 \tilde{u}_i composante i de vitesse fluctuante
 $\langle \tilde{u}_i, \tilde{c} \rangle$ ou $\tilde{u}_i \tilde{c}$ valeur moyenne du produit de la composante i de vitesse et de la concentration fluctuantes
 x, y, z coordonnées ($i = 1$ selon x , $i = 2$ selon y , $i = 3$ selon z)
 x^+, y^+, z^+ coordonnées réduites par V_0 et v ($x^+ = xV_0/v$)
 y_L distance limite
 z_c distance de première coupure du coefficient de corrélation avec l'axe z

MAJUSCULES LATINES

C concentration en ions actifs
 \bar{C} concentration moyenne en ions actifs
 C_{el} concentration en ions actifs à la surface de l'électrode
 C_f coefficient de frottement à la paroi
 C_∞ concentration en ions actifs au sein de la solution
 $C_{\tilde{i}\tilde{i}}(\tau)$ ou $C_{\tilde{\alpha}_i\tilde{\alpha}_i'}(\tau)$ fonction d'autocorrélation des signaux fluctuants $\tilde{i}(t)$ et $\tilde{i}'(t)$ ou $\tilde{\alpha}_i(t)$ et $\tilde{\alpha}_i'(t)$
 $C_{\tilde{i}}(\tau)$ ou $C_{\tilde{\alpha}_i}(\tau)$ fonction d'autocorrélation du signal fluctuant $\tilde{i}(t)$ ou $\tilde{\alpha}_i(t)$
 D coefficient de diffusion moléculaire
 D_c diamètre de la microélectrode circulaire équivalente
 D_{Ty} coefficient de diffusion turbulente
 E potentiel imposé à l'électrode de travail
 E_{eq} potentiel d'équilibre de l'électrode de travail
 E_o potentiel normal
 F nombre de Faraday ($F = 96500$ C)
 F_{max} fréquence maximale
 $H(f)$ fonction de transfert
 I courant limite de diffusion
 \bar{I} courant moyen limite de diffusion

J	flux de l'ion actif
\bar{J}	flux moyen de l'ion actif
L	longueur de la microélectrode rectangulaire
L'	distance entre les deux points de mesure de la différence de pression statique
M	taille du bloc mémoire
N	nombre de spectres élémentaires moyennés
P	pression
\bar{P}	pression moyenne
Q	débit volumique
R	constante des gaz parfaits ($R = 8,32 \text{ J/K}$)
$R(r)$	coefficient de corrélation
Re	nombre de Reynolds ($Re = \frac{Uh}{\nu}$)
Re_h	nombre de Reynolds hydraulique
S	surface de l'électrode
Sc	nombre de Schmidt ($Sc = \nu/D$)
T	durée d'acquisition d'un bloc
T'	température
U	vitesse débitante
U_i	composante i de vitesse
\bar{U}_i	composante i de vitesse moyenne
\bar{U}_1	vitesse moyenne \bar{U}_1 réduite par V_0
\vec{V}	champ de vitesse de l'écoulement
V_0	vitesse de frottement à la paroi
$W(k)$	spectre tridimensionnel de vitesse
W_f	énergie cinétique fluctuante
W_m	énergie cinétique moyenne
$W_{\tilde{i}\tilde{i}'}(f)$	densité spectrale de puissance (d.s.p.) des fluctuations des courants limites de diffusion $\tilde{i}(t)$ et $\tilde{i}'(t)$ (interspectre)
$W_{\tilde{i}}(f)$	d.s.p. des fluctuations du courant limite de diffusion $\tilde{i}(t)$ (autospectre)
$W_{\tilde{\alpha}_i\tilde{\alpha}_i'}(f)$	d.s.p. des fluctuations des gradients pariétaux de vitesse $\tilde{\alpha}_i(t)$ et $\tilde{\alpha}_i'(t)$ (interspectre)
$W_{\tilde{\alpha}_i}(f)$	d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal de vitesse $\tilde{\alpha}_i(t)$ (autospectre)
$W_1(k)$	spectre unidimensionnel de vitesse
$W_{\tilde{i}_1\tilde{i}_2}(m\Delta f)$	d.s.p. numériques estimées

MINUSCULES GRECQUES

α_i	composante i du gradient pariétal de vitesse
$\tilde{\alpha}_i$	composante i du gradient pariétal de vitesse fluctuante
$\bar{\alpha}_i$	composante i du gradient pariétal de vitesse moyenne
α_n	constante numérique
$\bar{\alpha}_1^*$	gradient pariétal de vitesse $\bar{\alpha}_1$ réduit par h et v
β	angle ($\beta = 15^\circ$)
δ_D	épaisseur de la couche de diffusion
δ_v	épaisseur de la couche pariétale visqueuse
ϵ	taux d'énergie dissipée par unité de masse
η	viscosité dynamique
η_T	viscosité dynamique turbulente
$\lambda_{f_{ix}}$	microéchelle longitudinale de turbulence liée à $f_i(x)$
$\lambda_{f_{iz}}$	microéchelle longitudinale de turbulence liée à $f_i(z)$
$\lambda_{g_{ix}}$	microéchelle transversale de turbulence liée à $g_i(x)$
$\lambda_{g_{iz}}$	microéchelle transversale de turbulence liée à $g_i(z)$
ν	viscosité cinématique
ν_T	viscosité cinématique turbulente
ξ	erreur d'estimation
ρ	masse volumique
τ	contrainte de cisaillement moléculaire
τ_{ij}	contrainte de Reynolds
τ_T	contrainte de cisaillement turbulente
τ_0	contrainte de cisaillement moléculaire à la paroi
χ	grandeur sans dimension

MAJUSCULES GRECQUES

Δf	résolution en fréquence
ΔP	différence de pression statique
$\Lambda_{f_{ix}}$	échelle intégrale longitudinale de turbulence liée à $f_i(x)$

$\Lambda_{f\ i z}$ échelle intégrale longitudinale de turbulence liée à $f_i(z)$
 $\Lambda_{g\ i x}$ échelle intégrale transversale de turbulence liée à $g_i(x)$
 $\Lambda_{g\ i z}$ échelle intégrale transversale de turbulence liée à $g_i(z)$
 $\phi^{i z}$ champ électrique entre électrode de travail et contre-électrode
 $\phi(kl_K)$ fonction universelle tridimensionnelle
 $\phi_1(kl_K)$ fonction universelle unidimensionnelle

SIGLES

$\langle \rangle$ ou $\bar{}$ valeur moyenne
 \sim valeur fluctuante
 $*$ produit de convolution
 L^+ distance réduite par V_0 et ν ($L^+ = LV_0/\nu$)

CHAPITRE I

INTRODUCTION ET PRESENTATION

L'étude de la physique des écoulements turbulents et le développement des applications de la turbulence (transfert de masse, transfert de chaleur, pollution atmosphérique, bruit d'origine aérodynamique ...) nécessitent la connaissance de nombreuses moyennes statistiques . Cette complexité est due à ce que la turbulence est un champ rotationnel et aléatoire, où mécanismes non linéaires et effets tridimensionnels jouent un rôle essentiel.

Se limitant à un fluide incompressible et à un écoulement turbulent stationnaire, on a par exemple entre autres à déterminer :

- les intensités de turbulence des fluctuations de vitesse

$$\frac{\sqrt{\langle \tilde{u}_i^2 \rangle}}{\bar{U}_1} \quad (i = 1, 2, \text{ ou } 3)$$

ou, pour des grandeurs scalaires, celles des fluctuations intéressant le transfert de masse ou de chaleur,

- les tensions de Reynolds $-\rho \langle \tilde{u}_i \tilde{u}_j \rangle$ qui caractérisent le transfert turbulent des quantités de mouvement,
- les corrélations spatiales $\langle \tilde{u}_i(R,t) \tilde{u}_j(R+r,t) \rangle$ qui renseignent sur la dimension des plus grosses et plus petites structures spatiales.

Parmi les différents facteurs qui jouent un rôle sur la turbulence la présence d'une paroi constitue sans doute un élément essentiel et depuis quelques années sont apparues des études spécifiques de la turbulence pariétale. Au voisinage immédiat de la paroi, des fluctuations du champ de vitesse ont été mises en évidence notamment par la technique électrochimique

ce qui a permis depuis plusieurs années déjà d'invalider le vieux concept de sous couche laminaire.

Sur le plan expérimental, l'accès à cette région pariétale n'est pas très facile et, outre l'électrochimie, différentes techniques ont été mises en oeuvre. On trouve par exemple les visualisations par injection de colorant à la paroi [1,2], par génération de bulles d'hydrogène [3], l'anémométrie à fil (ou film) chaud [4,5,6], l'anémométrie laser [7,70], la vélocimétrie Doppler ultra sonore [8], la diffusion Rayleigh forcée [9].

Certaines parmi ces techniques souffrent de l'impossibilité d'approcher vraiment la proche région pariétale (c'est-à-dire $y^+ \sim 1$) et la plupart résolvent très mal, sinon pas du tout, le problème de résolution spatiale du domaine de mesure lié au concept d'homogénéité. Ce concept postule que le domaine de mesure soit soumis en tout point à la même perturbation hydrodynamique à un instant donné.

Les techniques de visualisation sont limitées car elles ne donnent pas accès à des grandeurs quantitatives. La technique du film chaud incrusté au ras de la paroi demeure, elle aussi, limitée, du fait de la perte de chaleur dans le substrat, de même que celle du fil chaud sur lequel la distribution de température n'est pas uniforme [10]. Chauffé par un courant électrique, cet élément est refroidi par l'écoulement incident. La réponse qu'il fournit dépend essentiellement de la vitesse et de la température de l'écoulement.

En revanche, les méthodes électrochimiques [11,70] sont capables de fournir des valeurs locales et instantanées du flux de matière à l'interface paroi-fluide, sur des distances n'excédant pas une dizaine de microns à partir de la paroi.

Cependant, compte tenu des dimensions habituellement utilisées dans les travaux antérieurs, il semble que cette exigence d'homogénéité ne soit pas toujours remplie. Ceci tient en partie à la technique de réalisation des capteurs électrochimiques utilisée jusqu'à présent.

Dans ce travail, j'ai exploré une nouvelle voie de réalisation de microélectrodes inspirée de la technique de masquage photographique largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique. Elle permet d'obtenir des sondes électrochimiques de forme quelconque avec des contours bien définis jusqu'à une dimension minimale de 1 μm .

J'étudie la turbulence pariétale pour un écoulement bidimensionnel dans un canal rectangulaire lisse dont le rapport d'aspect est soit égal à 7, soit à 10. Le nombre de Reynolds varie entre $4 \cdot 10^3$ et $2,5 \cdot 10^4$, correspondant à un régime d'écoulement turbulent bien développé (le nombre de Reynolds de transition entre régime d'écoulement laminaire et turbulent est ~ 1300) [12,13,14].

La première partie (chapitre II) regroupe une présentation générale de la turbulence et le principe de la méthode de mesure électrochimique ; j'y établis les relations existant entre champ de vitesse pariétal et champ de concentration selon la configuration géométrique de l'électrode, en m'appuyant sur une étude bibliographique. Je termine ce chapitre en décrivant d'un point de vue théorique les liens entre densités spectrales de puissance (d.s.p.) des fluctuations du courant limite de diffusion et les d.s.p. des fluctuations du gradient de vitesse pariétal, ainsi que ceux entre coefficients de corrélation spatiale des courants et des gradients de vitesse pariétaux.

Le troisième chapitre concerne la mise en oeuvre expérimentale incluant les descriptions du canal d'écoulement, du système d'acquisition et de traitement du signal mesuré, et de la méthode de réalisation des capteurs électrochimiques.

Le dernier chapitre (chapitre IV) regroupe dans une première partie les résultats expérimentaux obtenus sur les courants moyens pour les différentes microélectrodes utilisées. Dans la seconde partie de ce chapitre j'expose les résultats liés à la valeur fluctuante du courant. Les conditions théoriques de la turbulence isotrope (théorie de

Kolmogorov, étude sur les corrélations spatiales) sont comparées aux résultats expérimentaux. En particulier, les d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse ($\tilde{\alpha}_1$) sont déduites des d.s.p. des fluctuations du courant de diffusion et comparées avec celles qui sont données par la théorie de Kolmogorov sur la turbulence localement isotrope.

La mesure des coefficients de corrélation dans la direction longitudinale et transversale me permettra de vérifier la condition d'isotropie et de déterminer les microéchelles et les échelles intégrales de turbulence. J'utiliserai ces dernières pour analyser l'influence de la dimension des microélectrodes sur les mesures des grandeurs fluctuantes et je déterminerai la valeur en dessous de laquelle la condition d'homogénéité est assurée.

Dans la conclusion, je proposerai des types de capteurs de dimensions optimales permettant la mesure instantanée des trois composantes de vitesse au voisinage de la paroi.

CHAPITRE II

ANALYSE THEORIQUE

2.1. GENERALITES SUR LA TURBULENCE

Les écoulements turbulents sont extrêmement répandus, aussi bien en environnement industriel (grandes conduites, écoulements de paroi, sillages, jets, flammes ...) que naturel (couche limite atmosphérique, courants marins, cumulus ...). Il est assez difficile a priori d'établir des liens étroits entre des écoulements si divers, mais on peut dégager des caractères généraux qui leur sont communs.

- Ils sont à grands nombres de Reynolds, ce qui signifie qu'à l'échelle de l'écoulement la viscosité n'est pas prépondérante.

- Ils sont fluctuants (composantes de vitesse, pression et éventuellement température, masse volumique ... sont fonction du temps) et les fluctuations sont aléatoires.

- Ils sont diffusifs, ce qui représente à la fois une qualité majeure car ils sont aptes à transporter la chaleur et des contaminants passifs variés (particules solides, molécules chimiquement différentes du milieu porteur ...) mais également un défaut considérable car la diffusion de quantité de mouvement s'accompagne d'un frottement important sur les parois.

- Ils sont dissipatifs et doivent être alimentés continuellement en énergie pour être entretenus.

Dans cet inventaire, on peut représenter un écoulement turbulent comme étant constitué d'un flux principal (écoulement moyen) transportant

et nourrissant des tourbillons enchevêtrés de diverses tailles qui interagissent entre eux en permanence.

2.1.1. Echelles caractéristiques

Dans les fluides en écoulement turbulent [15], les carrés des trois composantes fluctuantes de vitesses tendent très fortement à s'égaliser : $\overline{\tilde{u}_1^2} = \overline{\tilde{u}_2^2} = \overline{\tilde{u}_3^2}$. C'est la turbulence isotrope. L'énergie cinétique par unité de masse est, en général, $\frac{1}{2} [\overline{\tilde{u}_1^2} + \overline{\tilde{u}_2^2} + \overline{\tilde{u}_3^2}]$, et pour la turbulence isotrope se réduit à : $\frac{3}{2} (\overline{\tilde{u}_1^2})$.

Dans un état turbulent statistiquement stationnaire, les plus gros tourbillons vont produire des tourbillons plus petits, et ainsi de suite Au cours de ces transformations successives, l'énergie est transférée par interaction inertielle. Le schéma du spectre tridimensionnel $W(k)$ des énergies des tourbillons de différentes tailles est représenté sur la figure 1 en fonction du nombre d'onde k [19] :

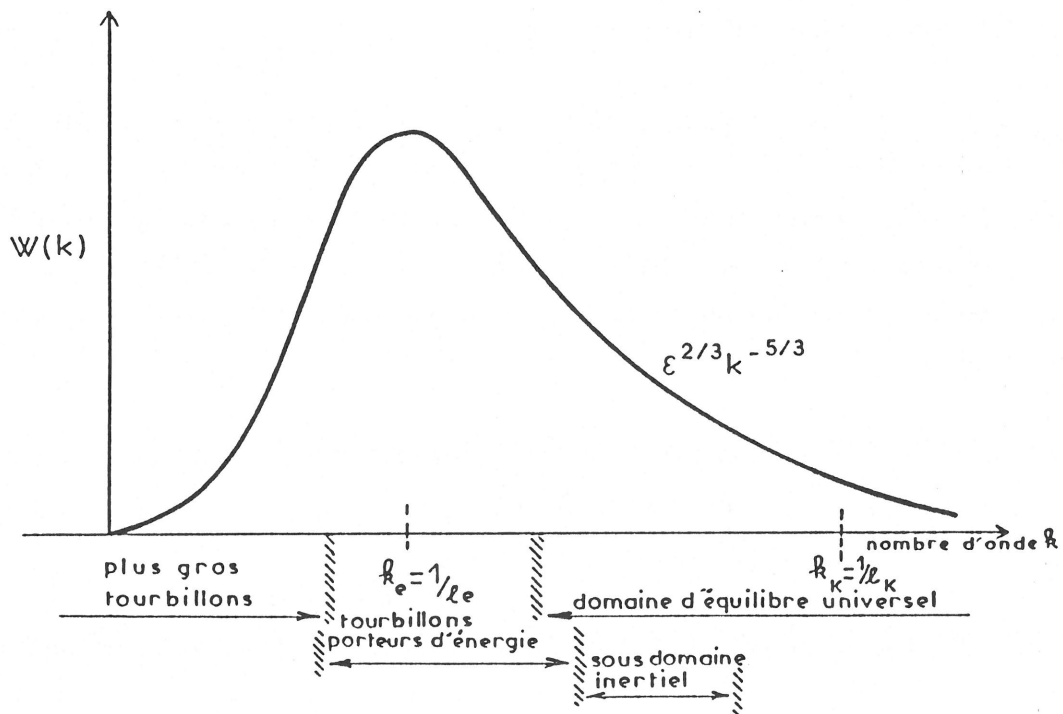


Figure 1 : Forme du spectre tridimensionnel $W(k)$.

- Les plus gros tourbillons contiennent 20 % de l'énergie cinétique totale de la turbulence.

Les tourbillons de taille intermédiaire apportent la principale contribution à l'énergie cinétique. Ils sont appelés "tourbillons porteurs d'énergie" et leur taille caractéristique est l_e , correspondant au maximum du spectre d'énergie.

L'énergie des grands tourbillons est alimentée de façon stationnaire (interaction avec l'écoulement).

- Pour $k > k_e$, l'énergie dissipée par effets visqueux augmente quand la taille des tourbillons diminue. Dans ce domaine, les plus grands tourbillons produisent des tourbillons de plus en plus petits. Les tourbillons sont continuellement réactivés par transfert de quantités de mouvement (transfert inertiel) à partir des plus grands tourbillons du domaine. En même temps, les effets visqueux, et par la suite la dissipation, deviennent de plus en plus importants pour les plus petits tourbillons. Même en écoulement anisotrope turbulent, ces plus petits tourbillons se comportent souvent comme isotropes, perdant la nature directionnelle des grands tourbillons à partir desquels ils sont formés.

- Au-delà de k_K , la viscosité moléculaire commence à jouer un rôle appréciable. C'est le domaine visqueux-convectif, dans lequel les tourbillons sont détruits parce que leur énergie est plus petite que l'énergie associée aux forces visqueuses.

Dans le domaine $k \gg k_e$, la somme d'énergie transférée est grande devant le taux d'échange d'énergie entre les tourbillons, aussi peuvent-ils être considérés comme étant statistiquement en équilibre. C'est le domaine d'équilibre universel des petites structures. Le caractère de la turbulence dans ce domaine est indépendant des conditions extérieures et ne dépend que du taux d'énergie dissipée par unité de masse ϵ et de la viscosité cinématique ν "outil de la dissipation". ϵ est donnée par la relation :

$$\epsilon = 2\nu \int_0^{\infty} k^2 W(k) dk$$

L'échelle des tourbillons en-dessous de laquelle l'effet visqueux devient très fort peut être construite par analyse dimensionnelle, donnant ainsi la micro-échelle de Kolmogorov, de longueur l_K :

$$l_K = (\nu^3/\epsilon)^{1/4}$$

Le nombre d'onde k_K correspondant est alors tel que :

$$k_K = \frac{1}{l_K}$$

Cependant, k_K ne correspond pas au maximum de l'énergie dissipée $k^2 W(k)$. Il est atteint pour $kl_K \approx 0,1$ [16] .

Entre les échelles extrêmes de diffusion (où se situe l'apport d'énergie à la turbulence) et de dissipation (où se situe le puits d'énergie), c'est-à-dire pour $k_e \ll k \ll k_K$ (sous domaine inertiel), il y a un transfert s'effectuant sous forme de "cascade", c'est-à-dire par interactions principalement locales de tourbillons de tailles équivalentes, cette interaction étant peu affectée par la viscosité mais conduisant à la création de tourbillons plus petits susceptibles de mieux dissiper. Une image un peu sommaire mais suggestive représente ce transfert comme un escalier descendant (l'altitude des marches représentant la taille des tourbillons), la production étant représentée comme une pluie en haut de l'escalier, et la dissipation par des trous dans les marches les plus basses (figure 2).

Si le nombre de Reynolds est infiniment grand, selon la seconde hypothèse de la théorie de Kolmogorov sur la turbulence isotrope [19], l'effet de ν disparaîtra. La turbulence sera déterminée par ϵ et k . L'énergie par unité de masse et par unité de nombre d'onde dans le sous-

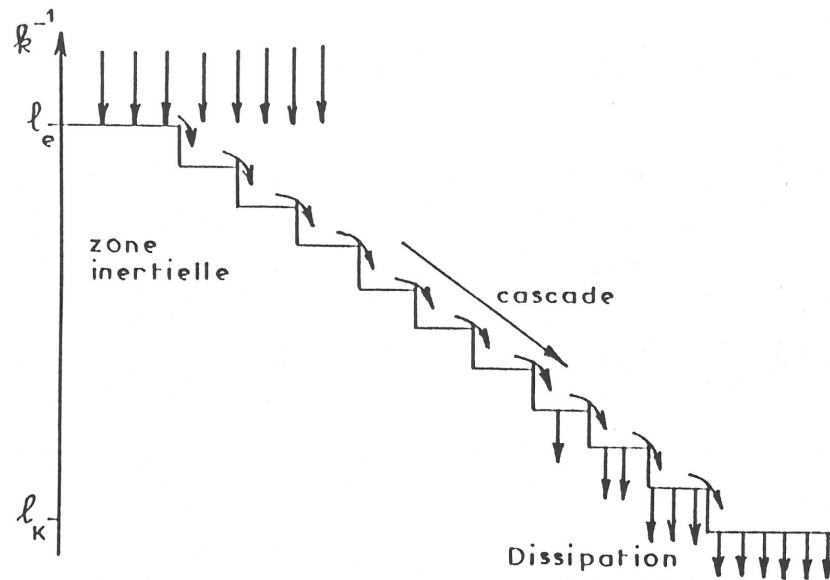


Figure 2 : Représentation du transfert d'énergie dans le sous-domaine inertiel.

domaine inertiel, dit de Kolmogorov, est donnée par analyse dimensionnelle :

$$W(k) = A \epsilon^{2/3} k^{-5/3}$$

où A est une constante numérique ($A \sim 1,5$).

En divisant cette relation précédente par la quantité $(\epsilon \nu^5)^{1/4}$, on obtient alors une équation sans dimension $\phi(l_K k)$ dans ce domaine.

$$\phi(l_K k) = \frac{W(k)}{(\epsilon \nu^5)^{1/4}} = A (l_K k)^{-5/3}$$

$\phi(l_K k)$ est une fonction universelle correspondant à la fonction spectrale tri-dimensionnelle de vitesse $W(k)$.

2.1.2. Mouvement moyen et contraintes de Reynolds

Le fluide est newtonien, incompressible et isotherme. Il a un seul coefficient de viscosité qui est une constante.

La viscosité dynamique, notée η ($\eta = 1$ cp pour l'eau à 20°C) et la viscosité cinématique ν sont reliées par :

$$\nu = \eta/\rho$$

où ρ est la masse volumique du liquide.

$$\text{Pour l'eau à 20°C : } \nu = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Les équations décrivant son mouvement sont celles de Navier-Stokes (1) et de continuité (2) :

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P + \nu \vec{\nabla}^2 \vec{V} \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (2)$$

où \vec{V} est le vecteur vitesse de l'écoulement et P la pression. Les effets de forces en volume (pesanteur) sont nuls. Les opérateurs $\vec{\nabla}$ et Δ sont linéaires, mais $\frac{d}{dt}$ ne l'est pas, car il contient des termes d'inertie :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla}$$

Les composantes \vec{V} et P sont des variables dépendantes du temps, que l'on décompose en une somme de leur valeur moyenne et fluctuante par rapport à cette moyenne ($U_i = \bar{U}_i + \tilde{u}_i$, $P = \bar{P} + \tilde{p}$). U_i est la $i^{\text{ème}}$ des 3 composantes de vitesse \vec{V} . Les indices $i = 1, 2, 3$, correspondent

respectivement aux axes x, y, z . L'expérience donne des moyennes temporelles, alors que le traitement probabiliste imposerait des moyennes d'ensemble (moyennes prises en chaque point sur un grand nombre de réalisations). En utilisant l'hypothèse d'ergodicité, on peut confondre ces moyennes.

A partir de l'équation de Navier-Stokes, on obtient pour la composante de vitesse U_i l'équation suivante :

$$\frac{d\bar{U}_i}{dt} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_j} \delta_{ij} + \nu \frac{\partial^2 \bar{U}_i}{\partial x_j^2} - \frac{1}{\rho} \tau_{ij} \quad (3)$$

La notation avec l'indice j signifie que l'on somme sur les 3 composantes :

$$\frac{\partial^2 \bar{U}_i}{\partial x_j^2} = \sum_{j=1}^{j=3} \frac{\partial^2 \bar{U}_i}{\partial x_j^2}$$

Le dernier terme du membre de droite de l'équation représente les contraintes de Reynolds :

$$\tau_{ij} = - \rho \overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j}$$

C'est une somme moyenne de produits de fluctuations. Il n'y a donc pas simplement superposition des fluctuations sur le mouvement moyen, mais interaction entre elles. La contrainte τ_{ij} est liée au transport du terme $-\rho \tilde{u}_i$ à la vitesse \tilde{u}_j (Figure 3). Ainsi, les contraintes tangentielles, c'est-à-dire la résistance à l'écoulement, sont beaucoup plus élevées pour un liquide en écoulement turbulent qu'en écoulement laminaire. Des contraintes de cisaillement supplémentaires (contraintes de Reynolds) se produisent dans un écoulement turbulent par l'échange continu d'élé-

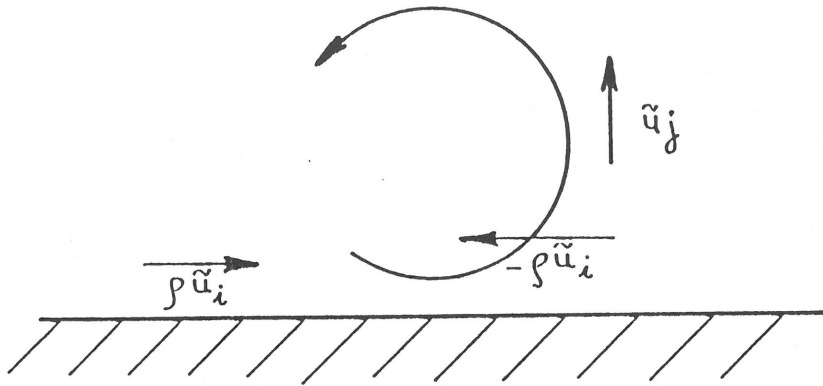


Figure 3 : Echange d'éléments de fluide en écoulement turbulent près d'une paroi.

ments de fluides entre régions proches du fluide, cet échange de masse entraîne des gains ou des pertes de la quantité de mouvement locale. Chaque élément de fluide, quittant soudainement une région se déplaçant à une certaine vitesse, transporte avec lui sa quantité de mouvement jusqu'à la prochaine région du fluide, qui peut être en train de se déplacer à une vitesse moyenne différente.

Dans le cas de l'écoulement de cisaillement $\bar{U}_1(y)$ de la figure 4 des éléments de fluide transportés latéralement d'une zone de vitesse élevée

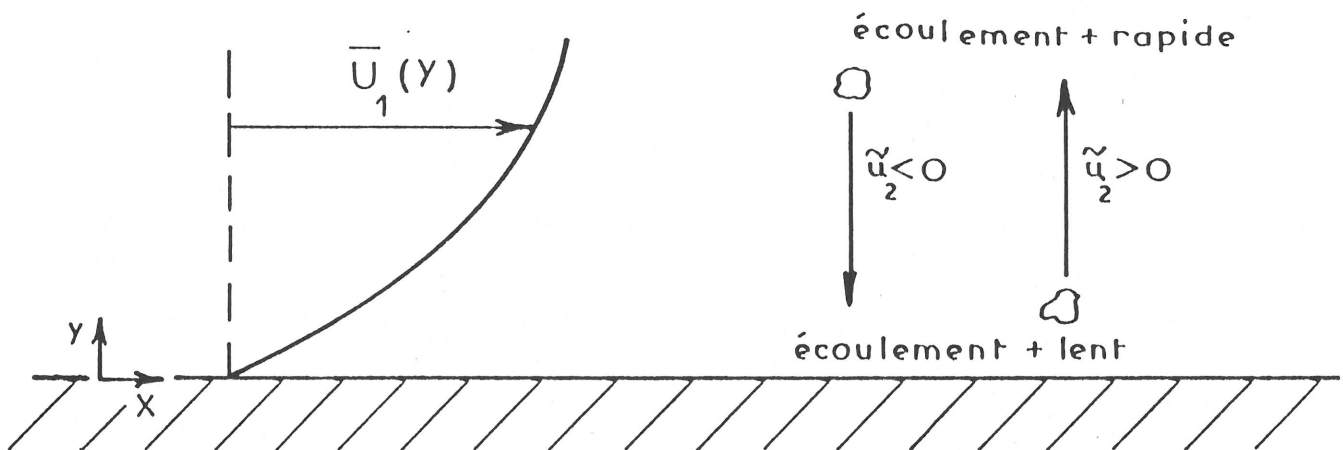


Figure 4 : Transport de quantité de mouvement dû aux fluctuations de vitesse turbulente.

tendront à accélérer la zone de vitesse plus faible dans laquelle ils arrivent et inversement. La turbulence ajoute à la force de frottement moyen $\tau = \eta(d\bar{U}_1/dy)$ due à l'agitation moléculaire (viscosité moléculaire) un transport de quantité de mouvement supplémentaire $\tau_T = -\rho\overline{u_1 u_2}$ que l'on peut relier au champ moyen en introduisant une viscosité dynamique turbulente η_T [17] :

$$\tau_T = \eta_T \frac{d\bar{U}_1}{dy}$$

avec

$$\eta_T = \rho l'^2 \left| \frac{d\bar{U}_1}{dy} \right| \quad \text{et} \quad \nu_T = \frac{\eta_T}{\rho} .$$

C'est l'hypothèse de la distance de mélange de la théorie de Prandtl dans laquelle l' désigne la distance moyenne de parcours des morceaux de fluide avant qu'ils ne perdent leur identité et soient mélangés dans le fluide dans leur nouvelle position. Elle est similaire à un libre parcours moyen.

La contrainte de Reynolds $-\rho\overline{u_1 u_2}$ tombe très vite à zéro près de la paroi et reste constante à partir de $y^+ \sim 20$ [5,18]. Près de la paroi, l'écoulement est de nature visqueuse, loin de la paroi et en dehors de la couche pariétale visqueuse, il est de nature complètement turbulent. Cette variation avec la distance à la paroi est représentée sur la figure 5 [5] , dans laquelle la contrainte de Reynolds est adimensionnalisée avec la vitesse de frottement pariétal :

$$v_0 = \sqrt{\frac{\tau(y=0)}{\rho}}$$

et la grandeur y^+ définie telle que :

$$y^+ = y \frac{v_0}{\nu}$$

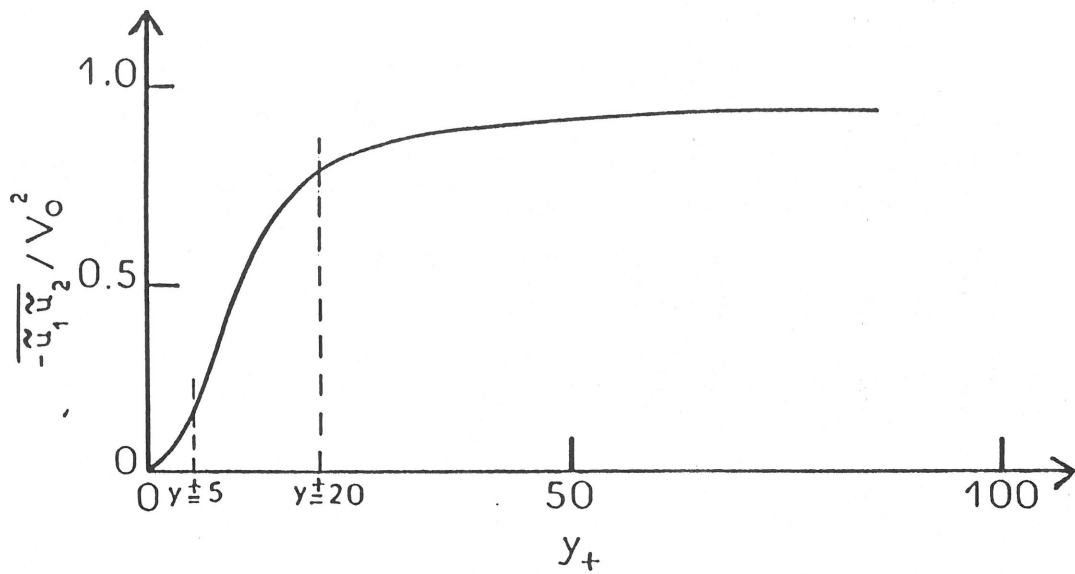


Figure 5 : Distribution expérimentale de $-\overline{u_1 u_2} / V_0^2$ pour un écoulement turbulent au voisinage d'une paroi d'une conduite circulaire [5].

2.1.3. Production de la turbulence

L'alimentation en énergie de la turbulence peut être expliquée en écrivant l'équation de l'énergie cinétique pour le mouvement moyen et les fluctuations.

Pour le mouvement moyen de la composante i de vitesse, il suffit de multiplier l'équation de Reynolds (3) par \bar{U}_i et après calculs on obtient :

$$\frac{dW_m}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-P\bar{U}_j - \rho\bar{U}_i \overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} + \eta \frac{\partial \bar{U}_i^2}{\partial x_j} \right) - \eta \left| \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \right|^2 + \rho \overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \quad (4)$$

où

$$W_m = \frac{\rho \bar{U}_i^2}{2}$$

Si l'on intègre l'équation dans un volume v , le terme de gauche traduit la variation de l'énergie cinétique contenue dans ce volume, le premier terme de droite étant une divergence représente un flux d'énergie à travers la surface délimitant le volume (théorème d'Ostrogradsky) et traduit la redistribution d'énergie entre intérieur et extérieur du fait de la convection et de la diffusion. Les deux derniers termes du membre de droite, négatifs, représentent respectivement la dissipation visqueuse à l'échelle de l'écoulement moyen et un autre terme dont l'équation d'énergie de la turbulence nous montrera la signification.

Pour obtenir cette deuxième équation pour la composante i de vitesse, il faut partir de l'équation (1) de Navier-Stokes pour le mouvement réel (écoulement moyen + fluctuations), et la multiplier par U_i . Après moyennage de la nouvelle équation et soustraction du bilan d'énergie du mouvement moyen, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dW_f}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_j} & \left(\underbrace{-\overline{\tilde{p} \tilde{u}_j}}_{\substack{\text{diffusion} \\ \text{d'énergie liée} \\ \text{à la pression}}} - \underbrace{\rho \overline{\tilde{u}_j \tilde{u}_i^2}}_{\substack{\text{diffusion} \\ \text{d'énergie} \\ \text{cinétique}}} + \underbrace{\eta \overline{\frac{\partial \tilde{u}_i^2}{\partial x_j}}}_{\substack{\text{transfert} \\ \text{d'énergie cinétique} \\ \text{par la viscosité}}} \right) \\ & - \eta \overline{\left| \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} \right|^2} - \rho \overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j}} \end{aligned} \quad (5)$$

dissipation production

où

$$W_f = \rho \overline{\frac{\tilde{u}_i^2}{2}}$$

relation de la même forme que (4), où le premier terme représente encore un flux d'énergie turbulente, le second la dissipation visqueuse de la turbulence liée aux fluctuations, le troisième est l'opposé du dernier terme de l'équation (4) et représente la production de turbulence, énergie

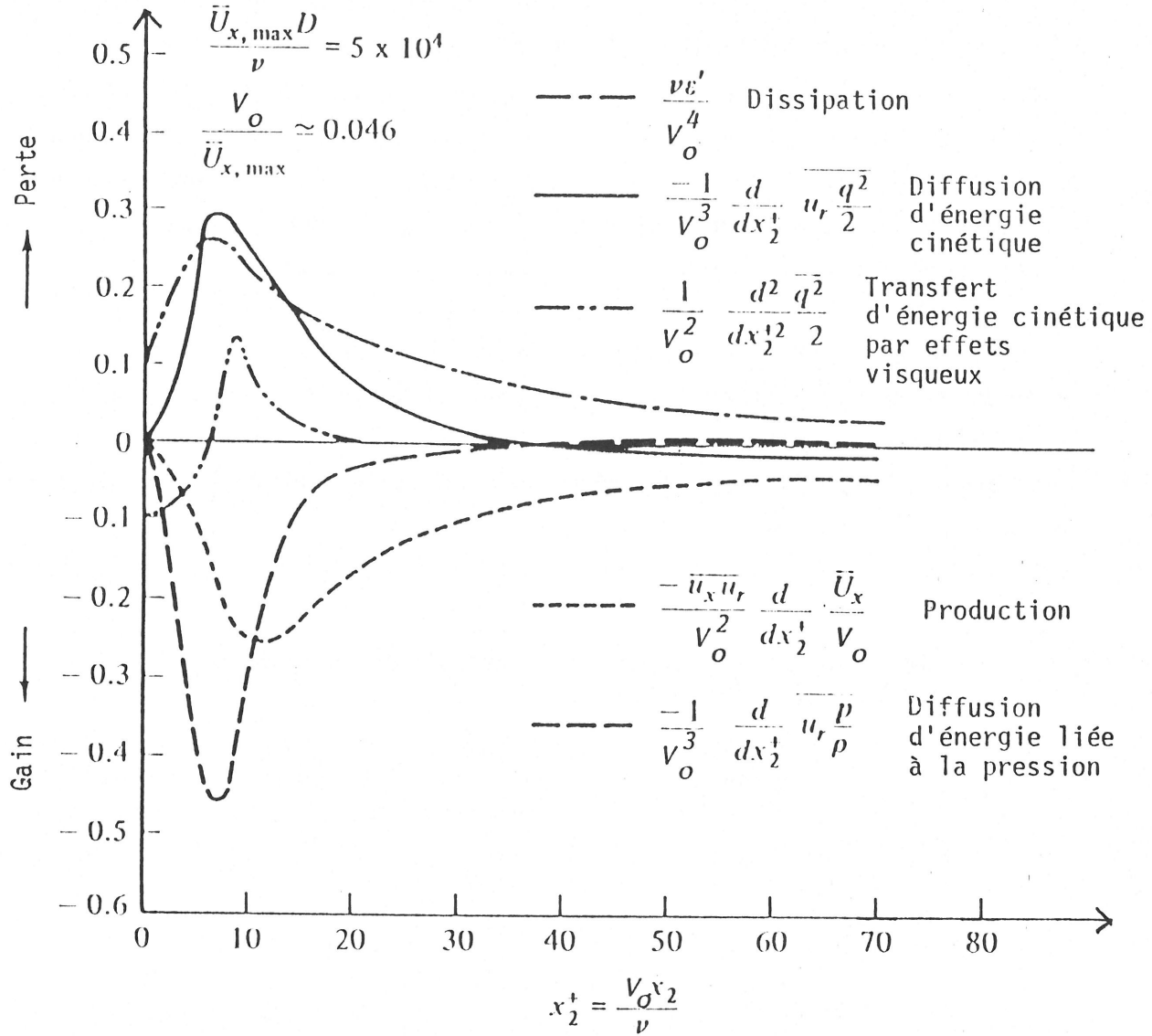


Figure 6 : Bilan d'énergie dans la région pariétale pour un écoulement turbulent en conduite circulaire [19].

transférée du mouvement moyen vers le mouvement turbulent. On constate que la production de turbulence sera importante dans des régions où sont simultanément remplies les deux conditions suivantes : les tensions de Reynolds sont fortes et les gradients de vitesse moyenne sont eux-mêmes grands. Dans un écoulement du type de celui de la figure 4 le terme de production prépondérante est évidemment :

$$- \overline{\tilde{u}_1 \tilde{u}_2} \frac{\partial \bar{u}_1}{\partial y}$$

La figure 6 reproduit les valeurs respectives des 5 termes de l'équation (5) et correspond au bilan d'énergie en coordonnées cylindriques de la turbulence pariétale d'un écoulement dans une conduite circulaire [19]. x_2 est la distance à partir de la paroi.

2.2. STRUCTURE ET MODELE DE LA TURBULENCE PARIETALE

Un certain nombre d'études dans les années récentes ont indiqué que l'écoulement turbulent près d'une paroi solide est dominé par des structures cohérentes, spatialement organisées, qui sont grandement allongées dans la direction de l'écoulement moyen.

Townsend [20] a été un des premiers à tenter une modélisation de la structure de la turbulence près de la paroi, laquelle repose sur l'existence de tourbillons influencés par le voisinage de la paroi, et de forme allongée dans la direction de l'écoulement moyen. Cet auteur décrit la structure turbulente pariétale comme étant une succession de deux masses de fluide tournant en sens inverse l'une de l'autre [21].

La première évidence directe d'un écoulement de tourbillons orientés dans la région pariétale visqueuse (jusqu'à $y^+ = 5$) a été obtenue

à partir d'études de leur forme par injection de colorants [1,2] ou par visualisation de bulles d'hydrogène dans l'écoulement [3]. Kline et al [3] identifièrent le phénomène de bouffées comme une violente interaction de fluide à basse vitesse, enlevé à la paroi, avec un fluide à vitesse élevée hors de la région pariétale visqueuse.

Divers résultats suggèrent ou confirment que les structures turbulentes s'étendent jusqu'à la paroi, comme ceux des travaux utilisant la méthode électrochimique de Reiss et Hanratty [22,23], Sirkar et Hanratty [24,25], ou encore ceux utilisant l'anémométrie à fil chaud de Willmarth et Tu [26], et à film chaud de Bakewell et Lumley [6]. Certains auteurs indiquent qu'un écoulement secondaire a lieu dans le proche voisinage de la paroi [24,25] dont le modèle simplifié de Hanratty et al [27] propose que des rouleaux contra-rotatifs échangent des éléments de fluide entre l'écoulement extérieur, totalement turbulent, et la couche pariétale visqueuse. Blackwelder et Eckelmann [28] montrent que l'écoulement secondaire à la paroi est une partie de structures de vortex dont leur milieu est situé vers $y^+ = 20 - 30$ en-dehors de la couche pariétale visqueuse.

Des modèles similaires de vortex ont été proposés [19,29,30]. Ils postulent que la couche de cisaillement pariétal est faite de vortex en forme de fer à cheval (" Ω ") ou d'épingle à cheveux (" Λ ") (figure 7), inclinés et allongés dans la direction aval, et dont la base touche la paroi comme le suggéra Townsend [31] avec l'hypothèse de paires de tourbillons attachés à la paroi. Un processus de développement et de déformation d'un vortex près de la paroi est schématisé dans la figure 8 [19]. Le vortex a la forme Ω . Il se forme par enroulement de fluide dans la sous-couche visqueuse. Dans l'étape 2, une légère déformation du vortex, dans le plan (x,z), crée une composante de vitesse auto-induite \tilde{u}_2 , indiquée par les points T (haut) et V (bas). La partie haute du vortex est transportée dans une région de haute vitesse, la partie basse dans une région de basse vitesse. Conjugué à une distribution non-uniforme de vitesse, ce mouvement produit un effet d'allongement du vortex Ω dans la direction x, comme le montre l'étape 3 de la figure 8.

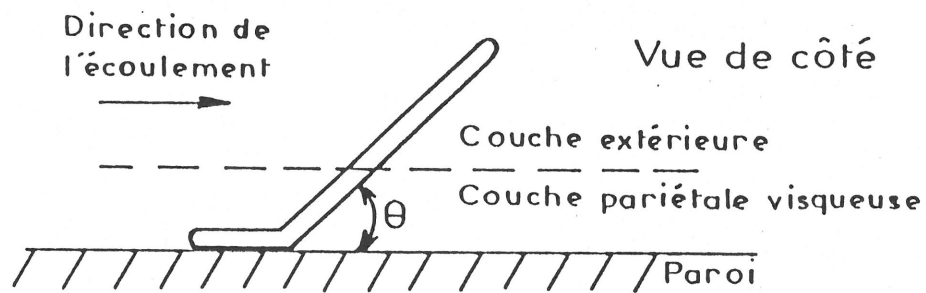
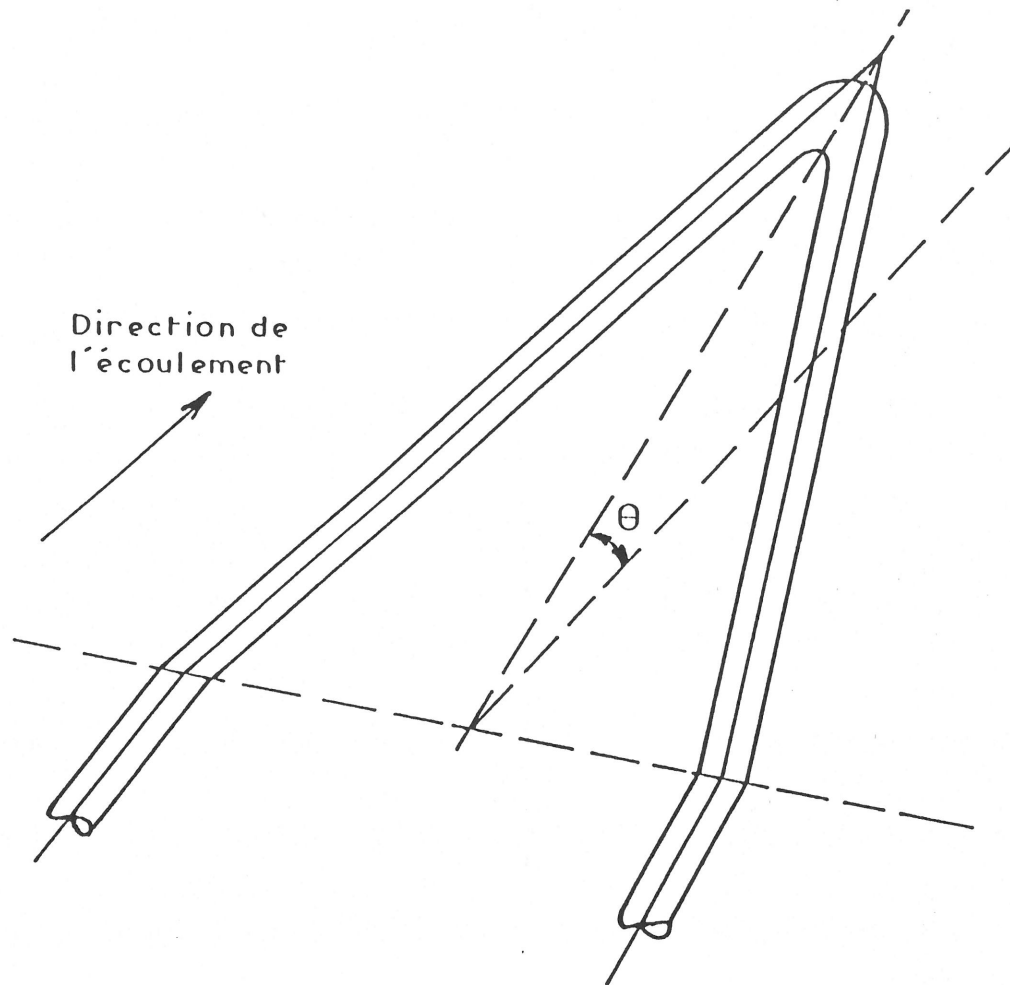


Figure 7 : Représentation d'un vortex en épingle à cheveux ("Λ").

Il existerait ainsi une hiérarchie au hasard de vortex ; tous à différents stades d'étirement [29] . Perry, Henbest et Chong [32] proposent que les vortex sont entourés de vortex isotropes de petites échelles, qui peuvent être décrits par une région spectrale de Kolmogorov (§ 2.1.1.), et sont pour la plupart responsables de l'énergie turbulente dissipée.

Les perturbations s'étendent jusqu'à la paroi de la conduite et créent un échange de fluide entre la couche pariétale visqueuse et l'écoulement extérieur. Ainsi, la compréhension de la turbulence dans la région pariétale, tant du point de vue des propriétés statistiques (par la répartition spectrale de l'énergie) que du point de vue des structures spatiales évoquées ci-dessus, requiert la saisie d'informations à la paroi même et nécessite donc la mise en oeuvre de techniques appropriées. La méthode électrochimique qui consiste à utiliser des électrodes affleurant la paroi en contact avec le fluide, est donc bien adaptée à cette exigence. Elle a par ailleurs l'avantage de ne pas perturber l'écoulement et de n'intéresser, dans les conditions usuelles, qu'un domaine spatial très faible à partir de la paroi ($y^+ < 1$) car elle repose sur un transfert massique.

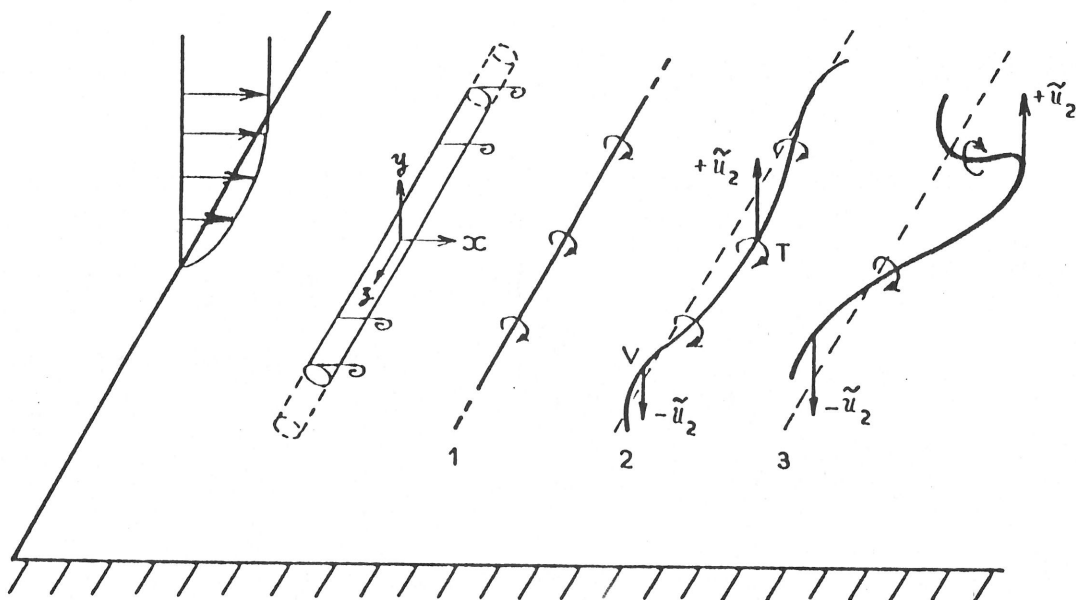
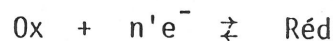


Figure 8 : Déformation d'une ligne de vortex due à une perturbation dans le plan (x, z) .

2.3. PRINCIPE DE LA METHODE ELECTROCHIMIQUE

Préconisée depuis 1951 par Lin et al [33] pour l'étude de phénomènes hydrodynamiques, la méthode électrochimique repose sur le principe d'une réaction électrochimique dont la vitesse est contrôlée par la "diffusion convective". Dans la cellule hydrodynamique, on place une électrode, appelée "électrode de travail", qui constitue le capteur, insérée dans la paroi isolante d'un canal rectangulaire lisse, et une contre-électrode de très grande surface par rapport à l'électrode de mesure afin de ne pas limiter le courant traversant la cellule. La contre-électrode est placée en aval de l'électrode de travail, pour éviter que des ions éventuellement produits à sa surface ne perturbent la composition de l'électrolyte au voisinage de l'électrode de travail. Si la solution dans la cellule d'écoulement contient un couple oxydo-réducteur (Ox, Réd) en très faibles concentrations $[Ox]_{\infty}$ et $[Réd]_{\infty}$, la réaction rédox :



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

$$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{RT'}{n'F} \log \frac{[Ox]_{\infty}}{[Réd]_{\infty}}$$

E_0 représente le potentiel normal du système, R la constante des gaz parfaits (8,32 J/K), n' le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction précédente, T' la température (K) et F le nombre de Faraday (96500 C). Si l'on impose à l'électrode de travail un potentiel $E \neq E_{\text{éq}}$, l'équilibre se déplace de manière à ce que les concentrations au niveau de l'électrode vérifient :

$$E = E_0 + \frac{RT}{n'F} \log \frac{[Ox]_{\epsilon l}}{[Réd]_{\epsilon l}} \quad (6)$$

où $[Ox]_{\epsilon l}$ et $[Réd]_{\epsilon l}$ sont les concentrations d'oxydant et de réducteur à la surface de la sonde électrochimique.

Ce déséquilibre se traduit par le passage d'un courant qui durera jusqu'à ce que les concentrations au sein de la solution réalisent le nouvel équilibre défini par (6). Ce courant est assuré au niveau de l'électrode par un transfert de charges électroniques entre l'électrode et les ions qui viennent en contact de celle-ci. Ce déplacement des ions est dû à trois phénomènes :

- i) une migration des ions actifs due au champ électrique créé entre l'électrode de travail et la contre-électrode ;
- ii) une diffusion due au gradient de concentration de l'ion actif à l'interface, créée par la réaction au niveau de l'électrode de travail ;
- iii) en présence d'un écoulement hydrodynamique, il apparaît aussi un mode de transport de matière par convection.

Mathématiquement, ces effets sont décrits par l'équation de Nernst-Planck [34] :

$$\vec{J} = \underbrace{\frac{n'F}{RT} D C \vec{\nabla} \phi}_{\text{migration}} - \underbrace{D \vec{\nabla} C}_{\text{diffusion}} + \underbrace{C \vec{V}}_{\text{convection}} \quad (7)$$

où J est le flux de l'ion actif ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), $\vec{\nabla} \phi$ le gradient de champ électrique, et $\vec{\nabla} C$ le gradient de concentration. C est la concentration de l'espèce active (mol.cm^{-3}) et

$V = || \vec{V} ||$ (cm.s^{-1}) la vitesse avec laquelle un élément de volume de la solution se déplace.

Il n'est pas aisé de résoudre rigoureusement l'équation (7) et les systèmes électrochimiques peuvent être conçus de manière que l'une ou plus des contributions au transfert de masse soit négligeable. En pratique, le flux J transféré au voisinage de l'électrode est réduit à celui dû à la diffusion et à la convection de l'ion actif par l'adjonction à la solution d'un excès d'électrolyte "support", inactif dans les conditions du potentiel imposé à l'électrode et qui élimine presque totalement la migration à l'électrode. En effet, en l'absence d'un électrolyte support, dans les conditions du courant limite de diffusion (c'est-à-dire où la concentration de l'ion actif à la paroi est nulle), il s'établit un champ électrique au voisinage de la surface de l'électrode suffisant pour provoquer la migration des ions actifs. L'adjonction d'un électrolyte support a pour rôle d'écranter ce champ électrique particulièrement au voisinage de l'électrode.

Le processus de diffusion a lieu dans une couche d'épaisseur δ_D , appelée couche de diffusion, que l'on relie par analyse dimensionnelle à la couche limite hydrodynamique δ_v par [35] :

$$\delta_v = Sc^{1/3} \delta_D$$

où $Sc = \nu/D$ ($\sim 10^3$ pour l'eau) est le nombre de Schmidt. Ce nombre représente physiquement le rapport de la diffusivité de la matière sur la diffusivité de la quantité de mouvement. Dans ces conditions où $Sc \gg 1$, δ_D est très petite et un profil de concentration linéaire au sens de Nernst [35] constitue une très bonne approximation (figure 9) ; le flux J de l'espèce active à la surface de l'électrode de travail peut

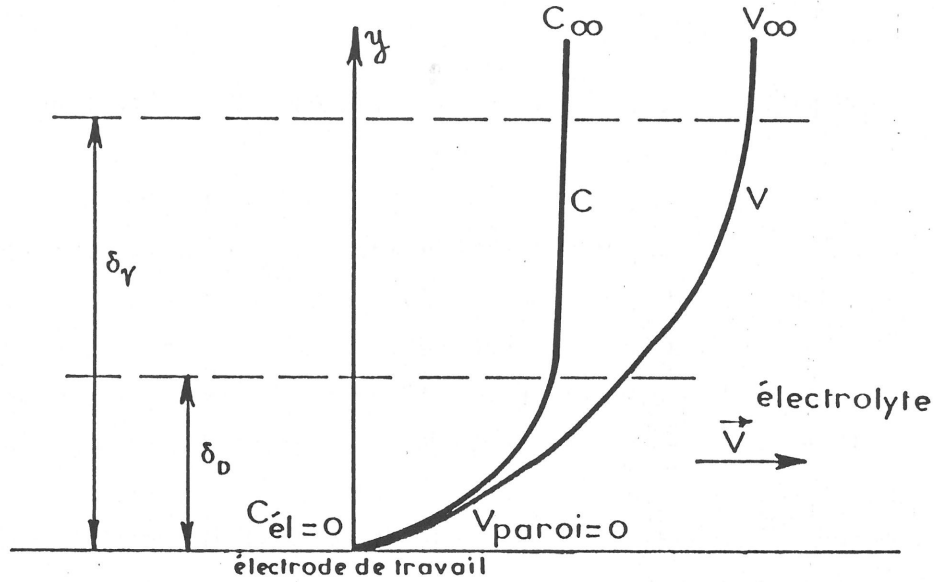


Figure 9 : Schéma des profils de vitesse et de concentration au voisinage d'une électrode ($Sc \gg 1$).

ainsi s'exprimer sous la forme approchée :

$$J = \frac{D}{\delta_D} (C_{el} - C_{\infty}) \quad (8)$$

où C_{el} et C_{∞} sont respectivement les concentrations du produit actif au niveau de l'électrode de travail et loin de l'interface (au sein de la solution). Hors de la couche de concentration, selon le modèle de Nernst la convection maintient une concentration uniforme identique à celle C_{∞} au sein de la solution. A l'intérieur de la couche, le transfert de masse n'a lieu que par diffusion (\vec{V} et \vec{V}_{ϕ} sont négligeables).

L'intensité totale du courant traversant l'électrode de surface S a pour expression :

$$I(E) = n'F J S = n'F \frac{D(C_{el} - C_{\infty})}{\delta_D} S \quad (9)$$

Sur l'électrode, la vitesse de la solution est nulle.

Comme la concentration C_{e1} dépend du potentiel E imposé, la relation (9) suggère qu'aux potentiels élevés, l'ion actif est consommé instantanément au niveau de l'électrode ($C_{e1} = 0$). L'électrode de mesure se comporte alors comme un puits de matière parfait et la courbe courant-potentiel $I(E)$ présente un palier (en régime cathodique ou anodique, voir figure 10). La valeur du courant sur les paliers est appelée courant

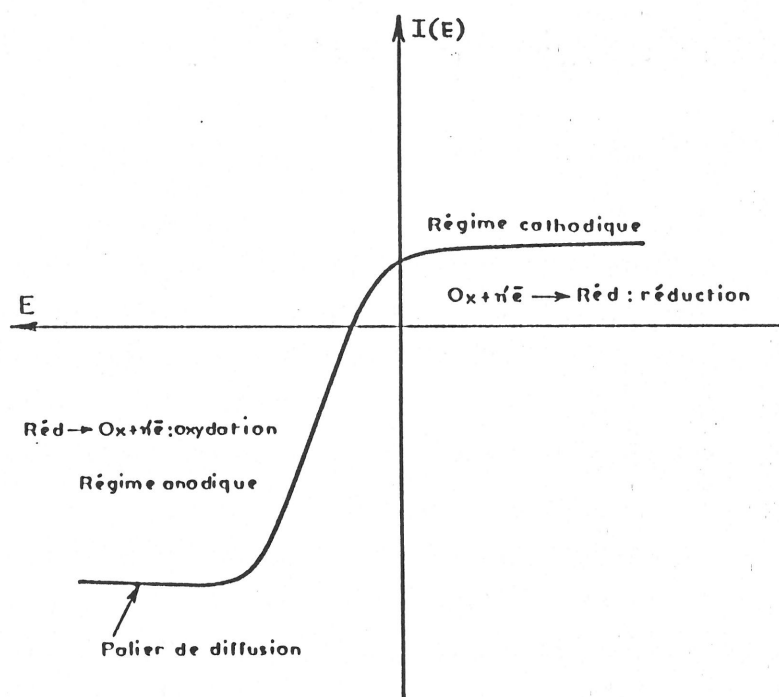


Figure 10 : Allure de la courbe courant-potentiel d'un couple oxydo-réducteur.

limite de diffusion et on se placera toujours dans cette condition expérimentale. Le courant limite de diffusion 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.

Par ailleurs, il se peut que la réaction électrochimique ne soit pas suffisamment rapide par rapport à la vitesse d'apport de matière,

ce qui peut se produire pour des gradients de vitesse très élevés ou des fluctuations de vitesse de très hautes fréquences (les résultats expérimentaux ont montré que la cinétique de la réaction n'intervient pas jusqu'à des fréquences de 1 KHz). Ceci impose donc le choix d'un couple (Ox,Réd) ayant une vitesse de réaction très rapide.

2.4. RELATION ENTRE CHAMP DE VITESSE ET CHAMP DE CONCENTRATION AU VOISINAGE DE LA MICROELECTRODE

La turbulence pariétale, comme nous l'avons dit plus haut, comporte des aspects spécifiques dus à la présence d'une paroi solide. Elle est cependant aussi conditionnée par la configuration géométrique globale du système (ouverte ou fermée) qui fixe notamment la distribution des vitesses moyennes de la couche limite hydrodynamique. Dans le cas qui nous concerne, la paroi est rigide, imperméable et lisse, et nous avons étudié l'écoulement dans un canal rectangulaire bidimensionnel de rapport d'aspect géométrique 10 ou 7 (largeur du canal b / hauteur du canal h). L'écoulement est alors similaire à celui entre deux plaques horizontales parallèles et infinies dans la direction transverse à l'écoulement, distantes de h . Il est à pression constante, et bien établi, c'est-à-dire dont la structure est homogène dans le temps. L'écoulement principal \bar{U}_1 a lieu dans la direction x (figure 11), il ne dépend que de la coordonnée y (et pratiquement pas de z).

Dans ce qui suit, x désigne l'axe de coordonnée suivant la direction de l'écoulement moyen, y l'axe normal à la paroi et dirigé vers le centre du canal, z l'axe parallèle au plan de la paroi et perpendiculaire à x et y .

Les variations des propriétés physiques au sein du fluide (température, densité, viscosité et coefficient de diffusion) sont très faibles et peuvent être négligées. J'ai également admis que les variations

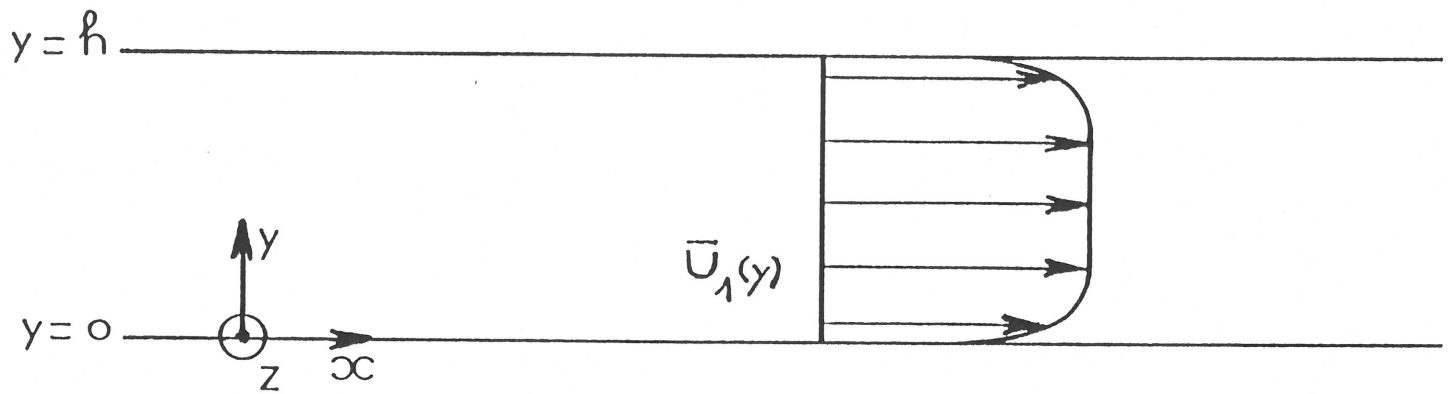


Figure 11 : Forme du profil de vitesse moyen dans le canal.

de densité et de viscosité dues aux variations de concentrations des espèces électrochimiques actives dans la proche région pariétale ("couche de diffusion") sont aussi négligeables du fait que les solutions électrolytiques utilisées sont très diluées (de l'ordre de 10^{-2} M).

Le nombre de Reynolds Re permettant de caractériser la nature de l'écoulement existant dans la conduite est défini par :

$$Re = \frac{Uh}{\nu} \quad (10)$$

où h est la hauteur du canal, ν la viscosité cinématique, U la vitesse débitante déterminée par la mesure du débit volumique Q :

$$U = \frac{Q}{hb}$$

2.4.1. Distribution de vitesse

La distribution de vitesse stationnaire :

$$\bar{u}_1^+ = \bar{u}_1 / v_0$$

selon la coordonnée :

$$y^+ = y v_0 / \nu$$

pour un écoulement bidimensionnel dans un canal rectangulaire lisse a été déterminée par la méthode de l'anémométrie à fil chaud pour des écoulements de liquide ou de gaz [4 , 36] . v_0 désigne la vitesse de frottement pariétale déjà introduite dans le § 2.1.2 :

$$v_0 = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \quad (11)$$

τ_0 est la contrainte stationnaire de cisaillement à la paroi donnée par la loi de frottement de Newton [17] :

$$\tau_0 = \eta \left. \frac{d\bar{u}_1}{dy} \right|_{y=0} = \eta \bar{\alpha}_1 \quad (12)$$

où $\bar{\alpha}_1$ représente le gradient moyen pariétal de vitesse dans la direction longitudinale.

Dans le cas d'un écoulement bidimensionnel turbulent dans un canal rectangulaire lisse on peut identifier trois régions distinctes (figure 12) près de la paroi :

- La sous couche visqueuse ($y^+ < 5$) à la paroi où la viscosité du liquide ν a un rôle prédominant et dans laquelle la distribution de vitesse est linéaire :

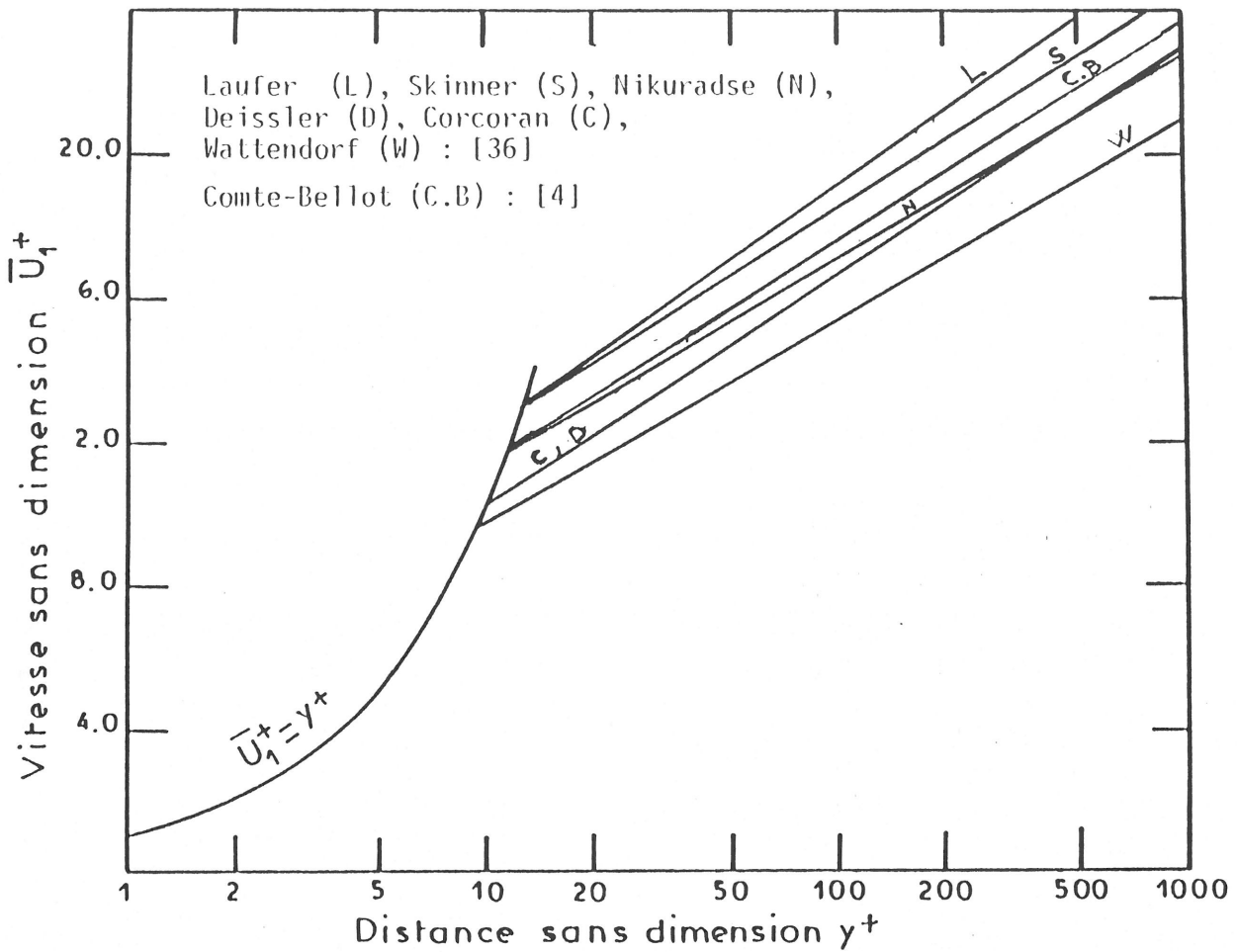


Figure 12 : Profil de la vitesse moyenne près de la paroi.

$$\bar{U}_1^+ = y^+ \quad (13)$$

Dans ce domaine, la viscosité cinématique turbulente ν_T , introduite dans le § 2.1.2. , s'exprime sous la forme suivante [35] :

$$(\nu_T/\nu) = (y^+/\delta_v^+)^4$$

où δ_v est la couche limite hydrodynamique.

Elle y est négligeable devant ν . Cette couche pariétale visqueuse est aussi de nature fluctuante, bien que les perturbations y soient atténuées par rapport à celles de l'écoulement extérieur turbulent.

- Une région de transition ou région de bouffées ($5 < y^+ < 30$) où les effets visqueux et inertiels sont du même ordre de grandeur. Dans cette zone intermédiaire, l'écoulement est indirectement affecté par la paroi.

- Une région turbulente développée ($y^+ > 30$), de forte vitesse, où on doit considérer le terme de viscosité cinématique turbulente ν_T . La contrainte de frottement dans cette région est donnée par :

$$\tau = \rho(\nu + \nu_T)\bar{\alpha}_1$$

Le profil de vitesse a une allure logarithmique et est représenté pour différents auteurs [4,36] sur la figure 12. Il est de la forme :

$$\bar{U}_1^+ = A + B \ln y^+$$

où A et B sont des constantes numériques telles que :

$$3,8 \leq A \leq 6, \text{ et } 2,5 \leq B \leq 2,9$$

La sous couche pariétale visqueuse a une épaisseur δ_v définie par la condition limite $y^+ = 5$:

$$\delta_v = 5 \frac{\nu}{V_0} \quad (14)$$

On a montré dans le § 2.3. que l'épaisseur de la couche limite de diffusion δ_D , approximée selon le concept de Nernst, est beaucoup plus petite que la couche visqueuse δ_v , de l'ordre de $1/10^e$ [22]. Aussi la méthode électrochimique crée un phénomène de diffusion dans un domaine très interne à la sous couche visqueuse.

Le champ de vitesse \vec{V} de l'écoulement turbulent, au voisinage de la paroi, peut alors être développé par rapport à y , en série de Taylor :

$$\text{selon } x, \bar{u}_1(y) + \tilde{u}_1, \text{ avec } \tilde{u}_1 = \tilde{\alpha}_1(x,z,t)y ; \text{ où } \tilde{\alpha}_1 = \left. \frac{\partial \tilde{u}_1}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (15)$$

$$\vec{V} \text{ selon } y \quad \tilde{u}_2, \text{ avec } \tilde{u}_2 = \tilde{\alpha}_2(x,z,t)y^2 ; \text{ où } \tilde{\alpha}_2 = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \tilde{u}_2}{\partial y^2} \right|_{y=0} \quad (16)$$

$$\text{selon } z \quad \tilde{u}_3, \text{ avec } \tilde{u}_3 = \tilde{\alpha}_3(x,z,t)y ; \text{ où } \tilde{\alpha}_3 = \left. \frac{\partial \tilde{u}_3}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (17)$$

où on a tenu compte de l'équation d'incompressibilité du liquide ($\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$) et négligé les termes d'ordre supérieur dans le développement de Taylor ($y^+ < 1$). $\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{u}_3$ représentent les composantes fluctuantes du champ de vitesse, respectivement dans les directions x, y, z . $\tilde{\alpha}_1, \tilde{\alpha}_2, \tilde{\alpha}_3$ sont les gradients pariétaux de vitesse fluctuants dans les directions x, y, z . Du fait de l'incompressibilité du fluide, la composante de vitesse fluctuante \tilde{u}_2 varie en y^2 et devient négligeable devant les autres. (Par abus de langage, $\tilde{\alpha}_2$ est appelé "gradient de vitesse" bien qu'il n'en ait pas la dimension (dimension d'un gradient de vitesse : s^{-1})). $\tilde{\alpha}_2$ peut être déduit de $\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_3$ par la relation d'incompressibilité ($\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$).

2.4.2. Relation entre vitesse et concentration

Le champ de vitesse $\vec{V}(x,y,z,t)$ du fluide au voisinage de la paroi est relié au champ de concentration par l'équation de convection-diffusion [37] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\bar{u}_1 + \tilde{u}_1) \frac{\partial C}{\partial x} + \tilde{u}_2 \frac{\partial C}{\partial y} + \tilde{u}_3 \frac{\partial C}{\partial z} = D \Delta C \quad (18)$$

Le champ de concentration se décompose en la somme d'une valeur stationnaire et d'une fluctuante :

$$C(x,y,z,t) = \bar{C}(x,y,z) + \tilde{C}(x,y,z,t)$$

ce qui permet de réécrire l'équation (18) sous la forme :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \vec{V} \vec{V} \tilde{c} + \bar{U}_1 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} + \vec{V}_j (\tilde{u}_j \tilde{c}) = D \Delta (\bar{c} + \tilde{c}) \quad (19)$$

dans laquelle on a utilisé la relation d'incompressibilité ($\vec{V} \vec{V} = 0$) ainsi que la propriété suivante :

$$\vec{V} \vec{a} \vec{b} = b \vec{V} \vec{a} + a \vec{V} \vec{b}$$

L'équation (19) peut se découpler en une équation stationnaire obtenue en la moyennant :

$$\bar{U}_1 \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \vec{V}_j \overline{\tilde{u}_j \tilde{c}} = D \Delta \bar{c} \quad (20)$$

et en une équation non stationnaire à valeur fluctuante en concentration en combinant l'équation (20) à l'équation (19) :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \bar{U}_1 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} + \tilde{u}_j \vec{V} \tilde{c} + \vec{V}_j (\tilde{u}_j \tilde{c} - \overline{\tilde{u}_j \tilde{c}}) = D \Delta \tilde{c} \quad (21)$$

Les termes quadratiques (par exemple $\overline{\tilde{u}_2 \tilde{c}}$) ne sont pas nuls car il y a corrélation entre le champ de vitesse et celui de concentration fluctuant. $\overline{\tilde{u}_2 \tilde{c}}$ est défini comme étant le temps moyen de production de concentration instantanée selon la composante \tilde{u}_2 de vitesse. Ces termes peuvent être définis en considérant un coefficient de diffusion turbulent D_{Ty} [19,37] dans la direction y correspondante :

$$\overline{\tilde{u}_2 \tilde{c}} = - D_{Ty} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} \quad (22)$$

Le coefficient D_{Ty} dépend de la coordonnée normale y et, compte-tenu de l'amortissement des tourbillons au voisinage de la paroi, D_{Ty}

suit une loi en y^n [15, 38, 39, 40, 41] avec n compris généralement entre 3 et 4, de la forme :

$$D_{Ty}/\nu = \alpha_n y^{+n} \quad (23)$$

Par exemple :

$$n = 3 \quad \alpha_n = 4,45 \cdot 10^{-4} \quad [38]$$

$$n = 3,38 \quad \alpha_n = 4,63 \cdot 10^{-4} \quad [40]$$

$$n = 4 \quad \alpha_n = 3,2 \cdot 10^{-4} \quad [39]$$

Dans ces conditions, D_{Ty} s'annule à la paroi et reste, près de la paroi, très inférieur au coefficient de diffusion moléculaire D ($D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Par exemple, selon [38] et en $y^+ = 0,5$, on obtient :
 $D_{Ty} = 5,56 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

La résolution des équations (20) et (21) s'avère extrêmement complexe dans le cas général. L'utilisation de microélectrodes de formes judicieusement choisies permet d'effectuer des simplifications dans ces deux équations et autorise, dans certains cas, le calcul du flux de matière en fonction des caractéristiques de l'écoulement dans la conduite.

Pour une microélectrode rectangulaire de petit côté l (Fig. 13) et dont le grand côté de longueur L (figure 14a) est orienté perpendiculairement à la direction de l'écoulement moyen \bar{U}_1 , les dérivées premières et secondes de la concentration par rapport à la direction transversale z tendent vers une valeur nulle, pourvu que $L \gg l$. De plus, les résultats des intensités relatives de turbulence obtenues au voisinage de la paroi montrent que pour la composante longitudinale de vitesse :

$$\frac{\langle u_1^2 \rangle^{1/2}}{\bar{U}_1} = 0,3 \quad \text{selon [18, 19, 27]}$$

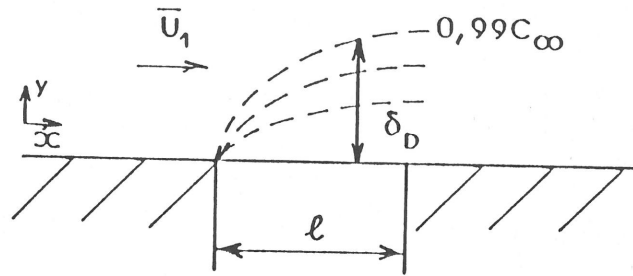


Figure 13

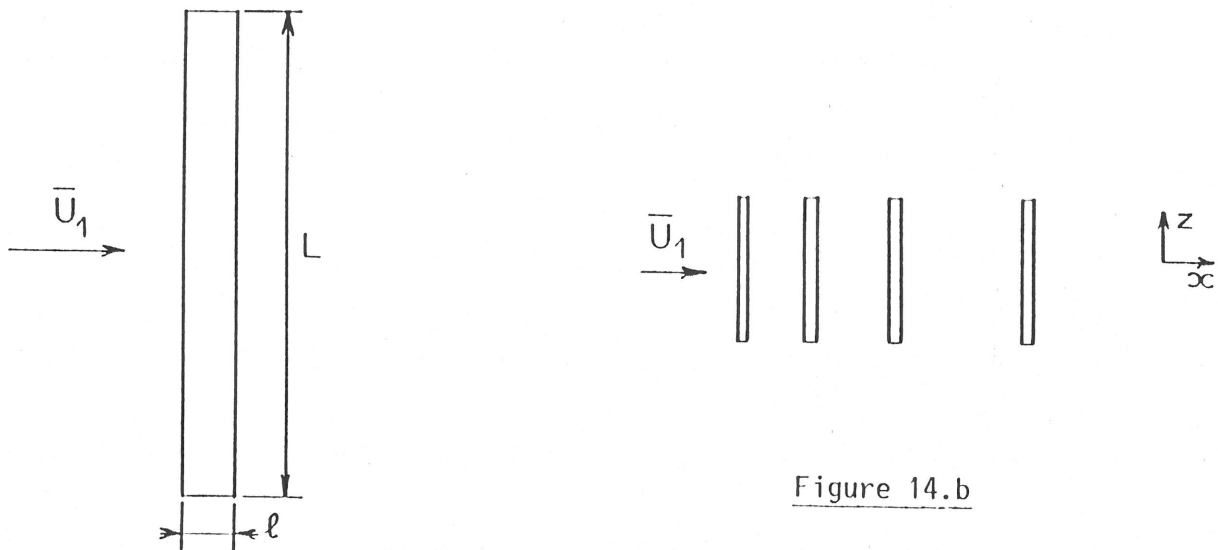


Figure 14.b

Figure 14.a

Figures 13 et 14 : Microélectrode rectangulaire
mesurant α_1 .
a : géométrie
b : corrélations spatiales dans la direction x

et pour la composante normale de vitesse :

$$\frac{\langle \tilde{u}_2^2 \rangle^{1/2}}{\bar{u}_1} = 0,01 y^+ \quad \text{selon [18, 19]}$$

Aussi, le calcul d'ordre de grandeur du rapport des termes de convection de l'équation (18) associés à chacune de ces composantes de vitesse montre que :

$$\frac{\langle \tilde{u}_2^2 \rangle \frac{\partial C}{\partial y^+}}{\langle \tilde{u}_1^2 \rangle \frac{\partial C}{\partial x^+}} \sim 0,033 l^+$$

dans lequel les distances x et y sont réduites par utilisation des grandeurs V_0 et v . Les épaisseurs de travail l^+ sont de l'ordre de 1 pour ce type de microélectrode, ce qui justifie que le terme de convection lié à \tilde{u}_2 puisse être négligé devant celui lié à \tilde{u}_1 . L'équation (18) dépend alors seulement de la composante de vitesse fluctuante \tilde{u}_1 variant avec y en tenant compte de l'approximation (15) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\bar{u}_1 + \tilde{u}_1) \frac{\partial C}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right)$$

et on suppose que l'écoulement est homogène sur toute la microélectrode.

Les termes $\tilde{u}_j \tilde{C}$ et $\overline{\tilde{u}_j \tilde{C}}$ sont des termes du second ordre et peuvent donc être négligés devant les autres termes des équations (20) et (21).

Ainsi, l'équation instationnaire s'écrit :

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \bar{\alpha}_1 y \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} + \tilde{\alpha}_1 y \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial y^2} \right) \quad (24)$$

Les conditions limites sont :

$$\begin{aligned} \tilde{C}(x, y = 0, t) &= 0 & \text{pour } 0 \leq x \leq 1 \\ \tilde{C}(x, y = \infty, t) &= \tilde{C}(x = 0, y, t) = 0 \end{aligned}$$

Et en considérant aussi ces approximations pour l'équation stationnaire, on obtient alors :

$$\bar{\alpha}_1 y \frac{\partial \tilde{C}}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial y^2} \right) \quad (25)$$

avec comme conditions à la paroi :

$$\begin{aligned}\bar{C}(x=0,y) &= \bar{C}(x,y=\infty) = C_{\infty} \\ \bar{C}(x,y=0) &= 0 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 1\end{aligned}$$

Ce type de configuration permet donc de ne conserver, dans l'équation de convection-diffusion, que le gradient pariétal de vitesse qui est dans la direction longitudinale (c'est-à-dire $\bar{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_1$). Je décrirai plus loin une étude expérimentale que j'ai menée sur les corrélations spatiales du gradient $\tilde{\alpha}_1$ dans la direction x (figure 14b) et de l'effet de la longueur L de la microélectrode sur les mesures.

Une simplification supplémentaire peut être apportée à l'équation (25) en négligeant, comme Ling [43], la diffusion longitudinale. Le terme de diffusion dans la direction x peut être négligé devant celui dans la direction y lorsque la condition suivante est réalisée pour une sonde orientée perpendiculairement à la direction de l'écoulement moyen :

$$\frac{\bar{\alpha}_1 l^2}{D} > 5000 \quad (26)$$

Tenant compte de cette condition, l'équation (25) se réécrit alors :

$$\bar{\alpha}_1 y \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} \quad (27)$$

dont la solution est :

$$\frac{\bar{C}(x,y)}{C_{\infty}} = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^{\chi} e^{-\chi'^3} d\chi' \quad (28)$$

avec
$$\chi = y \left(\frac{\bar{\alpha}_1}{9Dx} \right)^{1/3}$$

Le flux stationnaire de l'espèce active transférée sur la microélectrode est donné par :

$$\bar{J} = \frac{1}{l} \int_0^l D \left. \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \right|_{y=0} dx$$

En remplaçant l'expression (28) dans la relation précédente, on peut ensuite déterminer \bar{J} qui prend alors pour expression :

$$\bar{J} = 0,8075 D^{2/3} C_{\infty} \bar{\alpha}_1^{-1/3} l^{-1/3} \quad (29)$$

La valeur théorique du courant limite de diffusion moyen correspondant est :

$$\bar{I} = 0,8075 n' F D^{2/3} C_{\infty} \bar{\alpha}_1^{-1/3} L l^{2/3} \quad (30)$$

Pour que la condition $\bar{U}_1 = \bar{\alpha}_1 y$ soit valable dans la couche limite de diffusion, on a vu qu'il est nécessaire que $\delta_D / \delta_v < 1$. En considérant l'épaisseur de la couche limite de diffusion selon le concept de Nernst donné par l'équation (8), la condition $\delta_D / \delta_v < 1$ s'écrit à partir de la relation (29) :

$$0,807 \frac{\bar{\alpha}_1^{-1/3} \delta_v}{L^{1/3} D^{1/3}} > 1 \quad (31)$$

Pour des écoulements turbulents, si l'équation (14) donnant l'expression de la couche pariétale visqueuse est substituée dans l'équation (31), une limite sur l'épaisseur l (dans la direction de l'écoulement moyen) de la microélectrode est obtenue par :

$$l^+ < 64 Sc$$

Par exemple, pour $Sc = 1000$ (conditions usuelles) et une vitesse de frottement à la paroi $V_0 = 10$ cm/s, si on prend une microélectrode d'épaisseur $50 \mu m$, ce qui est réalisable, on obtient alors $l^+ = 5$. Cette distance adimensionnelle vérifie largement la condition précédente ainsi que celle donnée par Son et Hanratty [39] et Shaw et Hanratty [40]. Ces derniers auteurs ont montré à partir d'études sur la diffusivité turbulente près d'une paroi que l'équation (29) reste valable si l'épaisseur de la microélectrode vérifie :

$$l^+ < 700$$

Au delà, il faudrait considérer le terme de transport de matière D_{Ty} qui n'est plus négligeable. La distance l doit être choisie de façon à satisfaire la plus restrictive de ces deux conditions :

$$l^+ < 64 Sc \quad \text{et} \quad l^+ < 700 \quad (32)$$

Pour des écoulements turbulents, il est préférable d'utiliser des microélectrodes telles que [42] :

$$L/l > 10$$

Reiss et Hanratty [23] montrent, en ne conservant que le terme de diffusion perpendiculairement à la paroi, qu'une microélectrode circulaire de diamètre D_c donne le même flux stationnaire :

$$\bar{J} = 0,807 D^{2/3} c_\infty \bar{\alpha}_1^{1/3} l_c^{-1/3} \quad (33)$$

que celui donné par une microélectrode rectangulaire dont l'épaisseur l_c dans la direction de l'écoulement est :

$$l_c = 0,82 D_c \quad (34)$$

Cette géométrie de microélectrode est plus facile à réaliser -par collage d'un fil à travers la paroi, puis par polissage de l'extrémité du fil de façon qu'il affleure la paroi- que la géométrie rectangulaire. Mais aucune considération ne permet de négliger la variation de concentration transversalement (direction z) à la direction de l'écoulement [44]. Les résultats de Py et Gosse [4], en tenant compte des trois termes de diffusion, suggèrent que l'équation (33) peut être utilisée en régime d'écoulement turbulent pour $Sc = 1000$ dans le domaine $1 < l_c^+ < 700$, ce qui est vérifié pour l'exemple donné précédemment ($V_0 = 10$ cm/s, $l = 50$ μ m).

Une configuration de microélectrode, permettant de ne conserver que les termes des gradients pariétaux de vitesse fluctuants qui sont dans la direction normale à la paroi, c'est-à-dire $\tilde{\alpha}_2(x, z, t)$, est constituée par une microélectrode circulaire incrustée dans une macroélectrode, beaucoup plus grande. L'ensemble est schématisé dans la figure 15, cette géométrie d'électrodes est dite "contrôlée". L'anneau isolant entre la

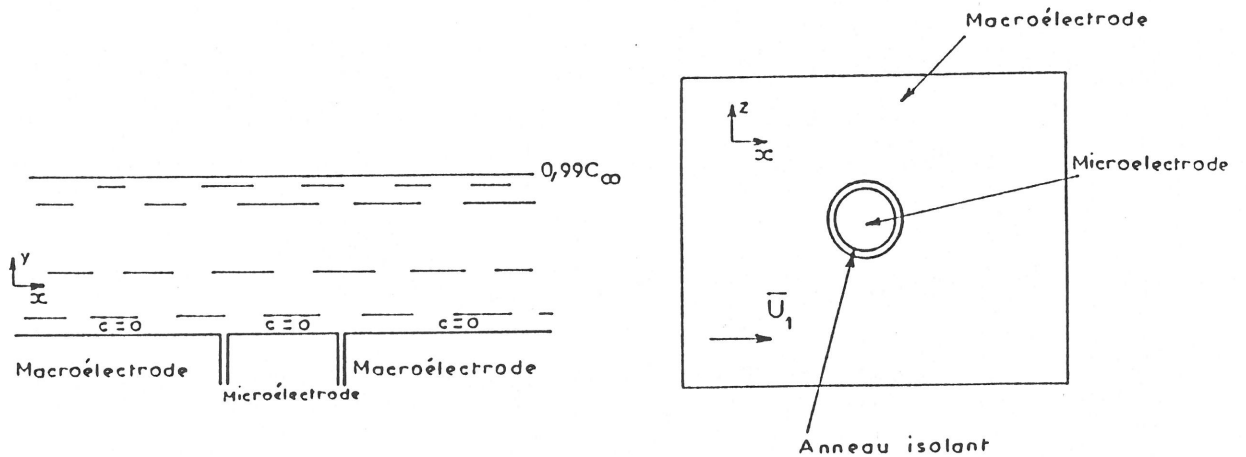


Figure 15 : Géométrie de la microélectrode "contrôlée" donnant le gradient $\tilde{\alpha}_2$.

grande électrode et la microélectrode doit être suffisamment petit pour que la relaxation de concentration sur cet espace neutre puisse être négligée. J'ai étudié ce problème de façon simplifiée en considérant le cas

d'une microélectrode circulaire située à la périphérie d'une macroélectrode circulaire selon la technique du disque tournant (Annexe 2). Du point de vue expérimental, les fréquences considérées correspondent au domaine dit "basses fréquences" (cf. Annexe 2, figure 7), pour lequel la microélectrode répond comme la couche de diffusion macroscopique. En hautes fréquences, sa réponse se rapprocherait de celle d'une microélectrode isolée, c'est-à-dire sensible aux gradients $\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_3$. Ainsi, en polarisant simultanément ces deux électrodes au potentiel du courant limite de diffusion, les dérivées premières et secondes de la concentration au voisinage de la microélectrode par rapport aux coordonnées x et z sont à valeurs nulles. Les résultats expérimentaux obtenus à partir de ce type de microélectrode indiquent que l'étude électrochimique est faite dans une zone telle que $y^+ < 5$ (cf. § 4.1.2.). L'équation non stationnaire (21) se réduit à :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + y^2 \tilde{\alpha}_2 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} + \frac{\partial (y^2 \tilde{\alpha}_2 \tilde{c} - \overline{u}_2 \tilde{c})}{\partial y} = D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial y^2} \quad (35)$$

et l'équation stationnaire (20) à :

$$\frac{\partial \overline{u}_2 \tilde{c}}{\partial y} = D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial y^2} \quad (36)$$

Compte tenu de l'expression, plus générale, du terme de diffusivité turbulente $\overline{u}_2 \tilde{c}$ donnée par les expressions (22) et (23), l'équation (36) s'écrit alors :

$$0 = \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\alpha_n y^{+n} + \frac{1}{Sc} \right) \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} \right] \quad (37)$$

Par l'intégration de cette dernière équation, on obtient :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} = \frac{A}{\alpha_n \left(\frac{V_0}{v} \right)^n y^n + \frac{1}{Sc}}$$

où, en séparant les variables et en intégrant entre 0 et ∞ , la constante A est :

$$A = C_\infty Sc^{(1-n)/n} \alpha_n^{1/n} \frac{V_0}{v} \frac{n}{\pi} \sin \frac{\pi}{n}$$

On en déduit le flux de matière stationnaire à travers la microélectrode [39] :

$$\bar{J} = D \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \Big|_{y=0} = ADSc = C_{\infty} V_0 \frac{n}{\pi} \sin \frac{\pi}{n} \alpha_n^{1/n} Sc^{(1-n)/n} \quad (38)$$

Cette géométrie de microélectrode permet donc de ne conserver dans l'équation de convection-diffusion que le terme du gradient pariétal de vitesse fluctuant $\tilde{\alpha}_2$ qui est dans la direction normale à la paroi. J'utiliserai, par la suite, ce type d'électrodes pour étudier les corrélations spatiales des gradients pariétaux de vitesse fluctuants $\tilde{\alpha}_2$ dans la direction x , ainsi que dans la direction z . A partir de la mesure du courant de diffusion stationnaire, je donnerai une expression du coefficient de diffusion turbulent D_{Ty} .

Diverses configurations de microélectrodes sensibles à la composante fluctuante $\tilde{\alpha}_3$ du gradient pariétal de vitesse ont été proposées. L'arrangement de microélectrodes montées en chevron " \wedge ", représenté sur la figure 16, a été étudié par Sirkar et Hanratty [24] dans l'hypothèse où la diffusion moléculaire est négligée dans les direction x et z .

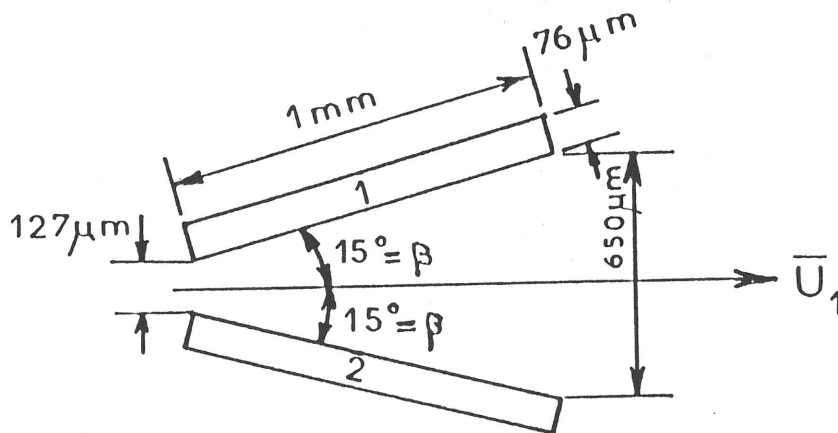


Figure 16 : Configuration de microélectrodes montées en chevron " \wedge " [24].

L'écoulement moyen est dans la direction x . Dans l'approximation d'un état quasi stationnaire [45], et avec la restriction suivante :

$$\frac{|\tilde{\alpha}_3| \cotg \beta}{|\bar{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_1|} < 1$$

ils montrent que le flux de matière sur les deux sondes sont tels que :

$$J_1 - J_2 = f(\tilde{\alpha}_3, \bar{\alpha}_1)$$

$$J_1 + J_2 = f(\tilde{\alpha}_1, \bar{\alpha}_1)$$

$\tilde{\alpha}_3$ est directement proportionnel à la différence des signaux fluctuants et $\tilde{\alpha}_1$ est directement proportionnel à la somme des signaux fluctuants ($J_1 = \bar{J} + \tilde{J}_1$, $J_2 = \bar{J} + \tilde{J}_2$, le flux moyen de matière est identique sur les deux sondes). Pour des petites fluctuations $\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_3$ sur des bimicroélectrodes rectangulaires ou circulaires, séparées par un fin espace isolant (figure 17), Py [14,44] vérifie que les fluctuations $\tilde{\alpha}_1$

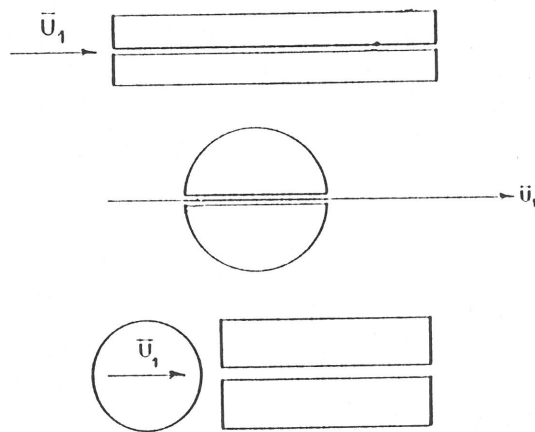


Figure 17 : Bimicroélectrodes rectangulaires, circulaires [14,44], et sondes triples [70].

et $\tilde{\alpha}_3$ sont respectivement proportionnelles à la somme et à la différence des fluctuations de courant reçues sur chaque partie de l'électrode lorsque la ligne de séparation est orientée dans la direction moyenne de l'écoulement. L'accord avec les valeurs théoriques est bon pour les microélectrodes circulaires doubles [14]. Cependant, leur réalisation

est difficile. Mitchell [71] montre que les microélectrodes doubles rectangulaires, plus aisées à réaliser, ne mesurent que la direction de l'écoulement. Pour ces raisons, Delage [70] a conçu des sondes électrochimiques triples, pour lesquelles une sonde circulaire a été adjointe à l'amont d'une bimicroélectrode rectangulaire (figure 17) ; la sonde circulaire permettant la mesure du gradient instantané en module. Ces sondes triples informent alors sur les gradients de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_3$.

Des études expérimentales sur les corrélations spatiales du gradient pariétal de vitesse $\tilde{\alpha}_3$ ont été entreprises par Mitchell et Hanratty [45] avec des microélectrodes rectangulaires, dont le grand côté L est parallèle à la direction de l'écoulement moyen \bar{U}_1 (figure 18). Ces auteurs négligent le gradient de concentration dans la direction longitudinale x, les termes de convection \tilde{u}_2 variant en y^2 ainsi que le terme de diffusivité turbulente variant en y^n (relation 23), et ne conservent dans l'équation instationnaire (21) :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \bar{U}_1 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} + \tilde{u}_j \vec{\nabla} \tilde{c} + \vec{\nabla}_j (\tilde{u}_j \tilde{c} - \overline{\tilde{u}_j \tilde{c}}) = D \Delta \tilde{c}$$

que les termes de convection relatifs à \tilde{u}_3 .

Or, avec ce type de microélectrode (grande longueur dans la direction de l'écoulement), la couche de diffusion peut se développer dans la direction x. Le champ de concentration n'est pas uniforme à l'amont de la microélectrode et l'hypothèse selon laquelle le terme $\frac{\partial \tilde{c}}{\partial x}$ est négligeable n'apparaît pas évidente. En plaçant deux microélectrodes identiques (figure 19), espacées par un gap isolant très mince (quelques μms) afin qu'il ne perturbe pas le champ de concentration sur cette zone, il est possible de vérifier l'effet du bord d'attaque par comparaison des courants limites moyens de diffusion sur les deux microélectrodes. On en déduit alors l'influence de la variation de la concentration longitudinale sur la microélectrode de garde. Pour voir l'importance de la convection \tilde{u}_2 (composante normale au plan) sur une telle microélectrode (Fig. 18) on peut mesurer le courant sur une microélectrode rectangulaire,

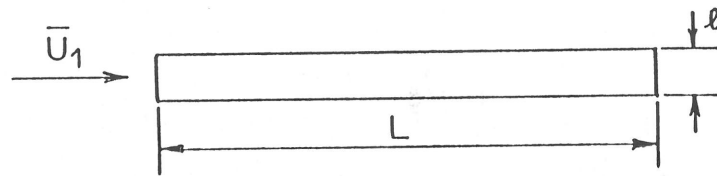


Figure 18 : Microélectrode rectangulaire placée dans la direction de l'écoulement moyen.

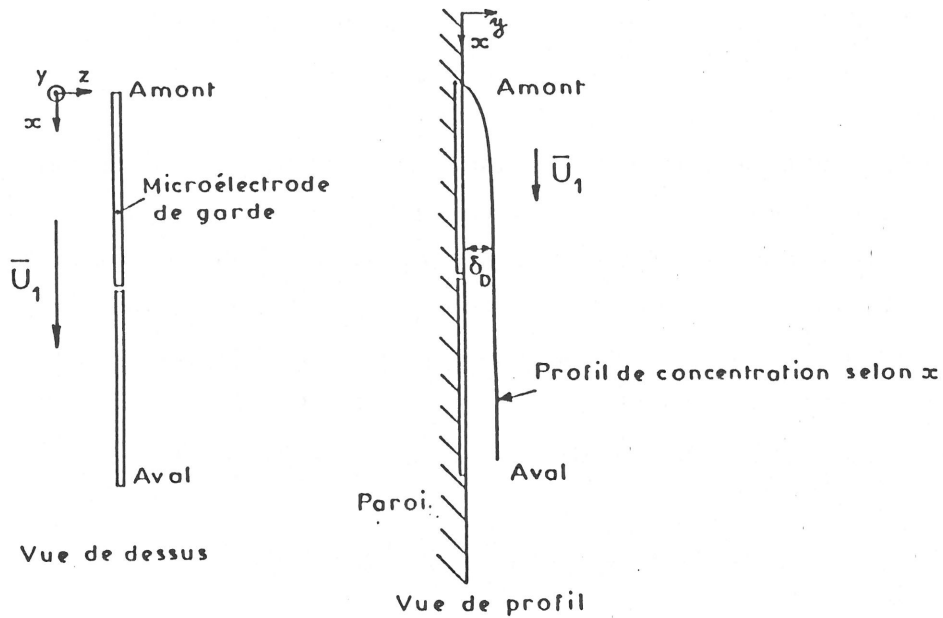


Figure 19 : Configuration d'électrodes pour étudier l'effet du bord d'attaque sur la mesure du courant de diffusion.

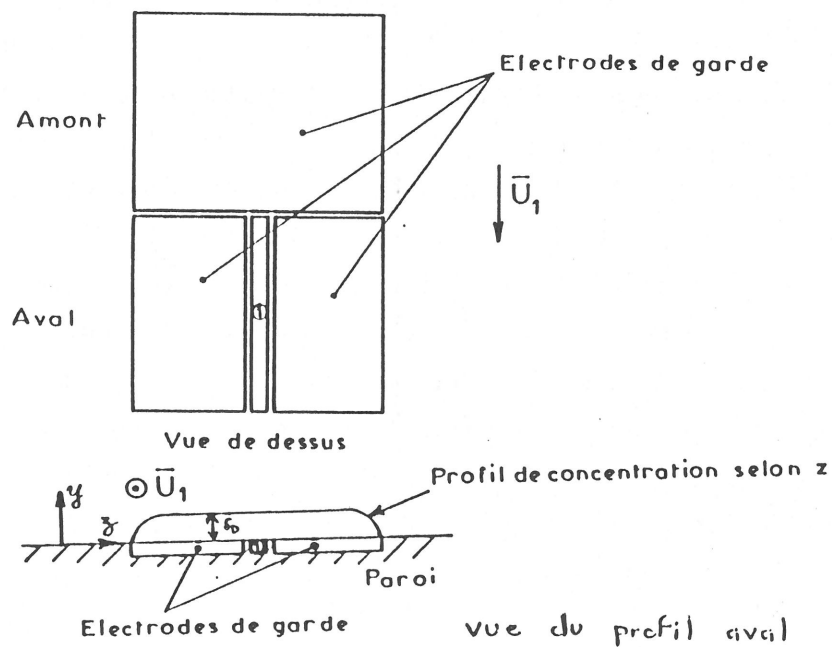


Figure 20 : Configuration d'électrodes pour l'étude de l'importance de la convection \tilde{u}_2 sur la microélectrode (1).

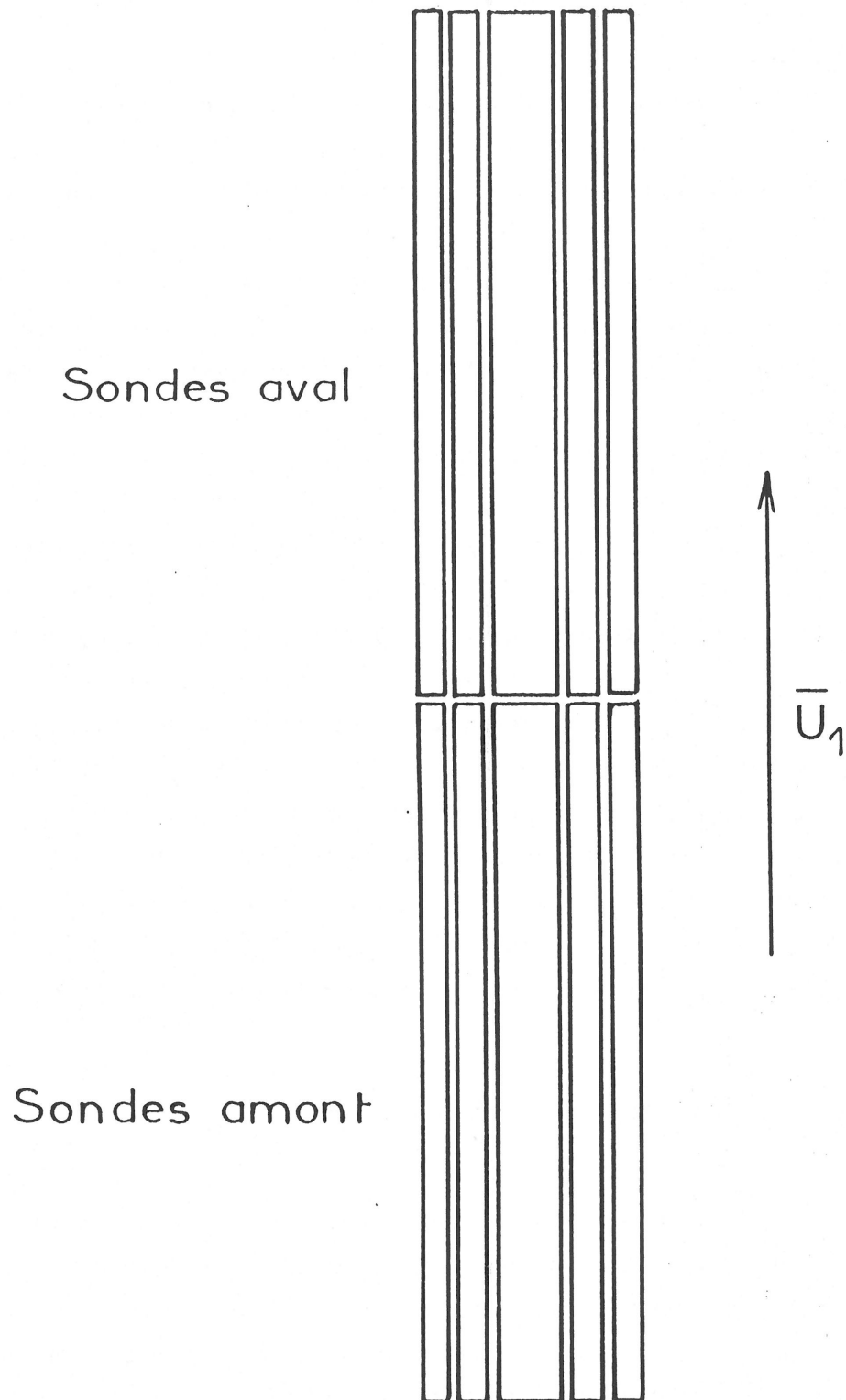


Figure 21 : Configuration de microélectrodes pour l'étude des effets du bord d'attaque et de la convection \bar{u}_2 sur le courant de diffusion.

contrôlée par des électrodes de garde, comme indiqué sur le schéma de la figure 20. Le gap isolant est aussi très mince pour négliger la relaxation du champ de concentration entre les électrodes. Grâce aux électrodes de garde, la microélectrode centrale (1) est située dans une zone "plate" du champ de concentration donc variant faiblement selon la direction x (due à la présence de l'électrode de garde amont) et variant faiblement selon la direction z (due à la symétrie et à l'étalement de la couche de diffusion sur les électrodes latérales). Afin de vérifier la validité de ces hypothèses, j'ai réalisé la configuration de microélectrodes représentée sur la figure 21. A cette fin, j'ai fragmenté les électrodes de garde, de façon à obtenir l'allure du profil de concentration suivant la direction z par mesure des courants sur les différentes microélectrodes et application de l'hypothèse de Nernst (cf. § 2.3.). La technique de fabrication des microélectrodes, qui consiste à utiliser des bandes minces de platine massif, ne peut pas être utilisée pour réaliser une telle géométrie, à cause des très faibles dimensions mises en jeu (quelques μm pour le gap isolant). La validité des hypothèses de Mitchell et Hanratty [45] n'a donc pu être jusqu'à présent vérifiée. Je me suis alors décidé à utiliser la technique du masquage photographique -permettant d'obtenir une excellente résolution spatiale jusqu'à $1\ \mu\text{m}$ -, entièrement nouvelle dans le domaine de réalisation d'électrodes destinées à des mesures hydrodynamiques. Je décrirai cette technique en détail au cours du chapitre III.

2.5. ANALYSE SPECTRALE DE LA TURBULENCE PARIETALE

L'étude expérimentale de la turbulence repose de façon privilégiée sur l'utilisation de techniques de traitement de signal. Deux voies sont possibles : on peut soit représenter l'évolution temporelle des vitesses ou pressions instantanées, soit en faire une analyse spectrale. Cette dernière méthode, qui suppose des propriétés stationnaires, consiste à rechercher, à l'aide d'un analyseur de Fourier, la ou les fréquences qui rendent compte de l'évolution de la vitesse. On obtient ainsi des spectres qui figurent, en abscisse, la ou les fréquences trouvées,

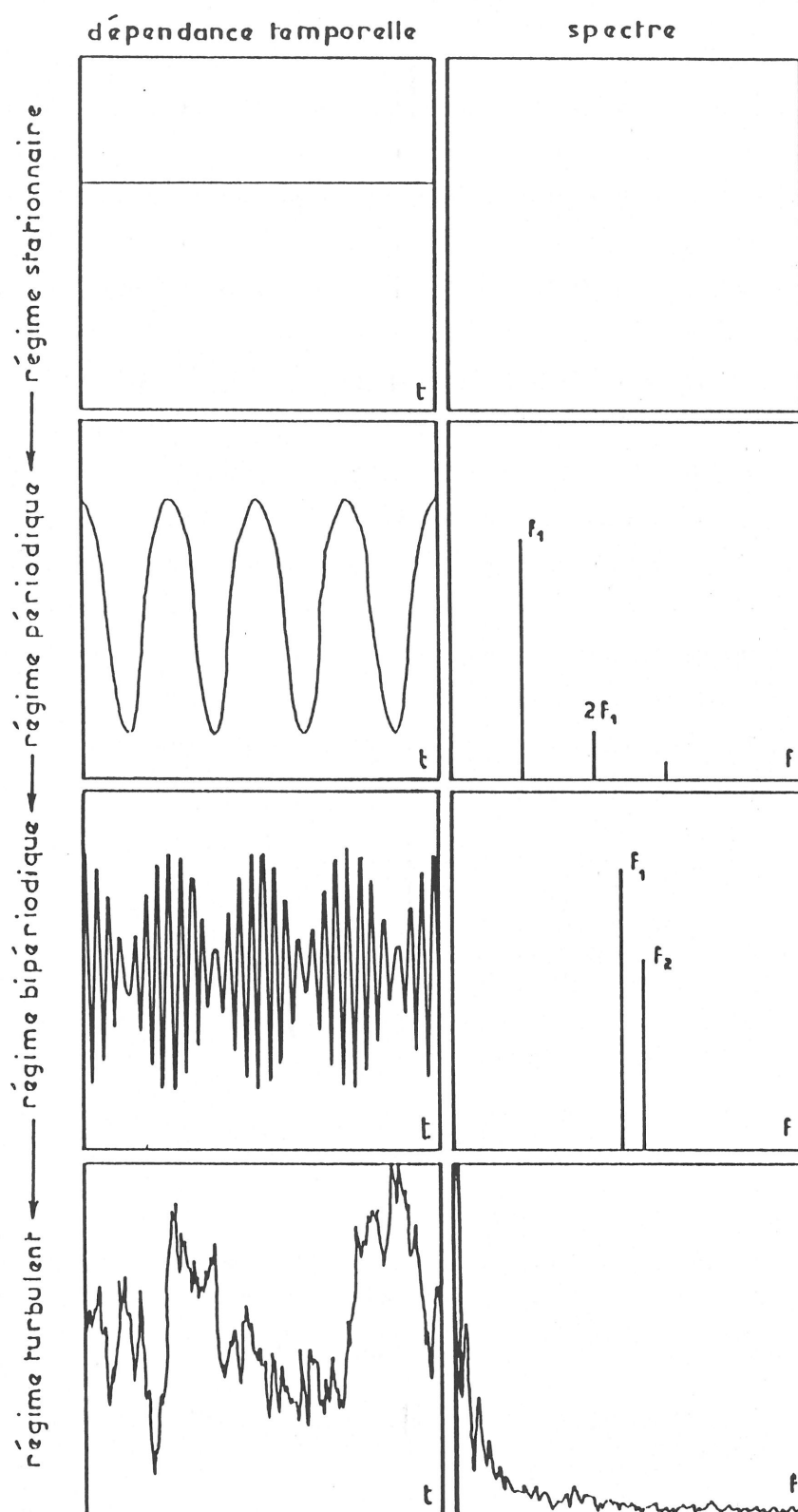


Figure 22 : Représentation temporelle ou spectrale d'un signal caractérisant un écoulement en transition vers la turbulence.

et en ordonnée, les amplitudes correspondantes. L'une ou l'autre des représentations illustrent clairement que le régime d'écoulement change, comme le montre la figure 22 relative à la transition vers la turbulence. Ainsi, dans le régime périodique et bi-périodique sur cette figure, le spectre présente respectivement une et deux fréquences. Au contraire, dans le régime turbulent, on trouve une répartition continue de fréquences appelée spectre continu. L'étude dans le domaine temporel qui peut donner accès à la statistique des bouffées ("échantillonnage conditionnel") n'a pas été abordée dans le cadre de ce travail.

Considérons une microélectrode de forme quelconque, fonctionnant en puits de matière parfait (palier de diffusion). On définit comme système l'ensemble de la couche de diffusion dont la réponse à une perturbation temporelle du gradient de vitesse pariétal $\tilde{\alpha}_i(t)$ ($i=1,2,3$) se traduit par une fluctuation $\tilde{i}(t)$ du courant. La couche de diffusion se comporte comme un filtre. Si $h(t)$ est la réponse impulsionnelle (figure 23) du système supposé linéaire, c'est-à-dire homogène dans le temps, alors les

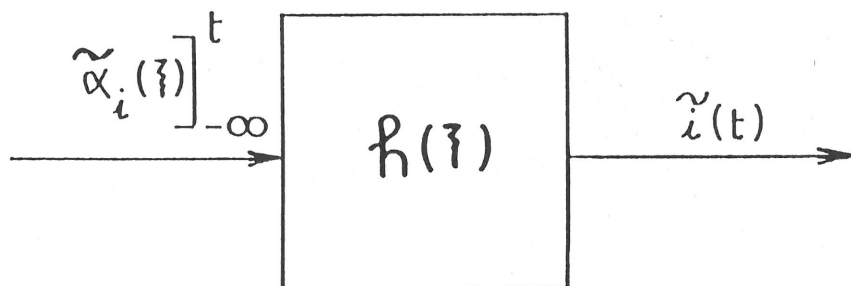


Figure 23 : Réponse $h(t)$ de la couche de diffusion à une perturbation hydrodynamique $\tilde{\alpha}_i(t)$.

signaux d'entrée $\tilde{\alpha}_i(t)$ et de sortie $\tilde{i}(t)$ sont reliés par l'intégrale de convolution [46] :

$$\tilde{i}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\alpha}_i(\theta) h(t - \theta) d\theta \quad (39)$$

Cette équation de convolution s'écrit symboliquement :

$$\tilde{i}(t) = \tilde{\alpha}_i(t) * h(t) \quad (40)$$

On définit la fonction de corrélation $C_{\tilde{i}\tilde{i}'}$, de deux signaux \tilde{i} et \tilde{i}' , aléatoires, stationnaires d'un point de vue statistique, ergodiques et à énergie finie [46] par :

$$C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau) = \langle \tilde{i}(t) \tilde{i}'^*(t - \tau) \rangle \quad (41)$$

$\tilde{i}'^*(t - \tau)$ désignant la quantité complexe conjuguée de $\tilde{i}'(t - \tau)$. Les signaux physiques issus des instruments de mesures (courants) étant réels, nous aurons alors :

$$\langle \tilde{i}(t) \tilde{i}'^*(t - \tau) \rangle = \langle \tilde{i}(t) \tilde{i}'(t - \tau) \rangle \quad (42)$$

De plus, si l'on fait l'hypothèse d'ergodicité, on aura une moyenne temporelle donnée théoriquement par :

$$C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{i}(t) \tilde{i}'(t - \tau) dt \quad (43)$$

En fait, lorsqu'on mesure une fonction de corrélation, le calcul porte toujours sur une durée finie ; la fonction de corrélation devrait donc s'écrire :

$$\hat{C}_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau, T) = \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{i}(t) \tilde{i}'(t - \tau) dt \quad (44)$$

La grandeur $\hat{C}_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau, T)$ n'est qu'une estimation de la fonction de corrélation $C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau, T \rightarrow \infty)$; il y a entre elles une erreur que l'on peut calculer [46] . Par la suite, pour simplifier les écritures, nous désignerons le plus souvent par $C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau)$ l'estimation $\hat{C}_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau, T)$ de la fonction de corrélation.

Si les signaux \tilde{i} et \tilde{i}' sont identiques ($\tilde{i} = \tilde{i}'$), alors la fonction de corrélation donnée en (44) se réduit à :

$$C_{\tilde{i}\tilde{i}}(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{i}(t) \tilde{i}(t - \tau) dt \quad (45)$$

et est une fonction de corrélation temporelle ou d'autocorrélation du signal \tilde{i} .

Si les signaux \tilde{i} et \tilde{i}' sont différents, alors la fonction de corrélation est dite spatiale-temporelle ou d'intercorrélation des signaux \tilde{i} et \tilde{i}' .

En appliquant la relation (39) à la relation (41) nous obtenons en tenant compte de la relation (42) :

$$C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau) = \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\alpha}_i(\theta) h(t - \theta) d\theta \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\alpha}_i'(u) h(t - \tau - u) du \right\rangle$$

$\tilde{\alpha}_i(t)$ et $\tilde{\alpha}_i'(t)$ sont filtrés par des systèmes identiques : $\tilde{i}(t)$ et $\tilde{i}'(t)$.

D'après le théorème de Fubini, permettant de commuter les opérateurs $\langle \rangle$ et \int , et si on utilise le fait que la valeur moyenne ne s'applique qu'aux signaux aléatoires :

$$C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau) = \iint_{-\infty}^{\infty} \langle \tilde{\alpha}_i(\theta) \tilde{\alpha}_i'(u) \rangle h(t - \theta) h(t - \tau - u) d\theta du$$

Or, en vertu de l'hypothèse de stationnarité :

$$\langle \tilde{\alpha}_i(\theta) \tilde{\alpha}_i'(u) \rangle = C_{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_i'}(\theta - u)$$

ce qui amène à écrire $C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau)$ sous la forme :

$$C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau) = \iint_{-\infty}^{\infty} C_{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_i'}(\theta - u) h(t - \theta) h(t - \tau - u) d\theta du$$

Posons $z = t - \theta$

$\lambda = \theta - u$

$$C_{\tilde{y}\tilde{y}'}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C_{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_i'}(\lambda) h(z) h(z - (\tau - \lambda)) d\lambda dz$$

mais $\int_{-\infty}^{\infty} h(z) h(z - (\tau - \lambda)) dz = C_{hh}(\tau - \lambda)$

pour des fonctions transitoires [46],

d'où $C_{\tilde{y}\tilde{y}'}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_i'}(\lambda) C_{hh}(\tau - \lambda) d\lambda$

expression que l'on peut réécrire sous la forme suivante en utilisant la relation (40) :

$$C_{\tilde{y}\tilde{y}'}(\tau) = C_{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_i'}(\tau) * C_{hh}(\tau) \quad (46)$$

Ainsi, la fonction d'intercorrélation des fluctuations des courants limite de diffusion est égale au produit de convolution de la fonction de corrélation des fluctuations de gradients de vitesse pariétaux et de la réponse impulsionnelle donnée par la couche de diffusion.

En prenant la transformée de Fourier des deux membres on obtient, en utilisant le théorème de Plancherel établissant que la transformée de Fourier d'un produit de convolution est un produit simple de Transformées de Fourier (TF) :

$$TF [C_{\tilde{y}\tilde{y}'}(\tau)] = TF [C_{\tilde{\alpha}_i \tilde{\alpha}_i'}(\tau)] TF [C_{hh}(\tau)] \quad (47)$$

où la Transformée de Fourier continue d'une fonction $k(t)$ est définie dans le domaine de fréquence f par :

$$TF[k(t)] = K(f) = \int_{-\infty}^{\infty} k(\tau) e^{-2\pi j f \tau} d\tau$$

Le théorème de Wiener-Kinchine [46] montre que la densité spectrale est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation :

$$W_{\tilde{i}\tilde{i}'}(f) = \text{TF}[C_{\tilde{i}\tilde{i}'}(\tau)] \quad (48)$$

$$W_{\tilde{\alpha}_i\tilde{\alpha}_i'}(f) = \text{TF}[C_{\tilde{\alpha}_i\tilde{\alpha}_i'}(\tau)] \quad (49)$$

Or, la fonction d'autocorrélation d'une fonction transitoire est définie telle que :

$$C_{hh}(\tau) = h(\tau) * h(\tau)$$

d'où

$$\text{TF}[C_{hh}(\tau)] = |H(f)|^2$$

$W_{\tilde{i}\tilde{i}'}(f)$ et $W_{\tilde{\alpha}_i\tilde{\alpha}_i'}(f)$ sont des densités spectrales de puissance et $|H(f)|^2$ une densité spectrale énergétique. $H(f)$ s'appelle la fonction de transfert en régime linéaire. A partir de ces notations, on peut réécrire l'équation (47) sous la forme couramment utilisée [47] :

$$W_{\tilde{i}\tilde{i}'}(f) = |H(f)|^2 W_{\tilde{\alpha}_i\tilde{\alpha}_i'}(f) \quad (50)$$

Si \tilde{i} et \tilde{i}' sont des signaux identiques ($\tilde{i} = \tilde{i}'$), $W_{\tilde{i}}$ est la densité spectrale de puissance du signal \tilde{i} (autospectre). Si i et i' sont des signaux différents, alors $W_{\tilde{i}\tilde{i}'}$ est une densité spectrale de puissance croisée (interspectre). On peut raisonner de la même façon pour $W_{\tilde{\alpha}_i\tilde{\alpha}_i'}$.

Il est bon de préciser que :

- L'épaisseur de la couche de diffusion stationnaire définit les dimensions géométriques du système. Les fluctuations du gradient pariétal de vitesse, responsables des effets observés, se situent donc à l'intérieur de cette couche.

- Pour utiliser correctement l'expression (50), il faut préciser la géométrie de la microélectrode car c'est en fonction d'elle que l'on définira dans l'équation non stationnaire (21) linéarisée les termes significatifs : on pourra alors tenter de calculer l'expression de la fonction de transfert linéaire $H(f)$ correspondante.

2.5.1. Détermination de la fonction de transfert $H(f)$

Pour appliquer la relation (50), il est donc important de déterminer exactement la fonction de transfert $H(f)$ qui représente formellement la réponse linéaire du flux de transfert de masse dépendant du temps $\dot{i}(t)$ à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du gradient pariétal de vitesse $\tilde{\alpha}_i(t)$. Ceci est un problème similaire à celui de l'anémométrie à fil chaud, mais en raison de la forte valeur du nombre de Schmidt ($Sc \sim 1000$) on doit s'attendre à une fréquence de coupure du transfert de masse pour les microélectrodes nettement plus basse que celle obtenue pour les sondes thermiques, et à cause de cela une connaissance détaillée de la fonction $H(f)$ est indispensable [42]. Divers calculs numériques [14, 42, 48, 49, 50, 51] ou analytiques [42, 45, 48] de $H(f)$ ont été réalisés avec plus ou moins de succès. Delage [70] a détaillé ce problème et a fait une étude expérimentale de la réponse en fréquence du transfert massique.

Dans les premiers travaux, concernant d'abord la circulation du sang [52], les corrélations théoriques étaient relatives à des écoulements en conduite circulaire et indiquaient une réduction des résultats par une fréquence sans dimension $SnSc l^{*1/3}$ dépendant du nombre de Stokes, $Sn = R^2\omega/\nu$, du rayon R de la conduite, de la pulsation $\omega = 2\pi f$, et d'une épaisseur adimensionnelle l^* du capteur actif ($l^* = \frac{1}{2R Re Sc}$). l est la dimension du capteur électrochimique le long de la direction axiale de la conduite, et Re le nombre de Reynolds. Des mesures directes de $H(f)$ par la technique polarographique dans des conduites circulaires avec des gradients pariétaux de vitesse ou des gradients de pression modulés sinusoïdalement donnent des résultats en désaccord avec l'analyse théorique [52] ou en accord relativement satisfaisant [49] bien qu'il y ait une diver-

gence dans ce dernier travail concernant la phase quand un flux constant de matière est choisi comme condition limite.

Fortuna et Hanratty [48] firent une vérification indirecte des variations de $H(f)$ avec la fréquence en considérant, comme écoulement perturbant, la turbulence elle-même et en analysant les d.s.p. des fluctuations de transfert de masse, dans un domaine de fréquence où le spectre de gradient de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ était supposé plat (ils firent des études asymptotiques de la fonction de transfert, en haute ou basse fréquence). Plus récemment, des calculs ont pu être améliorés en tenant compte du terme de diffusion longitudinale (dans la direction de l'écoulement moyen), dont l'effet peut être important à la frontière amont de la microélectrode [50].

Jusqu'à présent, cependant, aucune vérification concluante et quantitative de ces calculs n'a pu être faite, principalement parce que la géométrie d'écoulement étudiée est d'une mise en oeuvre difficile (écoulement modulé en conduite circulaire).

En fait, le problème peut être réduit par l'utilisation d'une fréquence sans dimension qui fait appel à des quantités locales, telles que la dimension de la microélectrode l et le gradient pariétal moyen de vitesse $\bar{\alpha}_1$. Ainsi, n'importe quelle géométrie devrait conduire au même comportement.

Des études soigneuses du transfert de masse pour des écoulements modulés ont été effectuées récemment avec une électrode à disque tournant, système contenant en plus une modulation de la composante de vitesse perpendiculaire à la paroi [53,54,55].

Ambari, Deslouis et Tribollet [51] ont déterminé numériquement la fonction de transfert entre le flux de matière sur une microélectrode et le gradient de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ à la paroi. Ils en ont déduit la réponse pour une microélectrode circulaire. Le passage au cas de la microélectrode rectangulaire équivalente se fait en considérant l'équation (34). Leur mesure

expérimentale directe de cette fonction de transfert est effectuée pour deux types d'écoulement : d'une part un écoulement modulé dans une conduite circulaire et d'autre part un écoulement modulé au voisinage d'un disque tournant. Dans ce dernier cas, la précision des résultats expérimentaux donne une bonne confirmation de la théorie dans le domaine des fréquences intermédiaires. Cependant, en désaccord avec le problème de l'état stationnaire, le processus du transfert d'électrons de la réaction électrochimique ne devrait pas être considéré comme infiniment rapide par rapport au processus de transfert de matière aux plus hautes fréquences étudiées (écart observé entre résultats théoriques et expérimentaux en haute fréquence [51] : environ 15 % pour $f^+ = 5$ (fréquence maximale atteinte). Les valeurs de l'intégration numérique selon la méthode de Newman [56,57] de l'équation de convection diffusive non stationnaire [51] sont données dans le tableau 1 et reportées sur la courbe de la figure 24. L'amplitude de la fonction de transfert $H(f) = \tilde{i}/\tilde{\alpha}_1$ est normalisée par sa valeur lorsque la fréquence tend vers zéro (c'est-à-dire par les valeurs \bar{I} et $\bar{\alpha}_1$) :

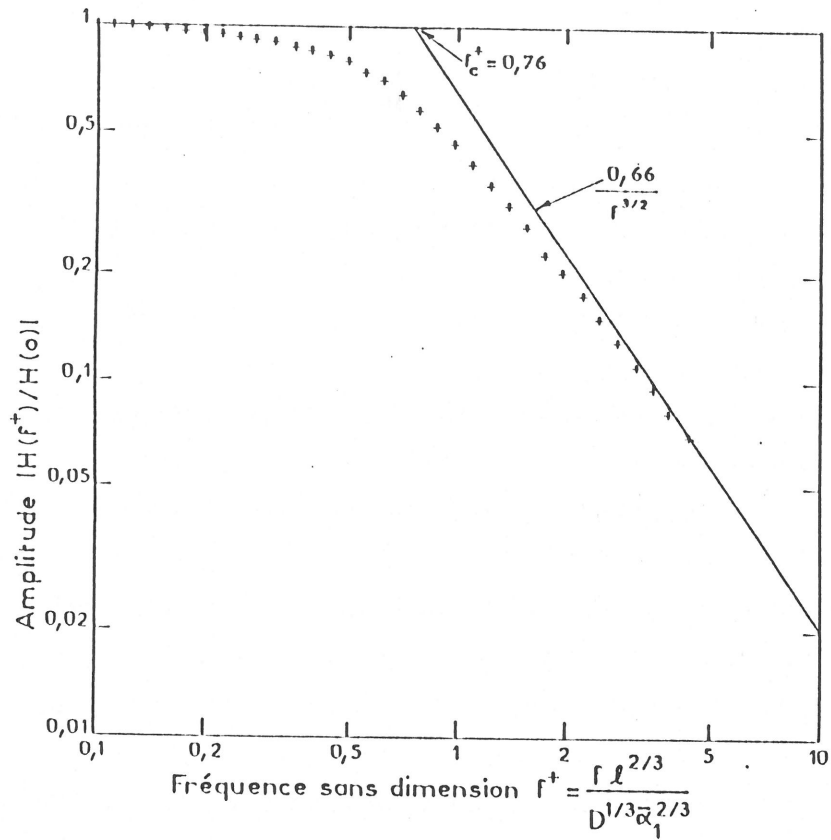
$$H(0) = \frac{1}{3} \frac{\bar{I}}{\bar{\alpha}_1}$$

Ces valeurs correspondent à la situation $\bar{\alpha}_1 l^2 / D > 1000$, pour laquelle toutes les courbes sont réduites par la fréquence sans dimension f^+ telle que :

$$f^+ = \frac{f}{D^{1/3}} \frac{l^{2/3}}{\bar{\alpha}_1^{2/3}}$$

Pour $\bar{\alpha}_1 l^2 / D < 1000$, il faudrait considérer, en plus, la diffusion transversale dans l'intégration de l'équation instationnaire.

Ces résultats sont en bon accord avec les intégrations précédentes [42,48]. La pente dans le domaine haute fréquence est - 1,5. Ainsi, la connaissance de la fonction de transfert $H(f)$ dans le cas d'une micro-électrode rectangulaire placée perpendiculairement à la direction de



f^+	$\frac{ H(f^+) }{ H(o) }$	f^+	$\frac{ H(f^+) }{ H(o) }$
0,0787	1	0,6243	0,6928
0,0884	1	0,7004	0,6372
0,099	1	0,7859	0,5782
0,1109	1	0,8818	0,5183
0,1245	0,9904	0,9894	0,4603
0,1398	0,9865	1,1101	0,4059
0,1568	0,9808	1,2456	0,3560
0,1759	0,9615	1,3976	0,3108
0,1974	0,9611	1,5681	0,2704
0,2215	0,9494	1,7594	0,2288
0,2485	0,9351	1,9747	0,2028
0,2788	0,9181	2,215	0,1750
0,3129	0,8982	2,4852	0,1507
0,3510	0,8758	2,7885	0,1296
0,3939	0,8504	3,1287	0,1114
0,4419	0,8208	3,5105	0,0959
0,4959	0,7852	3,939	0,0824
0,5564	0,7426	4,4195	0,0710

Figure 24 et Tableau 1 : Valeurs de l'amplitude de la fonction de transfert $|H(f^+)|$ normalisée par $H(o)$.

l'écoulement moyen dans le canal, permet d'obtenir les d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ à partir de la mesure des d.s.p. des fluctuations du courant limite de diffusion \tilde{i} .

Vorotyntsev, Martem'Yanov et Grafov [58] analysent en détail le cas d'un transfert de masse unidimensionnel pour un écoulement turbulent près d'une paroi plane. Ils s'intéressent aux fonctions de corrélation spatio-temporelles pour la composante normale des fluctuations de vitesse (fluctuations de \tilde{u}_2 ou $\tilde{\alpha}_2$) : $\langle \tilde{u}_2 \tilde{u}_2' \rangle$. Des formules analytiques simples ont été trouvées pour les fonctions de transfert liant $W_{\tilde{\alpha}_2 \tilde{\alpha}_2'}(f)$ et $W_{\tilde{i} \tilde{i}'}(f)$ dans les deux cas limites où les électrodes sont de petites tailles ou de grandes tailles. Ils montrent que la transformée de Fourier spatio-temporelle de la fonction de corrélation $\langle \tilde{\alpha}_2 \tilde{\alpha}_2' \rangle$ peut être déterminée par mesure des fluctuations de courant sur un ensemble d'électrodes ponctuelles.

Les résultats de la fonction de transfert (tableau 1) permettent de donner les d.s.p. du gradient pariétal $\tilde{\alpha}_1$ à partir des d.s.p. mesurées du courant \tilde{i} :

$$W_{\tilde{\alpha}_1}(f) = \frac{W_{\tilde{i}}(f)}{|H(f)/H(0)|^2} \left(\frac{\bar{\alpha}_1}{3\bar{i}} \right)^2 \quad (51)$$

Les autospectres du gradient pariétal fluctuant longitudinal de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ doivent être indépendants de la dimension de la microélectrode. Reiss et Hanratty [22,23] ont montré que les fluctuations turbulentes de vitesse au voisinage d'une paroi sont liées à des écoulements dont les structures sont petites dans la direction transversale et très allongées dans la direction de l'écoulement. Ces résultats suggèrent que le moyennage spatial n'intervient pas dans la direction de l'écoulement. Si la dimension transversale de la microélectrode n'est pas petite comparée à la dimension transversale des tourbillons pariétaux, l'hypothèse d'un écoulement homogène sur toute la surface du capteur électrochimique ne sera plus valable. Par conséquent, pour une microélectrode rectan-

gulaire sensible au gradient α_1 et telle que $l \ll L$, le concept d'homogénéité suivant x (longueur l) sera toujours assuré s'il l'est suivant z (longueur L), c'est-à-dire dans ce dernier cas tant que L est inférieur à la longueur de corrélation suivant z . Au-delà de cette longueur, l'écoulement n'étant plus homogène sur la surface de la microélectrode, l'analyse spectrale doit prendre en compte l'effet du moyennage spatial.

Je me proposerai dans la suite de ce travail de montrer, à partir de résultats expérimentaux sur différentes microélectrodes rectangulaires de longueur L et de même épaisseur l , l'effet de la taille L sur les d.s.p. $W_{\tilde{\alpha}_1}$.

Une grandeur physique caractérisant la "violence" de la turbulence est donnée par l'intensité relative de turbulence [19], qui est définie par exemple pour la vitesse fluctuante \tilde{u}_1 par :

$$\frac{\langle \tilde{u}_1^2 \rangle^{1/2}}{\bar{u}_1} = \frac{\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle^{1/2}}{\bar{\alpha}_1}$$

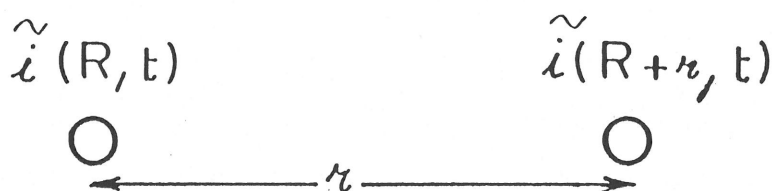
où on a utilisé : $\tilde{u}_1 = \tilde{\alpha}_1 y$ et $\bar{u}_1 = \bar{\alpha}_1 y$ au voisinage de la paroi. Or, d'après la relation (49) :

$$\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle = C_{\tilde{\alpha}_1}(\tau = 0) = \int_0^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_1}(f) df \quad (52)$$

elle est définie par l'intégrale sur tout le spectre en fréquence. D'après Laufer [19], Hanratty, Chorn et Hatziavramidis [27], et Phillips [18], l'intensité relative de turbulence $\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle^{1/2} / \bar{\alpha}_1$ s'approche d'une valeur constante à la paroi égale à 0,3. La valeur de l'intensité de turbulence pariétale dans la direction de l'écoulement mesurée par Delage [70] est 25 %, inférieure à celle proposée précédemment.

2.5.2. Corrélations spatiales : étude directe sur des d.s.p. croisées des fluctuations du courant limite de diffusion

Les corrélations spatiales vont être étudiées en comparant les valeurs instantanées du courant limite mesurées sur deux microélectrodes de même géométrie, distantes de x (ou z , la coordonnée y étant exclue par principe). Pour une étude plus quantitative, des coefficients de corrélation entre les signaux mesurés par deux microélectrodes sont définis comme étant une fonction de la distance r qui les sépare [19] .



$$R(r) = \frac{\langle \tilde{i}(R, t) \tilde{i}(R+r, t) \rangle}{\langle \tilde{i}(R, t)^2 \rangle^{1/2} \langle \tilde{i}(R+r, t)^2 \rangle^{1/2}} \quad (53)$$

Or, on s'intéresse aux corrélations entre les gradients pariétaux de vitesse, issus des mesures des courants. Je me propose, alors, de déterminer une expression liant le coefficient de corrélation entre deux courants à celui entre les deux gradients de vitesse correspondants.

D'après la relation (41) :

$$\langle \tilde{i}(R,t) \tilde{i}(R+r,t) \rangle = C_{\tilde{i}(R)\tilde{i}(R+r)}(0)$$

qui s'écrit encore selon la relation (49) :

$$\langle \tilde{i}(R,t) \tilde{i}(R+r,t) \rangle = \int_0^{\infty} W_{\tilde{i}(R)\tilde{i}(R+r)}(f) df$$

De même, on a :

$$\langle \tilde{i}^2(R,t) \rangle = \int_0^{\infty} W_{\tilde{i}(R)}(f) df$$

et

$$\langle \tilde{i}^2(R+r,t) \rangle = \int_0^{\infty} W_{\tilde{i}(R+r)}(f) df$$

Or, on a montré dans le § 2.5. que les d.s.p. de fluctuations de courant limite de diffusion sont reliées à celles des fluctuations du gradient pariétal de vitesse par l'intermédiaire de la fonction de transfert $H(f)$; ceci m'amène à écrire l'expression (53) du coefficient $R(r)$, pour des microélectrodes de géométrie identique, sous la forme suivante [46] :

$$R(r) = \frac{\int_0^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R)\tilde{\alpha}_i(R+r)}(f) |H(f)|^2 df}{\left(\int_0^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R)}(f) |H(f)|^2 df \right)^{1/2} \left(\int_0^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R+r)}(f) |H(f)|^2 df \right)^{1/2}}$$

Dans l'étude expérimentale décrite au paragraphe 4.2.2., la disposition relative des fréquences de coupure des fonctions $W_{\tilde{i}}(f)$, $|H(f)|^2$ et $W_{\tilde{\alpha}_i}(f)$ est celle donnée sur le schéma 1. Les spectres en courant chutent très rapidement en haute fréquence ($f > f_2$: $W_{\tilde{i}}(f) \propto f^{-n}$, $n > 5$) et $|H(f)|^2$ tend asymptotiquement vers une pente - 3 (cf. § 2.5.1.). f_1 est la fréquence de coupure liée à l'hydrodynamique, et f_2 , celle liée au transfert de masse. On peut décomposer $\langle \tilde{i}(R,t) \tilde{i}(R+r,t) \rangle$ de la façon suivante :

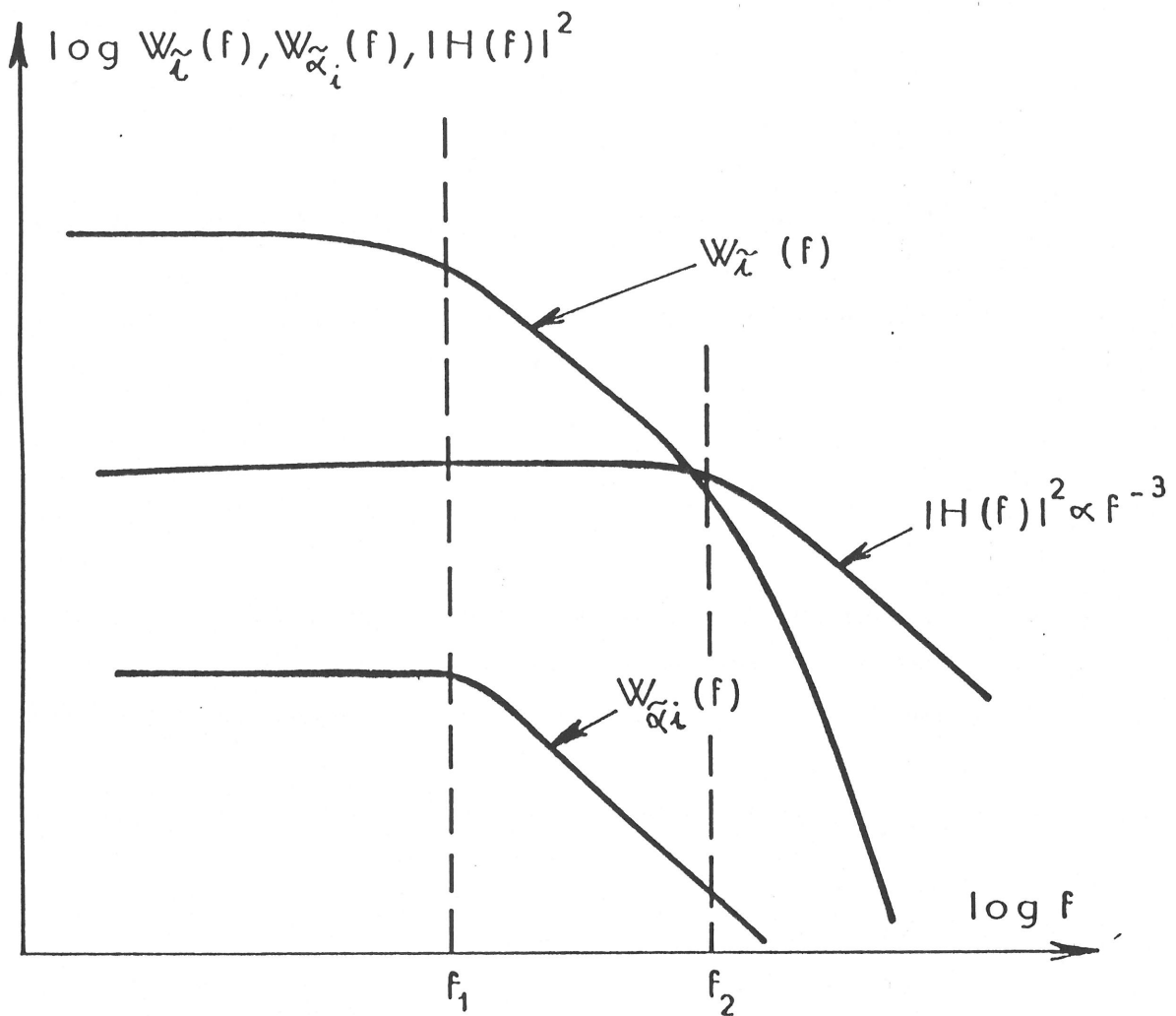


Schéma 1 : Disposition relative des spectres $W_{\tilde{\lambda}}(f)$, $W_{\tilde{\alpha}_i}(f)$ et de la fonction $|H(f)|^2$.

$$\begin{aligned} \langle \tilde{i}(R,t) \tilde{i}(R+r,t) \rangle &= \int_0^{f_1} W_{\tilde{\alpha}_i(R)} \tilde{\alpha}_i(R+r)(0) |H(0)|^2 df + \int_{f_1}^{f_2} W_{\tilde{\alpha}_i(R)} \tilde{\alpha}_i(R+r)(f) |H(0)|^2 df \\ &+ \int_{f_2}^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R)} \tilde{\alpha}_i(R+r)(f) |H(f)|^2 df \end{aligned} \quad (54)$$

Dans les deux premières intégrales du membre de droite, la fonction de transfert est constante. On montre, par contre, que la dernière intégrale a un effet négligeable sur cette somme, c'est-à-dire le terme :

$$\int_{f_2}^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R)} \tilde{\alpha}_i(R+r)(f) |H(f)|^2 df = \int_{f_2}^{\infty} W_{\tilde{i}(R)} \tilde{i}(R+r)(f) df$$

Les spectres en courant donnent une convergence très rapide après f_2 . Cette considération me permet donc de pouvoir négliger la dernière intégrale du terme de droite dans l'expression (54) qui s'approxime par :

$$\langle \tilde{i}(R,t) \tilde{i}(R+r,t) \rangle \simeq |H(0)|^2 \int_0^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R)} \tilde{\alpha}_i(R+r)(f) df$$

De même, on aura :

$$\langle \tilde{i}(R,t)^2 \rangle \simeq |H(0)|^2 \int_0^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R)}(f) df$$

et

$$\langle \tilde{i}(R+r,t)^2 \rangle \simeq |H(0)|^2 \int_0^{\infty} W_{\tilde{\alpha}_i(R+r)}(f) df$$

La relation (53) donnant $R(r)$ devient :

$$R(r) = \frac{\langle \tilde{\alpha}_i(R,t) \tilde{\alpha}_i(R+r,t) \rangle}{\langle \tilde{\alpha}_i(R,t)^2 \rangle^{1/2} \langle \tilde{\alpha}_i(R+r,t)^2 \rangle^{1/2}} \quad (55)$$

Pour des systèmes identiques (microélectrodes de même géométrie), donc renseignant sur la même composante de vitesse, les coefficients de corrélation entre les courants et les gradients pariétaux de vitesse sont identiques. Ainsi, sans connaître l'expression de $H(f)$, le coefficient de corrélation pour chaque composante du gradient de vitesse peut être calculé à l'aide des mesures effectuées sur des couples de microélectrodes, de même géométrie, séparées par une distance r . Aucune courbe théorique n'a été établie. Cependant, deux types de coefficients de corrélation peuvent être définis pour les gradients de vitesse [19] : les coefficients de corrélation longitudinale $f_i(r)$ et les coefficients de corrélation latérale $g_i(r)$:

$$\begin{array}{ll}
 \begin{array}{c} \tilde{u}_i(R) \\ \longleftrightarrow r \longrightarrow \end{array} \begin{array}{c} \tilde{u}_i(R+r) \\ \longrightarrow \end{array} & : f_i(r) \\
 \begin{array}{c} \uparrow \tilde{u}_i(R) \\ \longleftrightarrow r \longrightarrow \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \tilde{u}_i(R+r) \\ \longrightarrow \end{array} & : g_i(r)
 \end{array} \quad (56)$$

Ces coefficients de corrélation ont quelques propriétés élémentaires [19] :

- Ce sont des fonctions bornées, leur valeur variant entre 1 et - 1.
- $\lim_{r \rightarrow \infty} g_i(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} f_i(r) = 0$
- $\lim_{r \rightarrow 0} g_i(r) = \lim_{r \rightarrow 0} f_i(r) = 1$
- Par raison de symétrie ces fonctions sont paires.

Dans ce travail, les résultats expérimentaux que j'ai obtenus pour les coefficients de corrélation longitudinale et latérale sont donnés, dans les directions x et z parallèles à la paroi. Dans la direction y ils ne peuvent évidemment pas être obtenus par la méthode électrochimique qui nécessite des électrodes insérées dans la paroi.

Les coefficients $f_1(x)$ et $f_3(z)$ sont mesurés à l'aide de deux ensembles de microélectrodes rectangulaires, et les coefficients $g_2(x)$ et $g_2(z)$ à l'aide de deux ensembles de microélectrodes circulaires insérées dans une électrode de grande taille elle-même placée à la paroi (voir § 2.4.2.).

En turbulence isotrope [16, 19], la conservation de la masse pour un fluide incompressible permet d'établir une relation entre f_i et g_i , qui s'écrit, par exemple dans la direction x :

$$f_i(x) + \frac{x}{2} \frac{\partial f_i}{\partial x} = g_{i'}(x) \quad (57)$$

dans la direction z :

$$f_i(z) + \frac{z}{2} \frac{\partial f_i}{\partial z} = g_{i'}(z) \quad (58)$$

On définit des échelles intégrales de turbulence, liées à la plus grande distance de corrélation entre deux points du champ d'écoulement près de la paroi. L'échelle intégrale est définie par l'intégrale du coefficient de corrélation de la façon suivante :

$$\Lambda_{g_{ix}} = \int_0^{\infty} g_i(x) dx \quad (59) \quad \Lambda_{g_{iz}} = \int_0^{\infty} g_i(z) dz \quad (60)$$

pour l'échelle intégrale transversale de turbulence, et par :

$$\Lambda_{f_{ix}} = \int_0^{\infty} f_i(x) dx \quad (61) \quad \Lambda_{f_{iz}} = \int_0^{\infty} f_i(z) dz \quad (62)$$

pour l'échelle longitudinale.

L'intégration de l'équation (57) faisant intervenir les longueurs définies précédemment, conduit à la relation :

$$\Lambda_{f_{ix}} = 2 \Lambda_{g_{i'x}} \quad (63)$$

De même, nous aurons par intégration de l'équation (58) :

$$\Lambda_{f_{iz}} = 2 \Lambda_{g_{i'z}} \quad (64)$$

On peut exprimer la forme du coefficient de corrélation en $x = 0$, en termes de dérivées de gradient de vitesse en ce point. Dans ce but, $g_i(x)$, par exemple, est développé en série de Taylor :

$$g_i(x) = 1 + \frac{1}{2!} x^2 \left[\frac{\partial^2 g_i}{\partial x^2} \right]_{x=0} + \frac{1}{4!} x^4 \left[\frac{\partial^4 g_i}{\partial x^4} \right]_{x=0} + \dots \quad (65)$$

où on a considéré que g_i est une fonction symétrique (paire) par rapport à l'axe x .

Pour de très petites valeurs de x , $g_i(x)$ s'approche d'une fonction parabolique (parabole osculatrice représentée en ----- sur la figure 25). L'intersection avec l'axe des abscisses x donne la micro-échelle de turbulence $\lambda_{g_{ix}}$. La longueur $\lambda_{g_{ix}}$ est telle que pour de très petites valeurs de x l'équation (65) s'écrit :

$$g_i(x) \approx 1 - \frac{x^2}{\lambda_{g_{ix}}^2} \quad (66)$$

où

$$\lambda_{g_{ix}}^{-2} = - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 g_i}{\partial x^2} \right]_{x=0}$$

caractérise le changement de la vitesse locale.

Ce changement local est causé par les plus petits tourbillons présents dans le champ d'écoulement turbulent. Ainsi, $\lambda_{g_{ix}}$ peut être considéré comme la dimension moyenne des plus petits $\lambda_{g_{ix}}$ tourbillons, responsables de la dissipation de l'énergie cinétique du champ d'écoulement en chaleur par l'effet de la viscosité moléculaire ν . $\lambda_{g_{ix}}$, microéchelle de turbulence, est aussi appelée échelle de dissipation.

Par le même raisonnement, on obtient :

$$\lambda_{f_{ix}}^{-2} = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} \right]_{x=0}$$

A partir de l'équation (57) et de l'équation (66) appliquée pour $\lambda_{f_{ix}}$ et $\lambda_{g_{i'x}}$, une relation entre les microéchelles de turbulence longitudinales et transversales est établie pour la turbulence isotrope :

$$\lambda_{f_{ix}} = \sqrt{2} \lambda_{g_{i'x}} \quad (67)$$

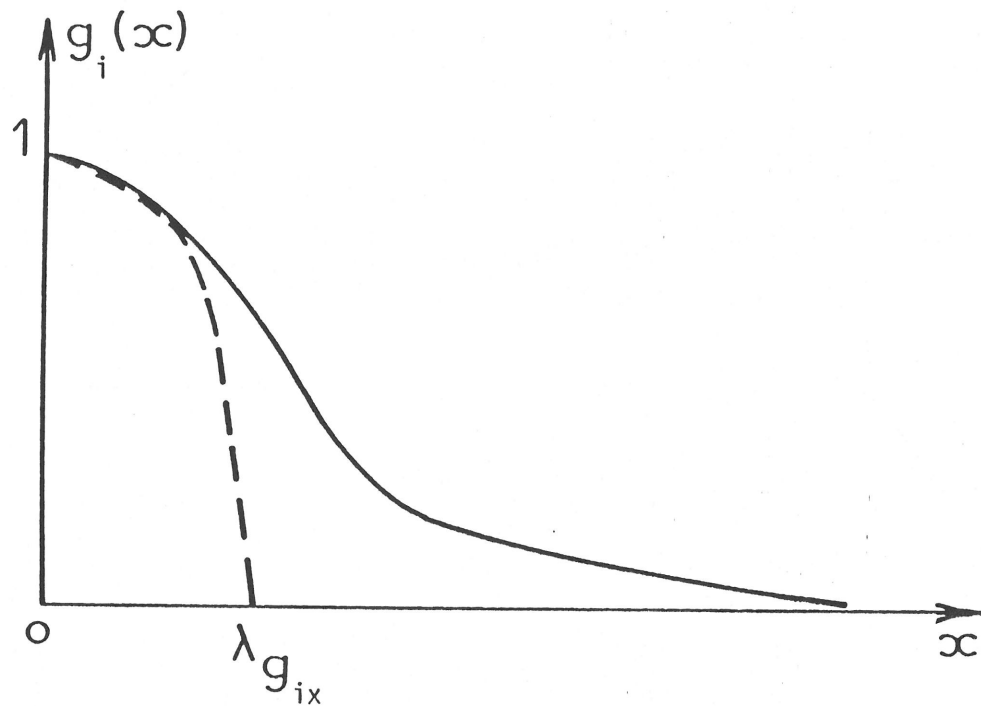


Figure 25 : Détermination de la microéchelle de turbulence $\lambda_{g_{ix}}$.

CHAPITRE III

MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

Les expériences sont effectuées sur un banc hydraulique, installé au laboratoire et adapté pour faire des mesures électrochimiques. Le schéma de l'installation est représenté sur la figure 26. La photo 1 montre une partie de la chaîne d'acquisition des données.

3.1. CANAL D'ÉCOULEMENT

a. Description et fonctionnement

Nous avons choisi pour les expériences un canal rectangulaire lisse qui assure les conditions d'un écoulement turbulent bidimensionnel bien établi. La conduite en plexiglas transparent a pour longueur 2,85 m, pour largeur 12 cm, et pour profondeur soit 1,2 cm, soit 1,7 cm. Le rapport d'aspect géométrique (largeur du canal / hauteur du canal) est égal à 10 ou à 7. La profondeur est modifiée en installant tout le long du fond de la conduite des lames fines en plexiglas à faces parallèles, épaisses de 5 mm. Ce canal est situé entre deux réservoirs en acier inoxydable, d'une contenance de 160 l chacun. Toutes les conduites auxiliaires du circuit d'écoulement sont fabriquées en plastique ou en acier inoxydable, matériaux qui restent inertes en présence des solutions électrolytiques utilisées. Les vannes et les joints sont à base de matières plastiques. L'ensemble du circuit d'écoulement est monté sur un bâti de fonte très stable. L'horizontalité du canal peut être réglée par différentes vis placées à la base du montage.

Le canal est constitué par une succession de cinq éléments rectangulaires vissés entre eux. Le défaut d'alignement des différentes sections est de l'ordre de 1 mm sur une longueur de 2,85 m. A la droite du

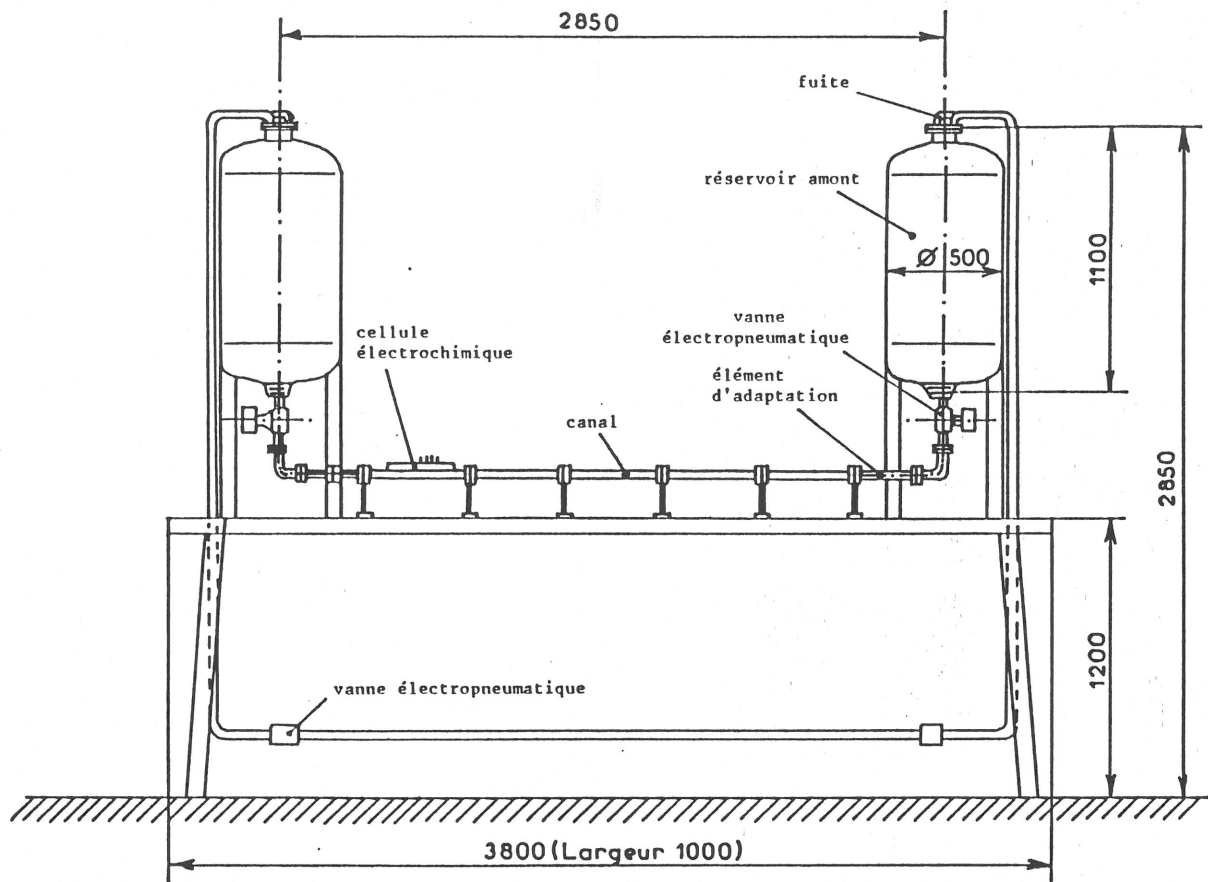


Figure 26 : Schéma du dispositif d'écoulement.

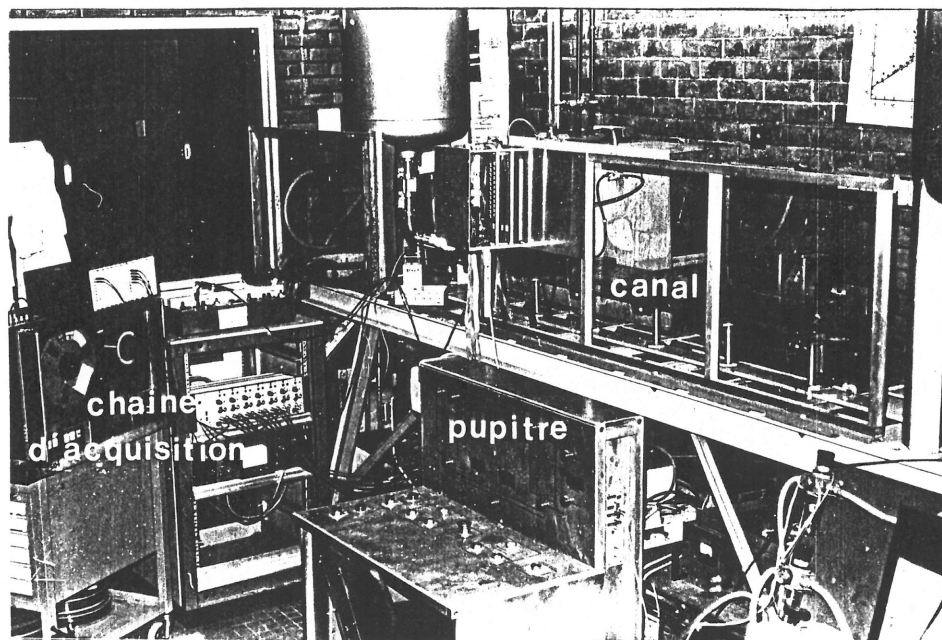


Photo 1 : Dispositif d'écoulement et chaîne d'acquisition des signaux.

canal, entre la citerne amont et la série d'éléments précédents, se trouve un élément de plexiglas dont la géométrie permet au fluide de passer progressivement de la section circulaire de la sortie du réservoir à la canalisation rectangulaire. Il est suffisamment long (40 cm) pour éviter de créer des perturbations dans l'écoulement. Entre cet élément d'adaptation des sections et la citerne, des conduites circulaires en acier inoxydable dont la longueur est réglable par un système de vis et de soufflets permettent les montages et démontages du canal. De même, dans la partie aval du système d'écoulement, se retrouvent les mêmes éléments (la pièce assurant la transition entre les deux types de section étant toutefois plus courte).

La circulation du fluide à travers la conduite est obtenue en imposant une pression d'air dans un des réservoirs, l'autre restant ouvert à la pression atmosphérique. En fin de chaque passage, les citernes sont automatiquement ouvertes quelques instants à la pression atmosphérique pour permettre l'évacuation de l'air. Le dispositif expérimental est équipé d'un système de vannes électropneumatiques commandées à partir d'un pupitre montré sur la photo 1. Les procédures de mise en marche et d'arrêt assurent une protection maximale contre les fausses manoeuvres, les coups de bélier, les coupures accidentelles du réseau. La cellule électrochimique, en plexiglas, s'adapte à la conduite et est située à 2 m à l'aval du réservoir de droite de façon à y assurer les conditions d'un écoulement bien établi. Les mesures sont donc effectuées pour un seul sens de l'écoulement, de la droite vers la gauche, le fluide étant ramené dans la citerne amont après chaque passage dans le canal. La pression d'air du réservoir amont, variant entre 0 et 5 bars, est contrôlée par un système d'asservissement pneumatique Micropak permettant de régler la pression d'air amont constante. Un système de mesure du niveau du liquide a été installé dans la citerne amont. Ce niveau est déduit à partir du temps aller-retour dans le fluide d'un signal ultrasonore entre deux capteurs piézoélectriques en quartz placés au fond du réservoir. De la mesure du niveau en fonction du temps, on déduit le débit.

b. Etalonnage

La vérification du bon fonctionnement hydrodynamique de la conduite est faite par mesure de la chute longitudinale de pression statique ΔP . ΔP est mesurée par un capteur différentiel de pression KWS 3073, entre deux points situés dans la section d'étude électrochimique, où l'écoulement est en régime établi. Les deux points sont distants de 19 cm. L'inconvénient majeur de cette méthode de mesure vient du fait que des bulles d'air peuvent apparaître dans le capteur et fausser ainsi les mesures. Aussi, des vidanges fréquentes du capteur sont nécessaires. L'étalonnage réalisé à partir de la valeur expérimentale des courants limites de diffusion, présenté au paragraphe 4.1.1, a l'avantage d'être beaucoup plus rapide, efficace et précis.

Je ne présenterai dans ce paragraphe que les résultats obtenus pour le rapport d'aspect géométrique 10.

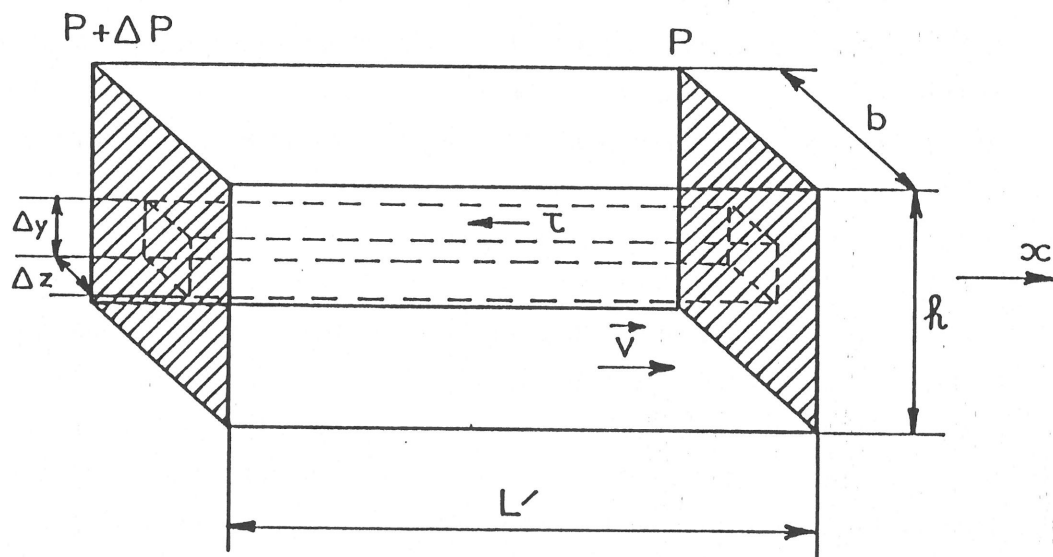


Figure 27 : Détermination de la contrainte de cisaillement dans un volume de fluide.

Considérons un volume parallélépipédique de fluide (Fig. 27) de longueur L' , hauteur Δy , et largeur Δz en écoulement turbulent statistique-

ment stationnaire. Une particule de fluide est accélérée par le gradient de pression et retardée par le frottement dû à la contrainte de cisaillement. Aucune force supplémentaire n'est présente, et en particulier les forces inertielles n'ont pas d'action. La condition d'équilibre dans la direction x nécessite que les forces de pression statique $\Delta P \Delta y \Delta z$ agissant sur les faces des extrémités du parallélépipède soient égales aux forces dues à la contrainte de cisaillement stationnaire τ sur la surface enveloppe $2L'(\Delta y + \Delta z)\tau$. Ainsi, on obtient :

$$\tau = \frac{\Delta P}{L'} \cdot \frac{\Delta y \cdot \Delta z}{2(\Delta y + \Delta z)}$$

relation valable pour des mouvements laminaires et turbulents.

En considérant le volume de fluide délimité par les dimensions du canal, τ prend alors comme valeur moyenne à la paroi τ_0 , obtenu pour $\Delta y = h$ et $\Delta z = b$. L'expression simplifiée de τ_0 pour un rapport d'aspect de 10 est la suivante :

$$\tau_0 = \frac{\Delta P}{L'} \cdot \frac{h}{2}$$

Ainsi, τ_0 peut être déterminé directement par mesure de ΔP .

En accord avec la loi de frottement de Newton (équation 12), le gradient pariétal moyen de vitesse sans dimension $\bar{\alpha}_1^*$ est relié à la différence de pression statique ΔP par :

$$\bar{\alpha}_1^* = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta P}{L'} \cdot \frac{h^3}{\nu^2 \rho} \quad (68)$$

où $\bar{\alpha}_1^*$ est défini tel que : $\bar{\alpha}_1^* = \bar{\alpha}_1 h^2 / \nu$.

La figure 28 donne le comportement de $\bar{\alpha}_1^*$ avec le nombre de Reynolds Re , dans un domaine où ce dernier est compris entre $6 \cdot 10^3$ et $2,5 \cdot 10^4$.

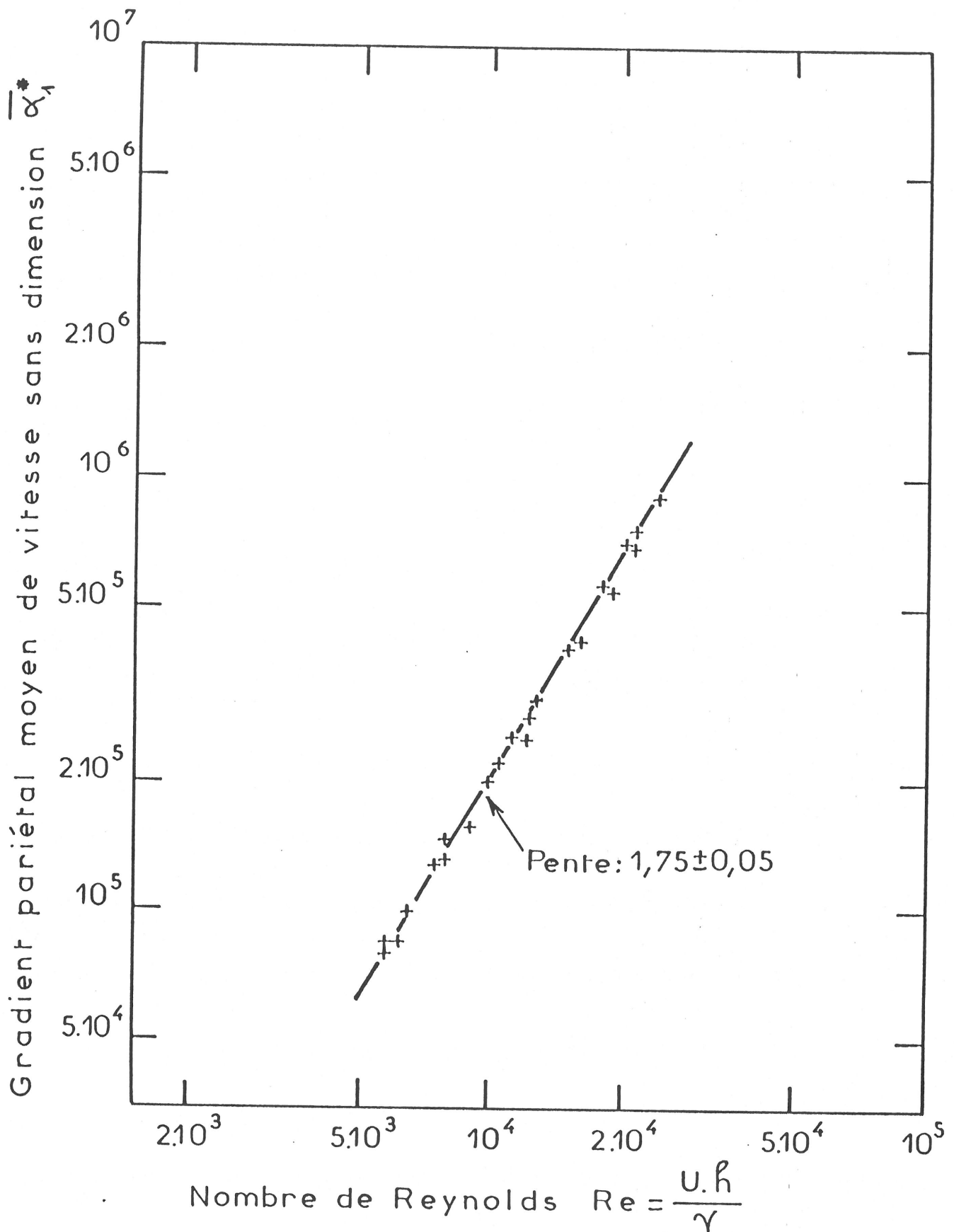


Figure 28 : Variation du gradient pariétal moyen de vitesse sans dimension en fonction du nombre de Reynolds (hauteur du canal : 1,2 cm) par mesure de la différence de de pression statique.

Les résultats de ΔP peuvent aussi s'exprimer à l'aide du coefficient de frottement pariétal moyen C_f , défini par :

$$C_f = \frac{\tau_0}{1/2 \rho U^2}$$

La dépendance de C_f avec Re montre que le régime d'écoulement turbulent dans la conduite rectangulaire pour le rapport d'aspect 10 vérifie la loi :

$$C_f = 0,04 Re^{-1/4} \quad (69)$$

L'exposant de Re est en excellent accord avec celui donné par le régime de Blasius [17], pour un écoulement turbulent dans une conduite circulaire (pour lequel C_f varie en $Re^{-1/4}$).

V.C. Patel et M.R. Head [13] montrent que la loi de frottement pour un écoulement en régime turbulent établi (rapport d'aspect : 48) est :

$$C_f = 0,0376 Re^{-1/6} \quad \text{pour } Re > 2800 \quad (70)$$

Le nombre de Reynolds maximal atteint dans la conduite étant 7000 .

L'écart entre les lois expérimentales (69) et (70) est assez significatif (rapport entre les coefficients de frottement variant entre 2 et 2,3 quand $6000 < Re < 25000$) .

Dans un article de review, R.B. Dean [12] indique que ce coefficient dépend des caractéristiques de la conduite (conditions d'entrée, longueur totale, rapport d'aspect). Aussi, la variation de ces paramètres rend difficile la comparaison des lois expérimentales du frottement pariétal. R.B. Dean remarque que les conduites rectangulaires, de rapport d'aspect supérieur ou égal à 7, seraient représentatives d'un écoulement bidimensionnel entre deux plaques parallèles.

Les écoulements turbulents à travers des conduites de section droite non circulaire ont été étudiés en utilisant le concept du diamètre hydraulique équivalent d_h , notamment par J. Nikuradse, et L. Shiller [17].

$$d_h = 4 \frac{A}{C}$$

où A est la surface de la section droite d'écoulement, et C le périmètre mouillé. Dans le cas d'une section droite circulaire, le diamètre hydraulique équivalent est égal au diamètre du cercle.

Le nombre de Reynolds Re_h est alors défini à partir de d_h par :

$$Re_h = \frac{U d_h}{\nu}$$

et la différence de pression est calculée en utilisant la formule [17,37] :

$$\frac{\Delta P}{1/2 \rho U^2} = \frac{L'}{d_h/4} C_f$$

qui se déduit directement de la relation donnant C_f pour un écoulement de Poiseuille circulaire laminaire.

Dans le cas présent d'une conduite rectangulaire de grand rapport d'aspect, le diamètre équivalent vaut deux fois la hauteur du canal. Un simple calcul algébrique montre que la loi de frottement établie avec le concept du diamètre hydraulique équivalent ne se réduit pas à celle donnée par l'équation (69). Ce concept a été commenté par H.J. Leutheusser [59] et V.C. Patel et M.R. Head [13]. Suivant ces auteurs, la définition du nombre de Reynolds fondée sur la profondeur h a été retenue ici, de préférence au diamètre équivalent $2h$.

3.2. METHODES DE REALISATION DES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES

Deux voies de réalisation ont été utilisées. La première consiste à employer des microélectrodes sous forme d'un métal massif (platine), la seconde à faire un dépôt mince métallique (or) sur un substrat précédemment lithographié.

3.2.1. Capteurs en platine

Les électrodes sont soit des fils, soit des bandes rectangulaires de platine -matériau chimiquement inerte- insérés dans un couvercle démontable en plexiglas monté sur le canal et affleurant la paroi en contact avec l'électrolyte.

Les photos 2 et 3 montrent deux séries de huit microsondes, permettant de mesurer respectivement les fonctions de corrélations spatiales $f_1(x)$ et $f_3(z)$. Dans ce cas, les sondes sont des bandes rectangulaires de platine traversant le couvercle, de section 1,7 mm x 50 μ m pour les sondes dont le long côté est perpendiculaire à la direction de l'écoulement moyen (photo 2), et de 1,8 mm x 67 μ m pour les sondes dont le long côté est parallèle à la direction de l'écoulement moyen (photo 3). Leurs contacts électriques sont regroupés sur un connecteur encastré sur la face extérieure du couvercle.

La photo 4 indique la géométrie des électrodes destinées aux mesures des corrélations spatiales $g_2(x)$ et $g_2(z)$. Une plaque de platine, d'épaisseur 0,3 mm et de surface 2 cm x 2 cm, collée sur la face intérieure du couvercle, est percée de trous d'environ 230 μ m de diamètre dans lesquels sont scellés des fils de platine de 200 μ m de diamètre dont la section droite affleure le plan de la plaque. Le schéma de la figure 29 représente les séries de ces microélectrodes espacées dans les directions x ou z, et contrôlées par la grande électrode.

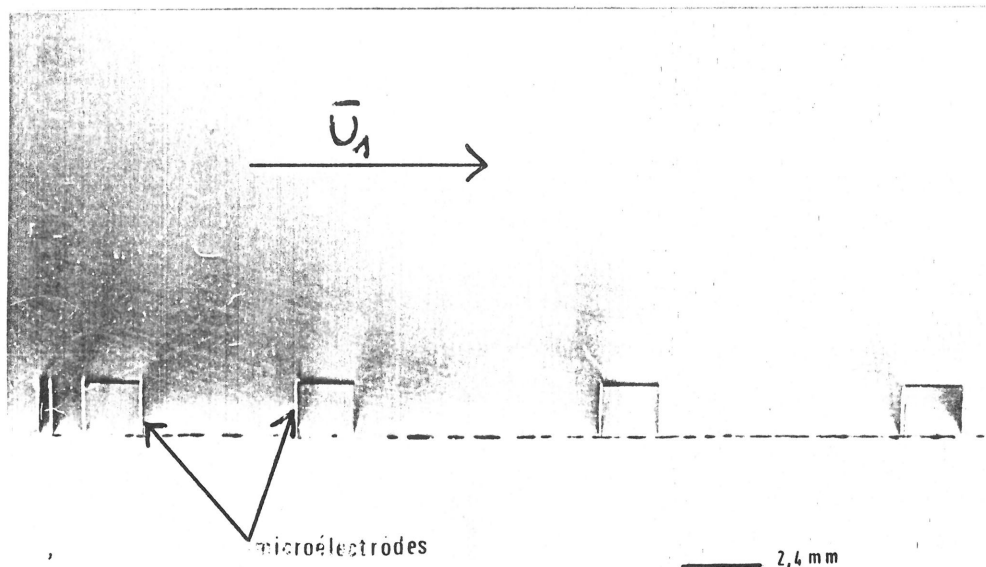


Photo 2 : Série de microélectrodes pour des mesures du coefficient de corrélation spatiale $f_1(x)$.

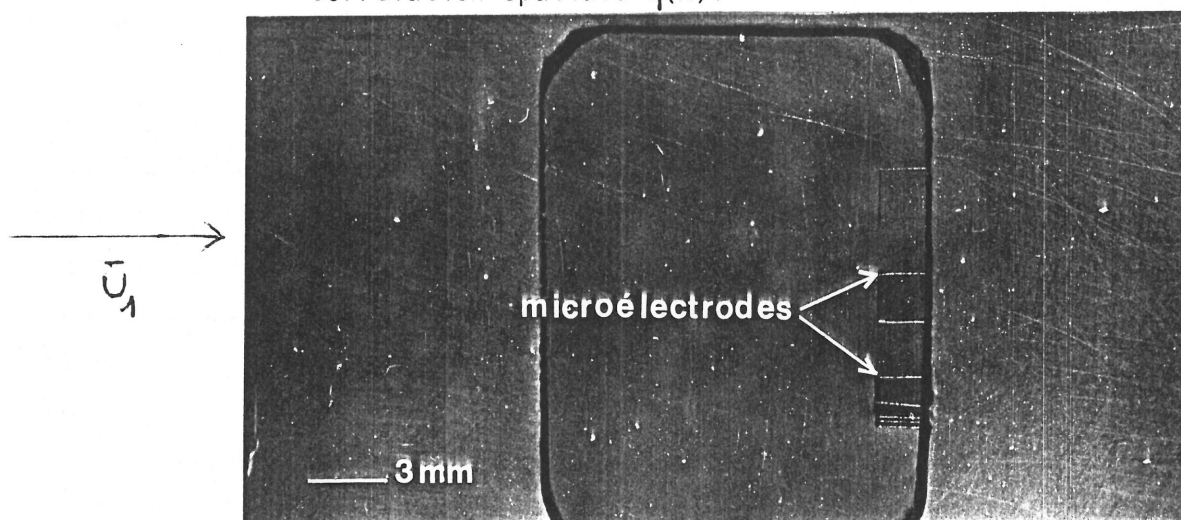


Photo 3 : Série de microélectrodes pour des mesures du coefficient de corrélation spatiale $f_2(z)$.

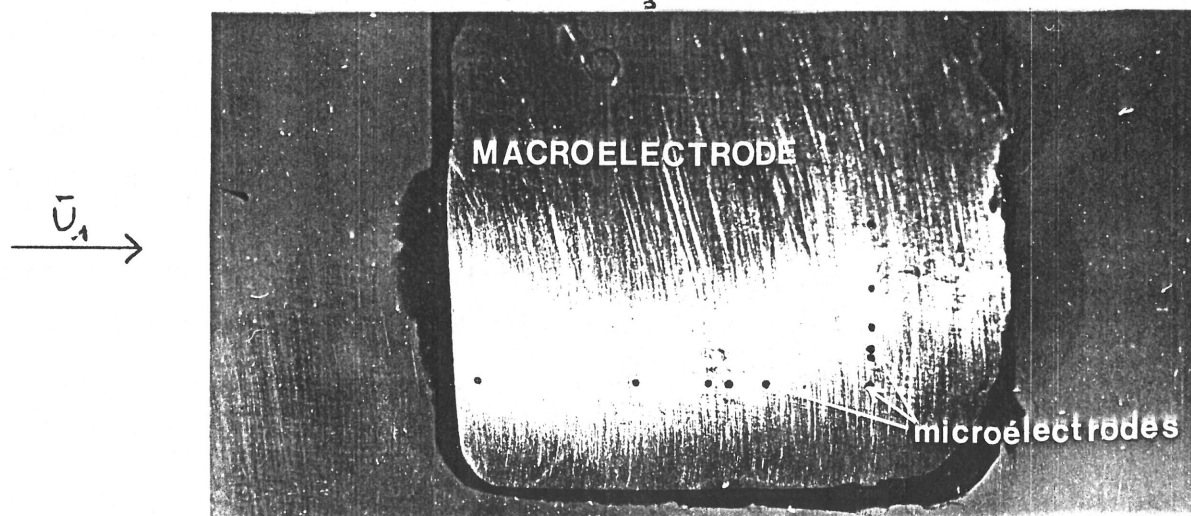


Photo 4 : Série de microélectrodes "contrôlées" pour des mesures des coefficients de corrélation spatiale $g_2(x)$ et $g_2(z)$.

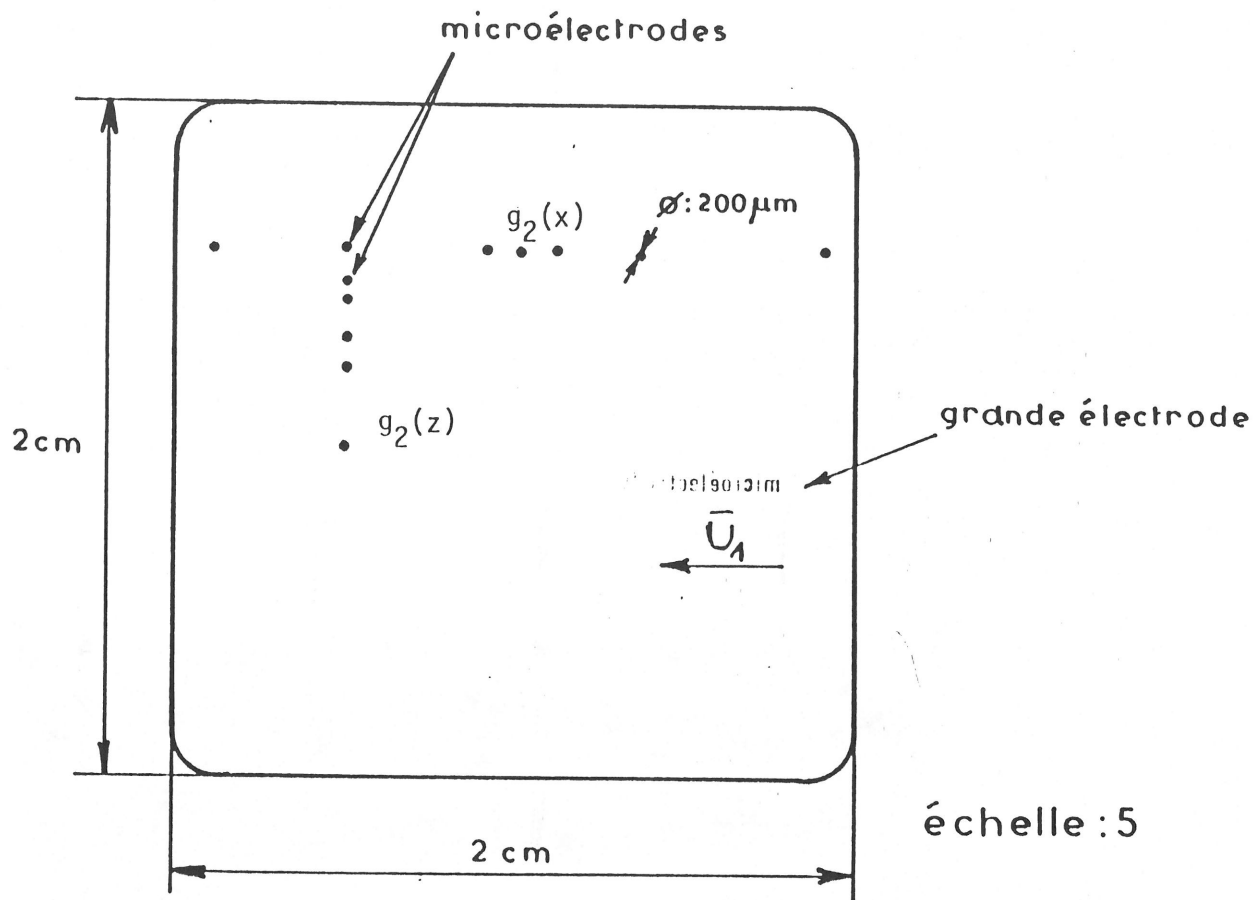


Figure 29 : Schéma de la série de microélectrodes "contrôlées" permettant des mesures de $g(x)$ et $g(z)$.

Le couvercle étant démontable, il est possible d'abraser ces électrodes avec du papier à polir à fine granulométrie 1200. Les électrodes sont ensuite abondamment rincées à l'eau permutée et séchées au papier.

Pour certaines mesures, justifiées dans le chapitre II, il faut disposer de sondes de dimensions plus petites. Ce qui est difficilement réalisable en procédant de cette façon, car l'imprécision sur les surfaces et les formes serait trop importante. Aussi, j'ai décidé d'utiliser une technique de masquage photographique permettant ensuite d'effectuer un dépôt métallique sans courant sur un substrat isolant.

3.2.2. Capteurs en or

La technique de reproduction d'un motif sur un substrat par le masquage photographique présente des avantages considérables. Outre la dimension minimale pouvant être obtenue ($1\text{ }\mu\text{m}$), elle permet de donner toute forme voulue à la configuration des microélectrodes avec une excellente netteté et régularité du contour. La photo 5 montre la précision que donne cette technique.

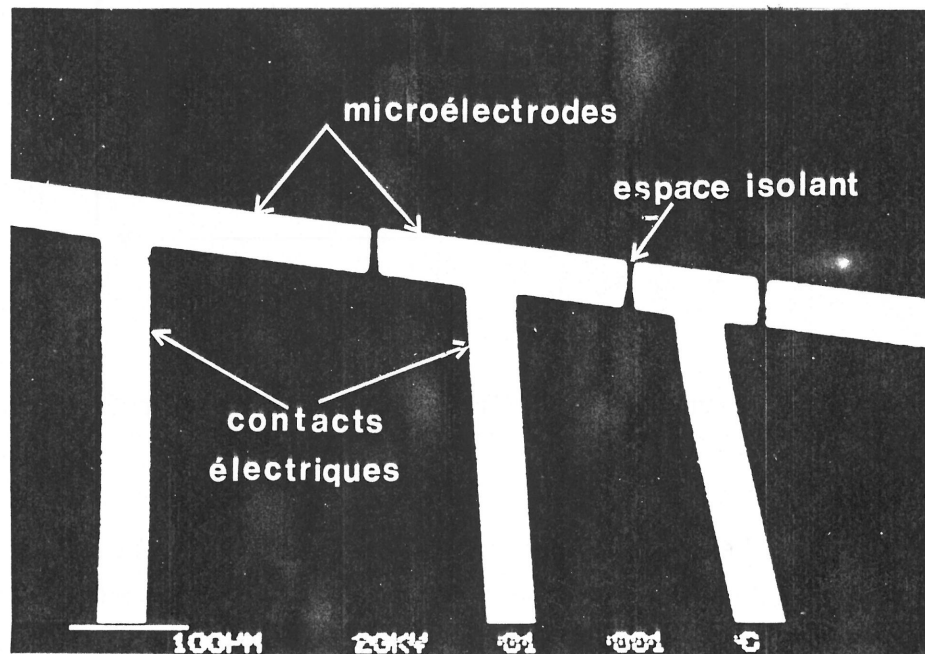


Photo 5 : Série de microélectrodes mesurant α_1 .

Le principal problème a été de trouver un substrat non rugueux isolant sur lequel on puisse faire un dépôt métallique adhérent et qui ne soit pas détruit par l'électrolyte. J'ai donc été amené à travailler avec l'arséniure de gallium isolant et l'or [60], matériaux largement utilisés dans le domaine de la microélectronique.

a. Préparation des substrats

Le substrat utilisé est de l'arséniure de gallium (GaAs), de type monocristallin et d'orientation 100. Ce semiconducteur a été rendu isolant par dopage avec des atomes de chrome, de résistivité d'environ $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. L'épaisseur de ce matériau est de 0,4 mm. La plaque de GaAs a été découpée à l'aide d'une scie circulaire diamantée en plaquettes de surface voisine de 8 mm x 8 mm. Pour des raisons de sécurité, dues à l'extrême fragilité du composant, chaque morceau de GaAs a été moulé dans des pastilles cylindriques, de diamètre 3 cm, en résine phénolique fondant à 180°C (voir figure 30), à l'aide d'une enrobeuse Mécapress C. La pression de compression est 1,5 bar. L'épaisseur des pastilles est $2,70 \pm 0,05 \text{ mm}$. L'ensemble formé par une plaquette de GaAs, incrusté dans une pastille de résine phénolique, constitue un "échantillon".

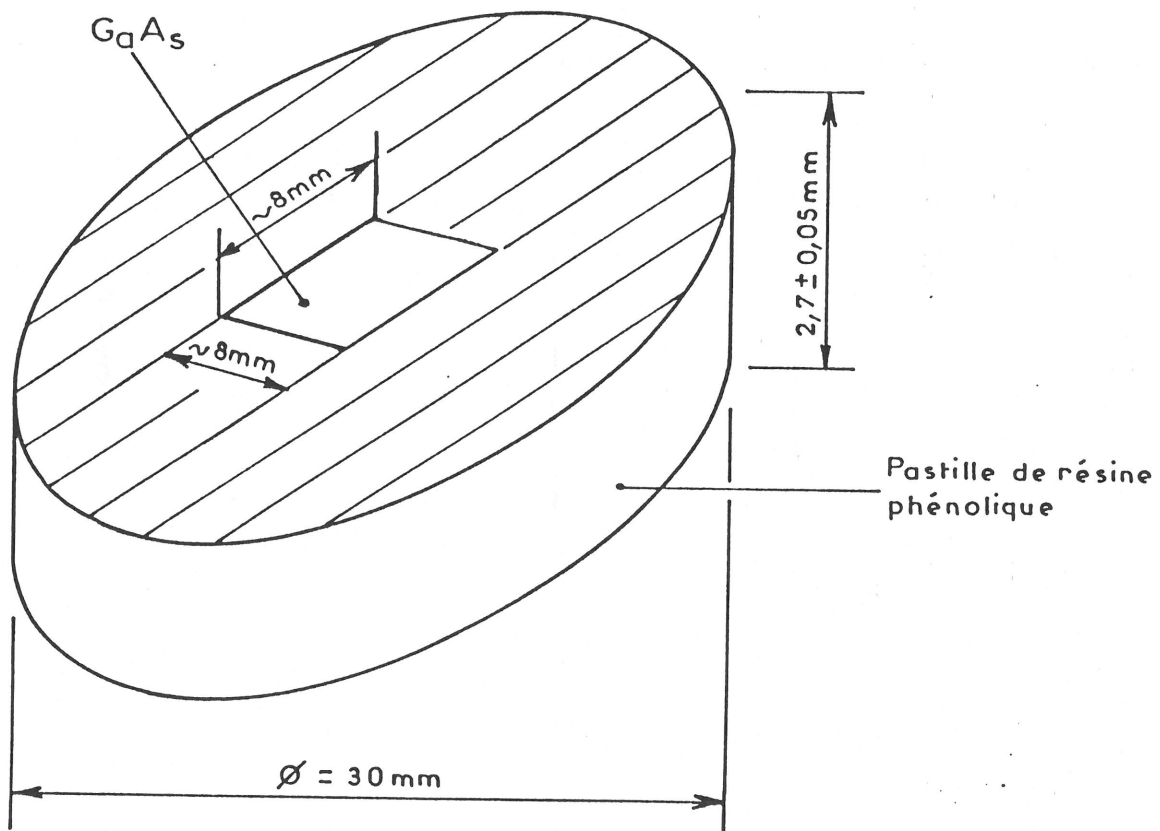


Figure 30 : Echantillon.

La face de l'échantillon comportant GaAs est polie soigneusement à la pâte diamantée de granulométrie 3 μm sur des feutres 410, puis 432. Un polissage final plus fin se fait avec une pâte diamantée 1 μm sur du feutre 432. Les échantillons sont ensuite abondamment rincés à l'eau et séchés à l'air chaud.

La phase de dégraissage, par utilisation de solvants organiques, est primordiale pour obtenir des dépôts homogènes et uniformes. Cette étape se fait par trempage des échantillons dans du trichloroéthylène, puis quelques instants dans un bac à ultra-sons contenant de l'éthanol avant un rinçage à l'éthanol. Entre chaque bain, ils sont séchés à l'air chaud. Un long rinçage à l'eau permutée, puis bidistillée, conclut cette phase. Pour éviter le dépôt de poussière ou autres particules pouvant affecter par la suite les conditions de la reproduction photographique des configurations et du dépôt d'or, les échantillons sont conservés dans des boîtes hermétiques.

b. Lithographie du substrat de GaAs

Les masques photographiques choisis pour ces réalisations sont des pellicules Kodak en polymère haute résolution SO 343, de très grand pouvoir de résolution (2000 traits/mm).

Les schémas des configurations des microélectrodes avec leurs sorties électriques, composés à l'échelle 100 à partir de bandes auto-collantes noires Letraset sur du plastic transparent, ont été successivement réduits deux fois d'un facteur 10 jusqu'à l'échelle 1. Les photos 6 et 7 représentent les masques correspondant respectivement aux microélectrodes dont le long côté est perpendiculaire à la direction de l'écoulement moyen (mesure du gradient pariétal de vitesse longitudinale) et à celles dont le long côté est parallèle à la direction de l'écoulement moyen. Pour augmenter le contraste sur la pellicule, les motifs à réduire sont recouverts d'un filtre vert et posés sur une table lumineuse. La figure 31 schématise le procédé de réduction. Le temps d'exposition de la pellicule

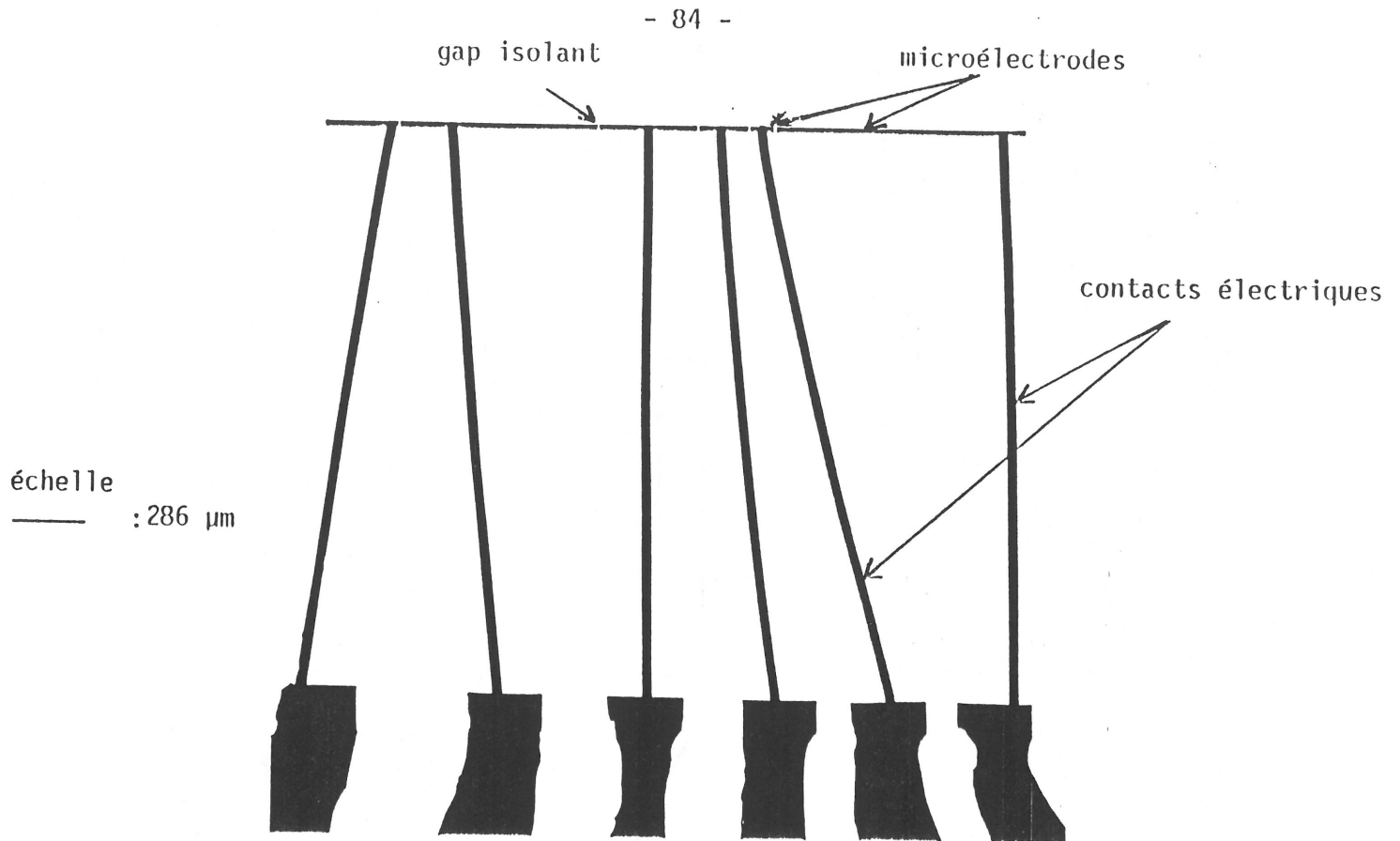


Photo 6 : Masque correspondant à l'ensemble des microélectrodes de différentes longueurs L et mesurant α_1 .

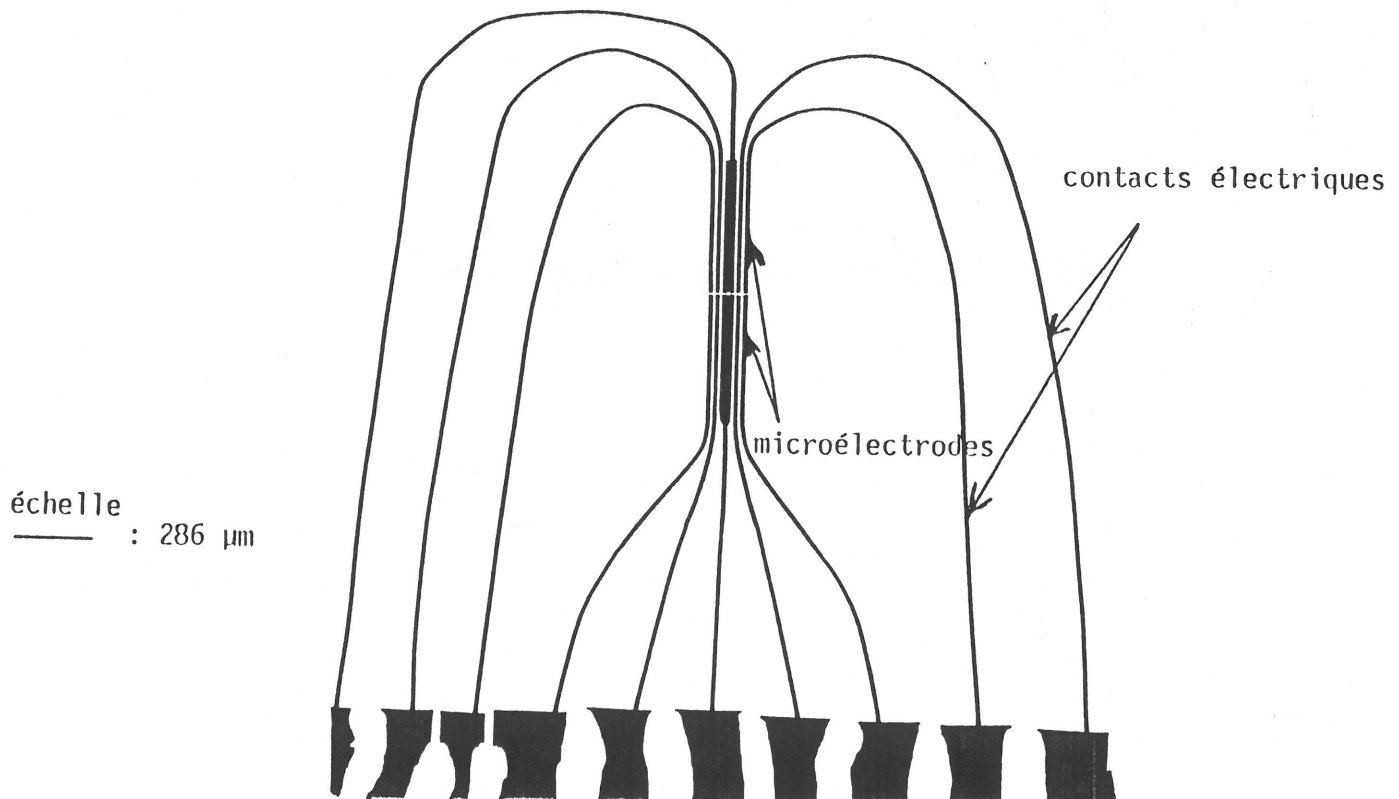


Photo 7 : Masque correspondant à la configuration de microélectrodes pour l'étude des effets du bord d'attaque et de la convection \tilde{u}_2 sur le courant de diffusion.

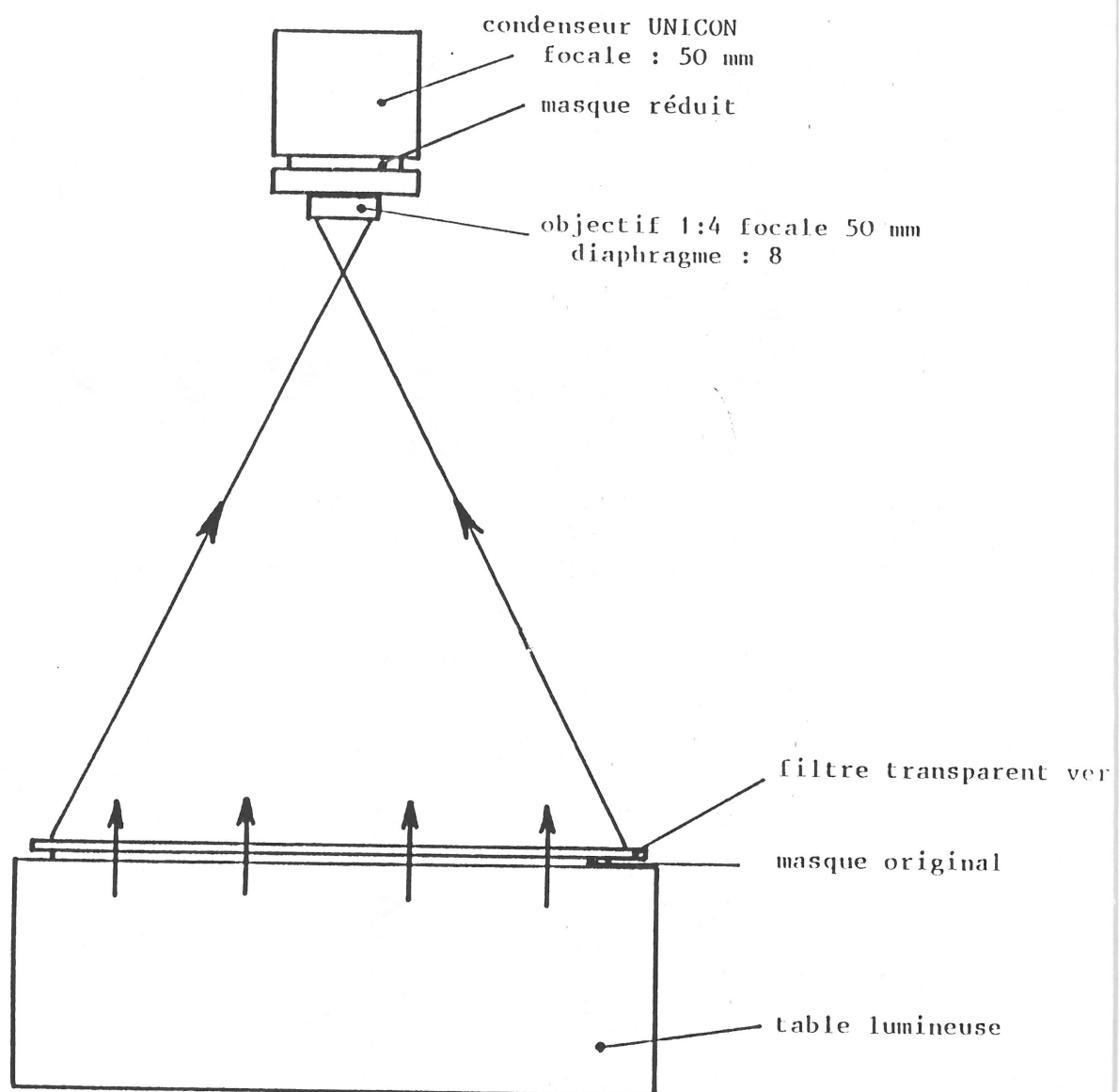


Figure 31 : Procédé de réduction.

à la lumière dépend des dimensions du motif à reproduire : le contraste et la netteté optimaux sont obtenus pour une durée de 4 minutes lors de la première réduction (passage des échelles 100 à 10) et de 1 minute lors de la seconde (passage des échelles 10 à 1). Entre ces deux étapes, les sorties de courant des sondes électrochimiques ont été rallongées et leurs extrémités grossies à l'aide d'un marqueur indélébile noir pour faciliter par la suite les connexions électriques. Les pellicules sont révélées dans un bain D19, utilisé pur, pendant 3 minutes et fixées avec un fixateur papier classique. Les négatifs sont ensuite séchés à l'air libre. Ils sont alors utilisables pour la reproduction des motifs des microsondes électrochimiques sur les substrats d'arséniure de gallium.

Pour cela, j'ai utilisé une résine "Photo Resist 747", de viscosité dynamique 115 centipoises, sensible aux ultraviolets. Elle est de type négative, c'est-à-dire que les zones insolées sont insolubles lors de la révélation. C'est une résine bien adaptée aux besoins de la microélectronique. Le dépôt de résine sur les substrats et son insolation sont faits dans une hotte dépoussiérante à air propulsé sous une pression de 1,5 Pascal, où les ultraviolets sont filtrés dans les éclairages.

La solution de résine est déposée sur le substrat à enduire par la technique de centrifugation, qui donne les meilleurs résultats quant à l'uniformité de l'épaisseur de résine. L'appareil utilisé est une tournette EC101, l'échantillon est maintenu sur le support tournant par une pression d'aspiration de $5,4 \cdot 10^4$ Pascal. Sa vitesse de rotation peut varier entre 0 et 10000 t/min pour une durée comprise entre 0 et 2 minutes. Afin d'obtenir une couche d'épaisseur $0,8 \mu\text{m}$, j'ai dilué la résine avec du "Micro-Resist Thinner" dans un rapport de 4 volumes de solution pour un volume de diluant, puis centrifugé l'échantillon à 5000 t/min pendant 30 secondes. La viscosité dynamique de cette solution est alors de 62 centipoises. Les courbes de la figure 32 donnent les différentes épaisseurs de résine étalée selon sa viscosité et la vitesse de rotation de l'échantillon. Le choix de la vitesse de rotation conditionne la qualité d'un bon dépôt. En dessous de 4000 t/min, on obtient une

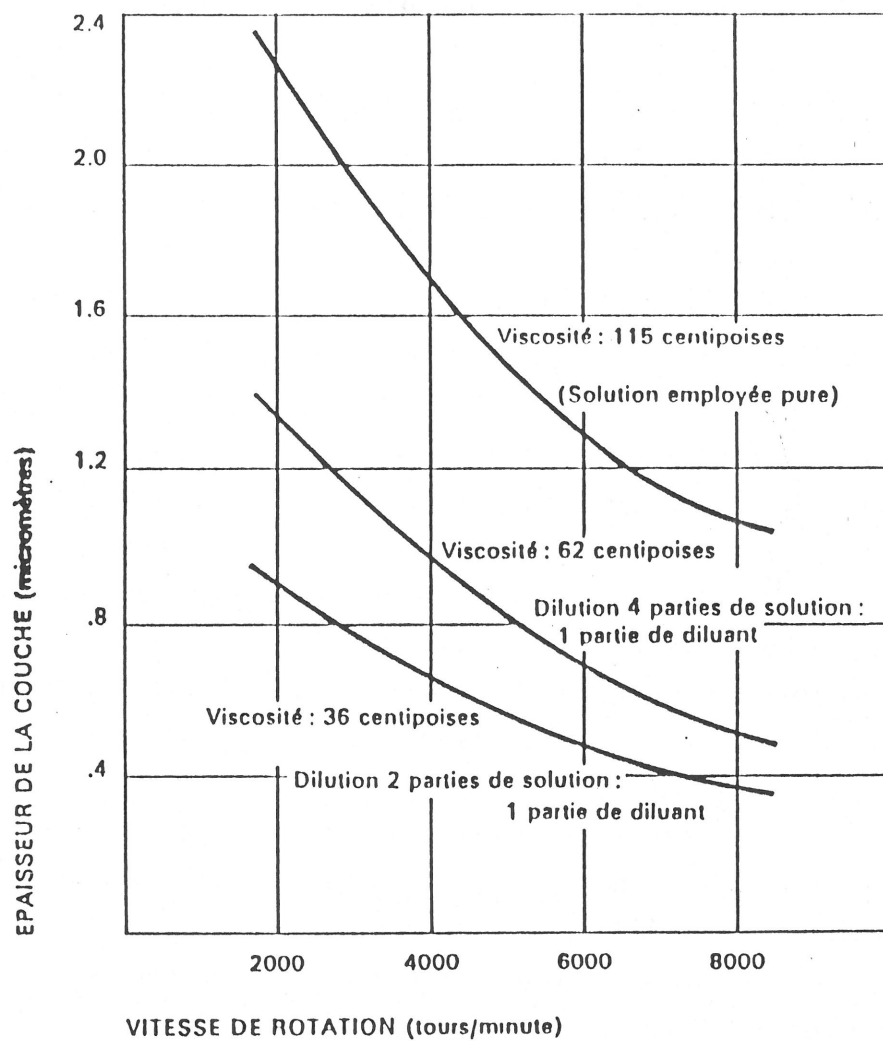


Figure 32 : Epaisseur de la couche de résine en fonction de la vitesse de rotation de la tournette et de la viscosité.

surépaisseur de résine sur le pourtour de la surface, ce qui provoque un mauvais contact entre le masque photographique lors de l'insolation au rayonnement ultraviolet et affectera donc la résolution. Si la vitesse dépasse 7000 t/min, l'évaporation rapide des solvants crée alors des inégalités dans l'épaisseur de la couche déposée.

L'échantillon enduit de résine est soumis à une pré-cuisson à 80°C pendant 20 minutes dans une étuve. Cette étape a pour but d'améliorer l'adhérence de la couche, d'augmenter la résistance de la résine à la distorsion et d'éliminer le solvant résiduel.

Il est ensuite exposé aux rayonnements ultraviolets. La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure sous haute pression. Le système d'exposition KSM MJB, montré sur la photo 8, dispose en outre d'un dispositif d'ajustement du masque photographique par rapport à l'échantillon et d'un binoculaire grossissant 10 fois. Le négatif photographique est placé entre une fine plaque de verre transparente d'épaisseur 1 mm, permettant d'assurer sa rigidité, et l'échantillon. La plaque de verre et l'échantillon sont maintenus sur leur support respectif par aspiration d'air et l'ensemble est mis en contact par pression de ces deux supports. La figure 33 illustre ce procédé.

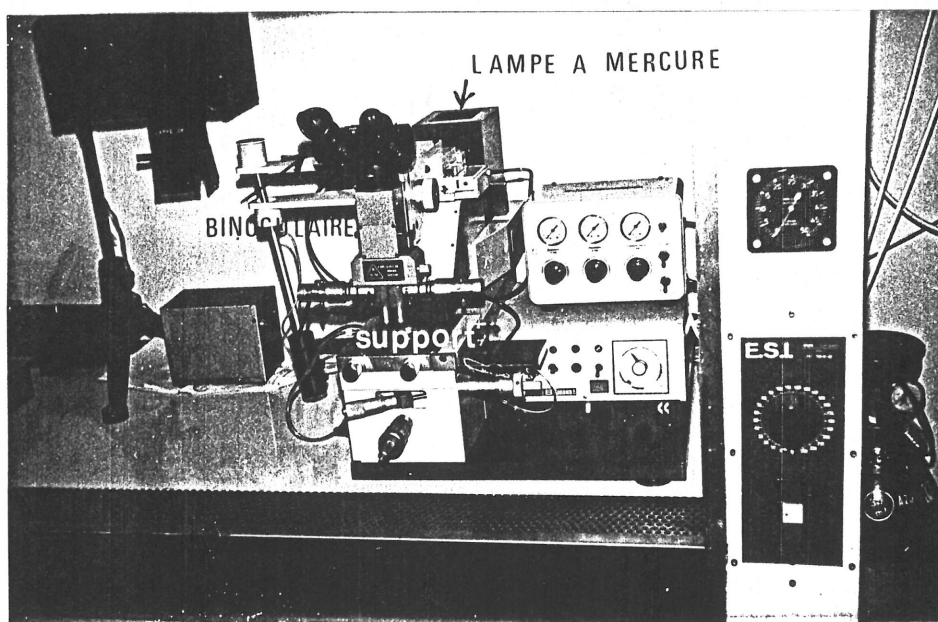


Photo 8 : Système d'exposition aux U.V.

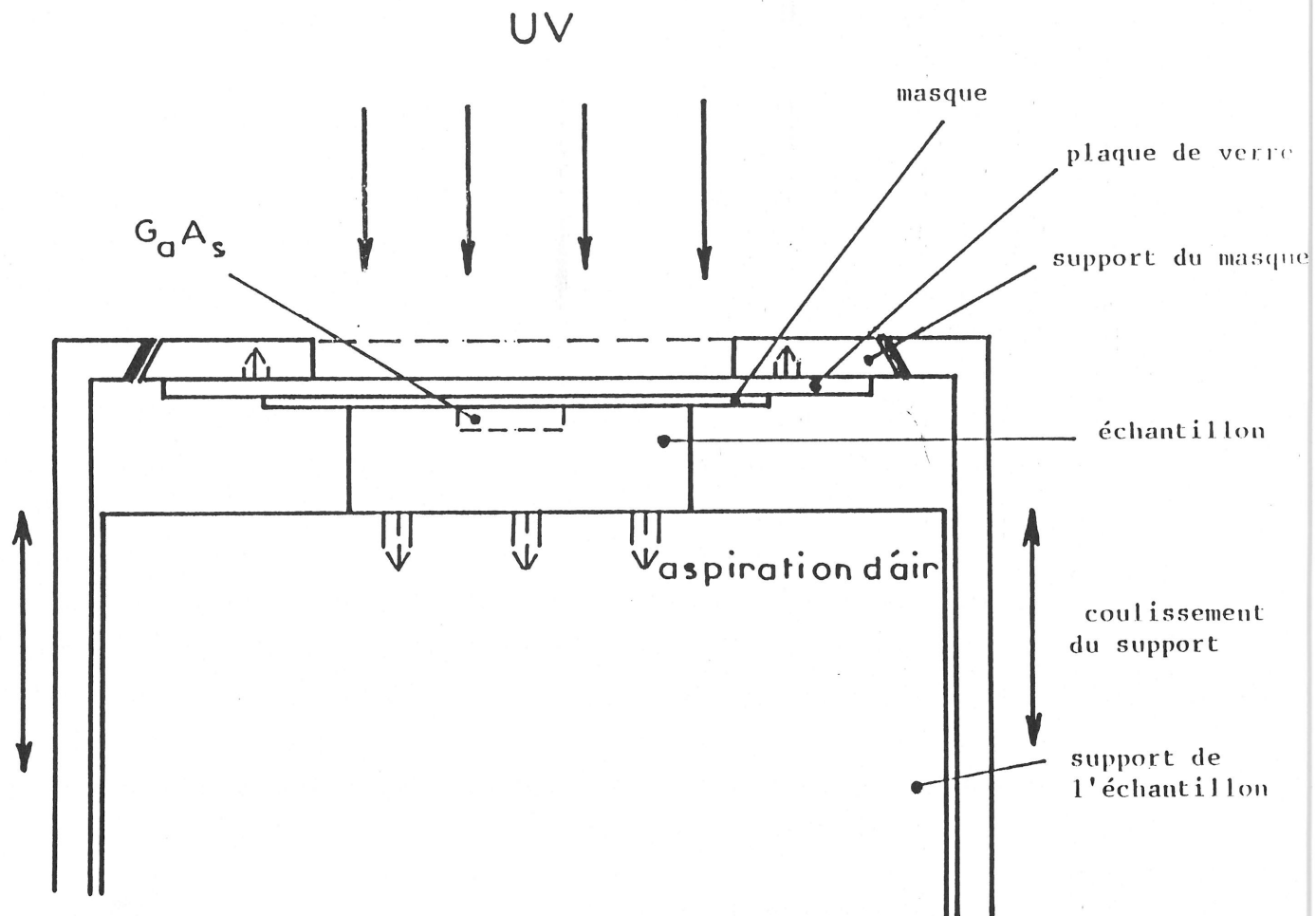


Figure 33 : Schéma du support de l'échantillon et du masque dans le système d'exposition aux U.V.

J'ai préféré utiliser un masque de polymère plutôt qu'un masque de verre, parce que son contact avec le substrat est mieux assuré. L'exposition optimale aux U.V. est fonction de l'épaisseur de résine, des caractéristiques de l'image à reproduire et des conditions opératoires de l'équipement utilisé (puissance de la lampe à mercure). Ainsi, le temps d'exposition est de :

- 0,7 s pour le masque correspondant à la série de microélectrodes de la photo 9 .
- 2,9 s pour le masque correspondant à la série de microélectrodes de la photo 10 .

Le développement des échantillons insolés est fait dans une solution de "Micro Resist developer" pendant une minute et en agitant pour éviter le redépôt des morceaux de résine des zones révélées sur le substrat. Ils sont ensuite rincés quelques secondes dans du "Micro Resist Rinse". Le séchage est fait par de brefs et légers jets d'air sec.

Afin de solidifier et d'augmenter l'adhérence de la résine sur le GaAs, les pastilles sont alors étuvées 20 minutes à 130°C. Une étape de dégraissage, due à l'utilisation de produits photographiques, est nécessaire. Il suffit alors d'un rinçage à l'eau permutée, puis à l'éthanol, suivi d'un passage de quelques minutes dans un bain à ultra-sons. Ensuite, les échantillons sont de nouveau rincés à l'éthanol, puis séchés à l'air chaud. Un dernier nettoyage consiste à les plonger dans un récipient d'eau permutée, puis d'eau bidistillée. Ils sont alors prêts pour recevoir le dépôt d'or sur les surfaces de GaAs non recouvertes de résine ("fenêtre").

c. Dorure des microélectrodes

c.1. Présentation générale de la méthode de dépôt autocatalytique

Le dépôt d'or est fait selon la technique du dépôt autocatalytique, couramment appelée "électroless", qui consiste à déposer par voie

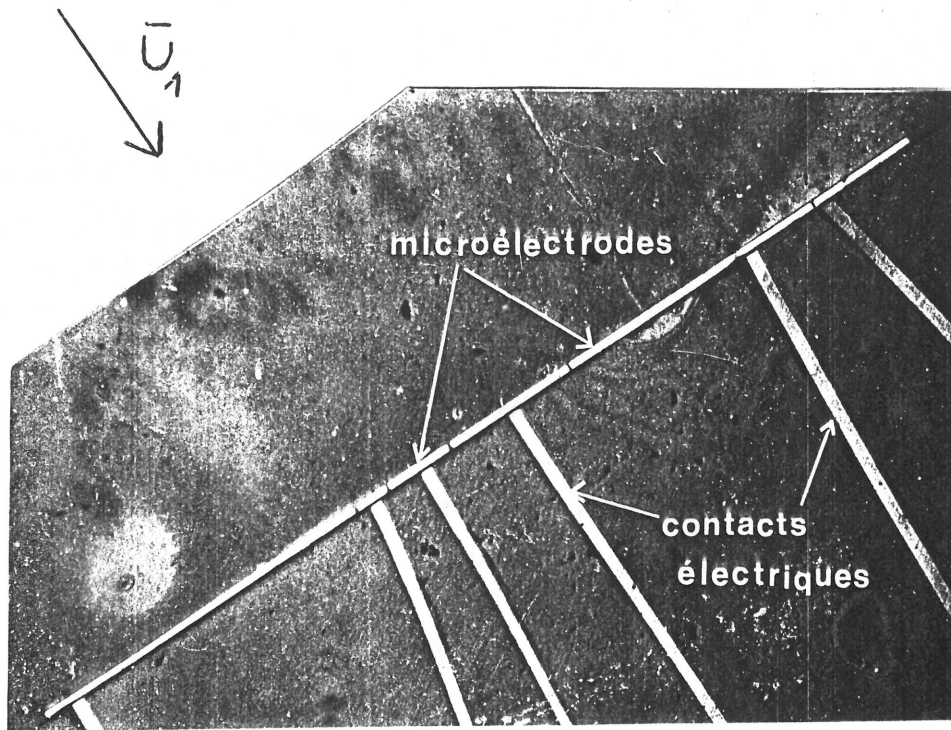


Photo 9 : Ensemble des microélectrodes de différentes longueurs L mesurant α_1 .

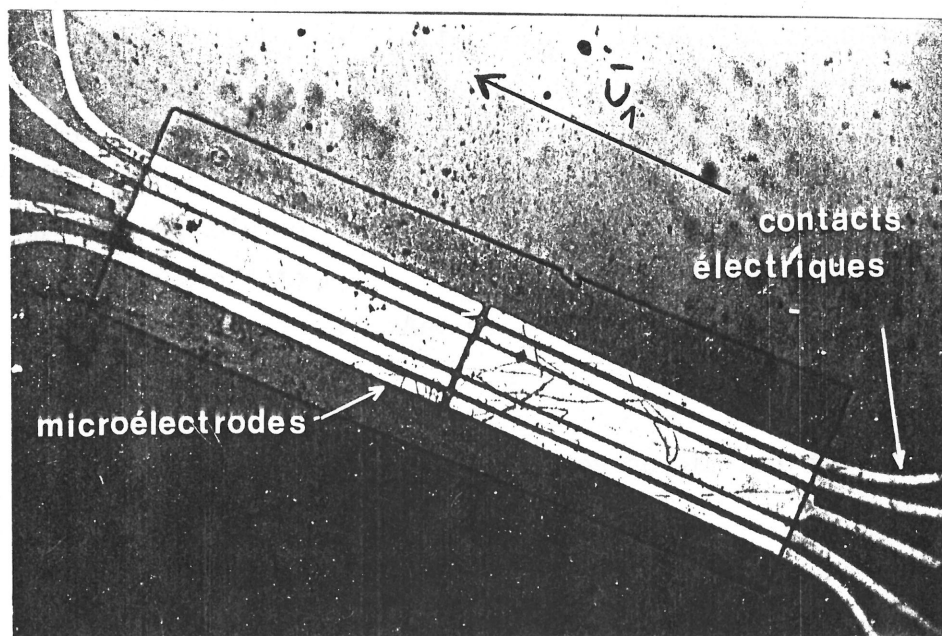
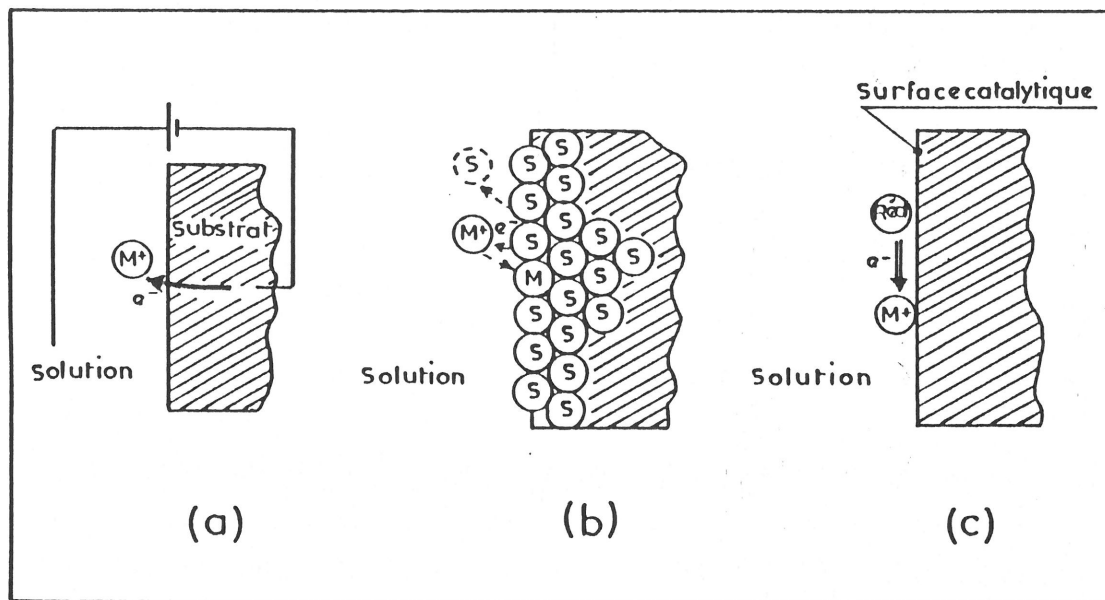
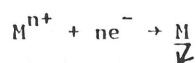


Photo 10 : Configuration des microélectrodes pour l'étude des effets du bord d'attaque et de la convection \tilde{u}_2 sur le courant de diffusion.

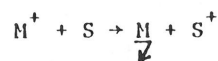
chimique un métal sur une surface dite catalytique [60]. Son principe peut être schématisé simplement par comparaison avec les autres techniques classiques de dépôt chimique, indiquées sur la figure 34.



a) dépôt galvanique



b) dépôt par déplacement



c) dépôt autocatalytique

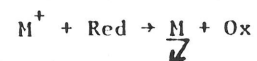
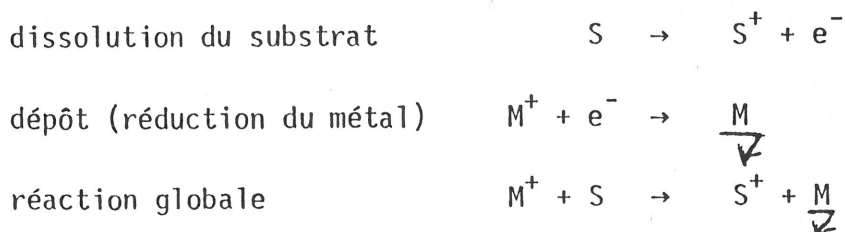


Figure 34 : Principe schématique des différentes techniques de dépôt chimique.

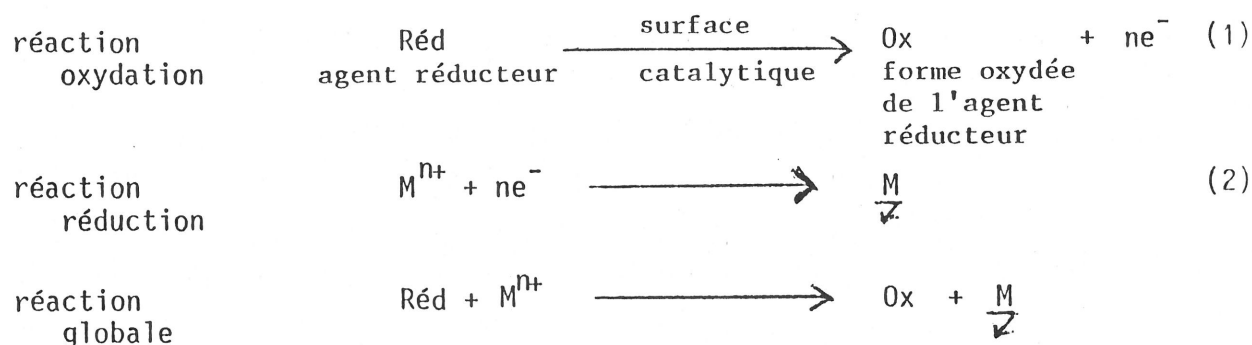
La technique de dépôt galvanique (schéma a de la figure 34) implique la réduction des ions métalliques présents en solution par les électrons provenant d'une source de courant extérieur. Cette technique, largement utilisée pour l'épaississement des contacts dans l'industrie électronique et la réalisation des circuits imprimés, permet de déposer un grand nombre de métaux et alliages, mais nécessite la prise d'un contact électrique sur le substrat. Elle ne permet donc pas la métallisation des échantillons isolants ou faiblement conducteurs.

La méthode de dépôt par déplacement consiste en la réaction chimique de dissolution et de remplacement des atomes de surface du substrat par une espèce métallique plus noble, présente en solution sous forme ionique. Le schéma b de la figure 34 représente ce type de dépôt. La réaction globale peut se décomposer en deux demi-réactions d'oxydo-réduction :



La réaction s'arrête dès que le substrat est recouvert. Dans la mesure où elle est thermodynamiquement et cinétiquement possible, cette technique ne permet donc généralement pas d'obtenir des dépôts métalliques d'épaisseur supérieure à quelques centaines d'Angströms. L'adhésion du film est, en outre, fortement dépendante de l'interaction "métal déposé/substrat" et de la composition de la solution.

Le principe de la technique de dépôt autocatalytique, schéma c de la figure 34, consiste à déposer un métal à partir d'un bain contenant l'un de ses sels dissous ainsi qu'un agent réducteur. Au contact d'une surface catalytique, l'agent réducteur s'oxyde au profit de l'ion métallique selon les réactions :



Une surface est dite catalytique lorsqu'elle offre des conditions cinétiques favorables pour l'oxydation de l'agent réducteur. Le métal se déposant étant lui-même catalytique pour la réaction (1), il est en principe possible d'obtenir des épaisseurs de dépôt non limitées, déterminées par le temps de réaction, avec une vitesse parfaitement contrôlée par le choix de la température et la composition du bain .

Tout bain de dépôt autocatalytique comprend au moins quatre constituants :

sel métallique	(ex : $\text{KAu}(\text{CN})_2$)
agent réducteur	(ex : KBH_4)
agent complexant	(ex : KCN)
agent fixant le pH	(ex : KOH)

Le rôle de l'agent complexant est d'éviter la décomposition du bain par réduction et dépôt spontané du métal dans la masse de la solution.

Cette technique présente par rapport aux autres techniques classiques de dépôt (évaporation sous vide, galvanique, ...) un ou plusieurs des avantages suivants :

- obtention de dépôts denses, uniformes,
- possibilité de métalliser tous les types de substrats (conducteur, semiconducteur, isolant) avec généralement un bon accrochage,
- vitesse de dépôt contrôlée et modulable (quelques centaines d'Angströms/heure à quelques $\mu\text{m/h}$),
- dispositif expérimental simple (absence de connexions électriques, ...),
- faible coût.

L'inconvénient majeur de cette technique est le nombre restreint de métaux susceptibles d'être déposés, ainsi que la pureté des dépôts obtenus fortement dépendante de la nature et de la composition du bain. Les dépôts d'or montrent une excellente pureté [61].

c.2. Activation de la surface

La surface de l'arséniure de gallium n'étant pas directement catalytique pour le dépôt électroless, il est nécessaire de l'activer au préalable. Cette étape est effectuée par un dépôt chimique par déplacement de palladium, grâce à une solution préconisée par Y. Okinaka dont la composition et la préparation sont décrites dans l'annexe 1. Son rôle est double :

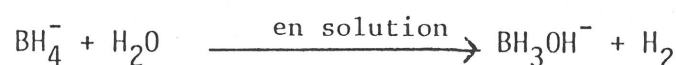
- Elle permet le dépôt de palladium sur substrat de GaAs à partir des ions Pd^{2+} contenus dans la solution ,
- son caractère fortement acide permet un décapage in-situ de la surface du semiconducteur, par dissolution de l'oxyde natif et l'élimination des résidus de résine dans les fenêtres.

Le dépôt de palladium est effectué à température ambiante, dans un bécher en téflon renfermant un volume de 200 ml de solution. Le bon déroulement de cette étape conditionnant fortement la qualité des métallisations ultérieures, il est impératif de s'entourer de toutes les précautions de propreté possibles de manière à éviter les contaminations éventuelles (organique, ...). A cet égard, la préparation initiale de la surface est également primordiale.

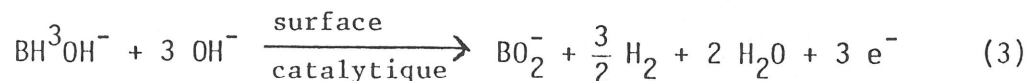
Pour l'obtention d'une couche homogène et parfaitement plane, la durée d'activation doit être supérieure à 10 minutes. Au-delà de 30 minutes, la croissance de la couche de palladium atteint un point stable et correspond à une épaisseur de 250 Å [60]. Compte tenu de ces considérations, j'ai effectué un dépôt de palladium pendant 30 minutes. Un rinçage abondant à l'eau permutée, puis bidistillée, terminé par un séchage à l'air ambiant conclut cette étape.

c.3. Dépôts autocatalytiques d'or

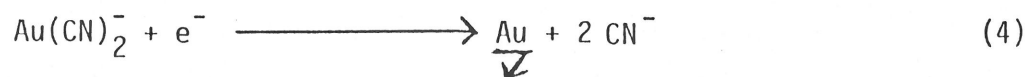
Une étude très détaillée de la réaction de dépôt d'or a été effectuée par Y. Okinaka [62]. Notre étude a été effectuée à l'aide des bains dont la composition est donnée dans l'annexe 1 et que j'ai utilisés pour effectuer les dorures des fenêtres. Y. Okinaka a montré que l'espèce active pour la réduction de l'or n'est pas directement l'ion BH_4^- mais la forme hydrolysée de cet ion : BH_3OH^- . Les demi-réactions d'oxydo-réduction (3) et (4) sont alors :



oxydation :



réduction :



et la réaction globale :



La cinétique du dépôt dépend de nombreux paramètres :

- la concentration des réactifs,
- la température : la réaction ne démarre que vers 50°C et une variation de 10°C provoque une modification d'un facteur 2 de la vitesse de dépôt. J'ai utilisé en pratique une température de 70°C. Au-delà de 85°C, le bain se décompose par précipitation spontanée de l'or.
- la vitesse d'agitation,
- la nature de la surface : la vitesse de croissance du dépôt d'or (autocatalytique) sur un substrat "Pd/GaAs" est beaucoup plus lente jusqu'à une certaine épaisseur d'or déposée (quelques μm) que lorsqu'on dépose de l'or sur un substrat d'or.

Pour les dépôts électroless, Y. Okinaka [63] ainsi que D. Lamouche [60] ont fixé leurs substrats sur un support "carousel" en téflon immergé dans le bain de dépôt thermorégulé. Afin d'obtenir des dépôts homogènes, le support est animé d'un mouvement rotatif avec changement de sens de rotation toutes les dix secondes. Ce dispositif expérimental étant assez complexe et nécessitant l'utilisation d'un grand volume de solution, par ailleurs coûteux, je me suis limité à immerger les échantillons activés au palladium dans un bécher de polypropylène, contenant 50 ml de solution, chauffé au bain-marie, et dont la température est régulièrement contrôlée à l'aide d'un thermomètre à mercure. Le temps de dépôt est de l'ordre de 10 minutes, donnant ainsi des épaisseurs d'or voisines de 1000 Å. Les précautions soulignées pour l'étape d'activation sont également de rigueur ici : la présence incontrôlée d'une pollution organique peut, en effet, provoquer des dépôts non adhérents et pulvérulents [63]. La formulation et le mode de réalisation du bain pour des dépôts minces d'or sont indiqués dans l'annexe 1. Pour schématiser, on peut utiliser le bain A pour des dépôts épais (supérieurs à 1 µm) et rapides, et le bain B pour des dépôts plus fins et uniformes. A la fin de la dorure, les échantillons sont soigneusement rincés à l'eau permutée.

Bien qu'étant très artisanal, ce dispositif expérimental servant à réaliser des dépôts d'or a donné d'excellents résultats. La planche 1 représente l'aspect morphologique d'un dépôt d'or autocatalytique sur substrat de GaAs activé 30 minutes (250 Å de palladium). Nous constatons une parfaite homogénéité de la couche qui présente une bonne uniformité de l'épaisseur (photo 11) et une faible rugosité (photo 12). Sa pureté chimique se révèle excellente comme le montre le spectre de la figure 35, obtenu par spectroscopie électronique à balayage.

Le test d'accrochage réalisé par collage et arrachage d'une bande adhésive révèle une très bonne adhésion des films d'or sur l'arséniure de gallium, sans nécessiter une étape de recuit.

PLANCHE 1

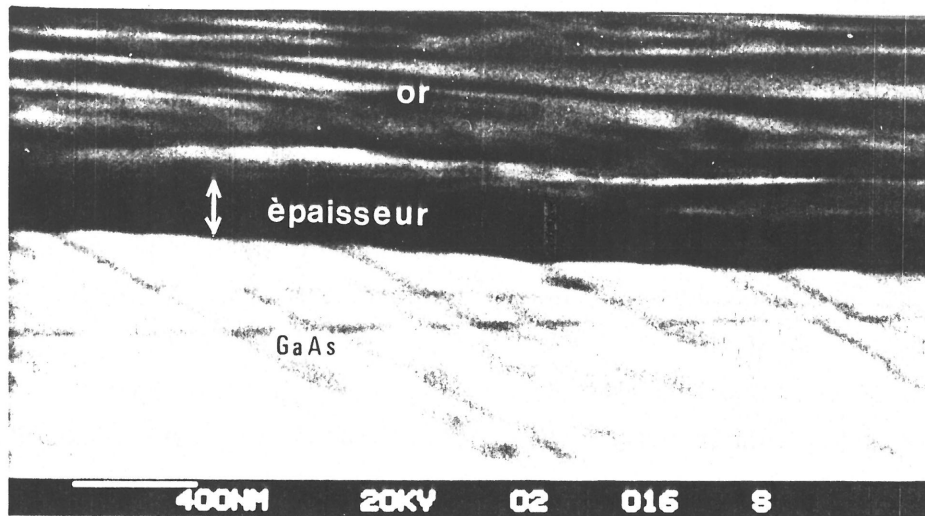


Photo 11 : Vue au microscope électronique à balayage d'une marche du dépôt d'or ($\sim 1300 \text{ \AA}$) sur GaAs activé au palladium.

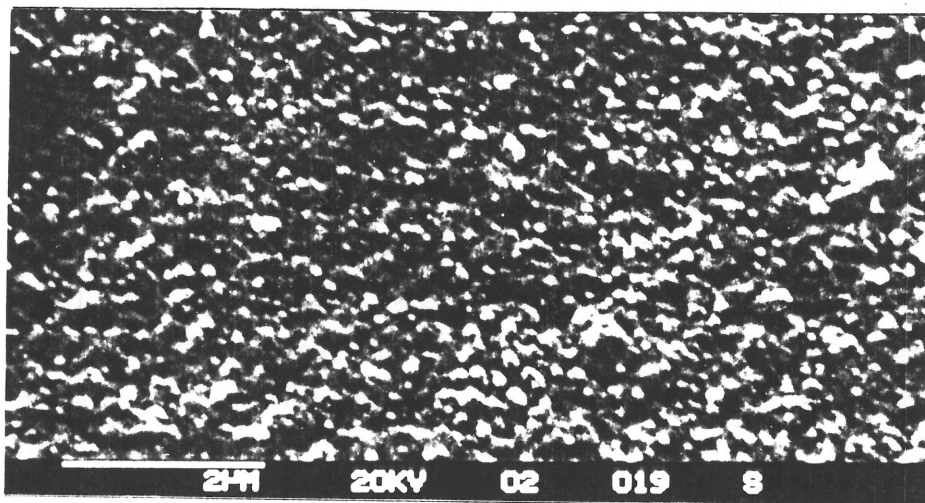


Photo 12 : Vue au microscope électronique à balayage du dessus du dépôt d'or.

0,22 keV

10,38 keV

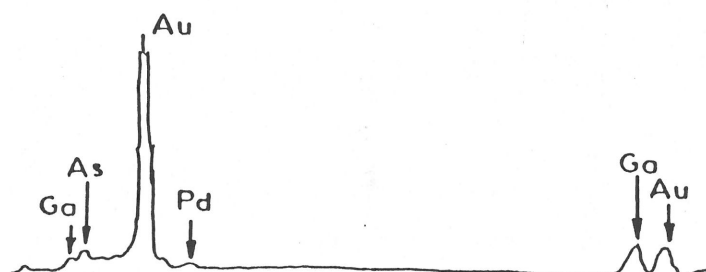


Photo 35 : Spectre obtenu au microscope électronique à balayage du dépôt d'or.

d. Montage des microélectrodes sur le couvercle

L'isolation des contacts électriques des microsondes a été assurée en réemployant la technique du masquage photographique décrite dans le paragraphe 3.2.2.b. Les sorties de courant sont alors isolées du liquide électrolytique par une couche de résine photosensible 747 d'épaisseur $1,5\text{ }\mu\text{m}$ et seules sont actives les zones correspondantes aux capteurs. Cette laque est un excellent choix, car elle présente une très bonne tenue dans le temps. Son principal inconvénient est sa fragilité aux chocs mécaniques, et les échantillons doivent donc être placés dans un lieu protégé en dehors des périodes d'utilisation. Les photos 9 et 10 représentent les microélectrodes à ce stade de réalisation. Un rinçage à l'éthanol et à l'eau permutée termine cette étape.

Les sorties de courant sont ensuite prolongées vers l'aval des sondes avec de la peinture d'argent jusqu'à la face arrière des pastilles de résine phénolique où elles sont reliées aux différentes broches d'un connecteur collé sur cette même face. Les résistances à la lumière du jour entre deux sondes voisines sont, en général, supérieures à $5\text{ M}\Omega$. Ces résistances augmentent avec la baisse de luminosité, ceci étant dû au fait que le GaAs est un matériau photosensible. Ces valeurs sont suffisamment élevées pour considérer les sondes comme indépendantes les unes des autres.

Les connections en argent sont isolées par coulage d'une fine couche de résine photosensible 747. Les échantillons sont ensuite placés dans l'étuve à 80°C pendant 10 minutes, puis un quart d'heure à 130°C pour solidifier la laque. Ils peuvent alors être collés (super-glue, araldite rapide) dans l'espace prévu du couvercle démontable du canal rectangulaire, comme le montre la figure 36. La mise au niveau avec le couvercle a été assurée en plaçant sous la pastille des cales en matière plastique.

Des fils électriques sont soudés à chaque broche et tous ramenés vers les contacts d'un connecteur général fixé sur le couvercle. Avant leur

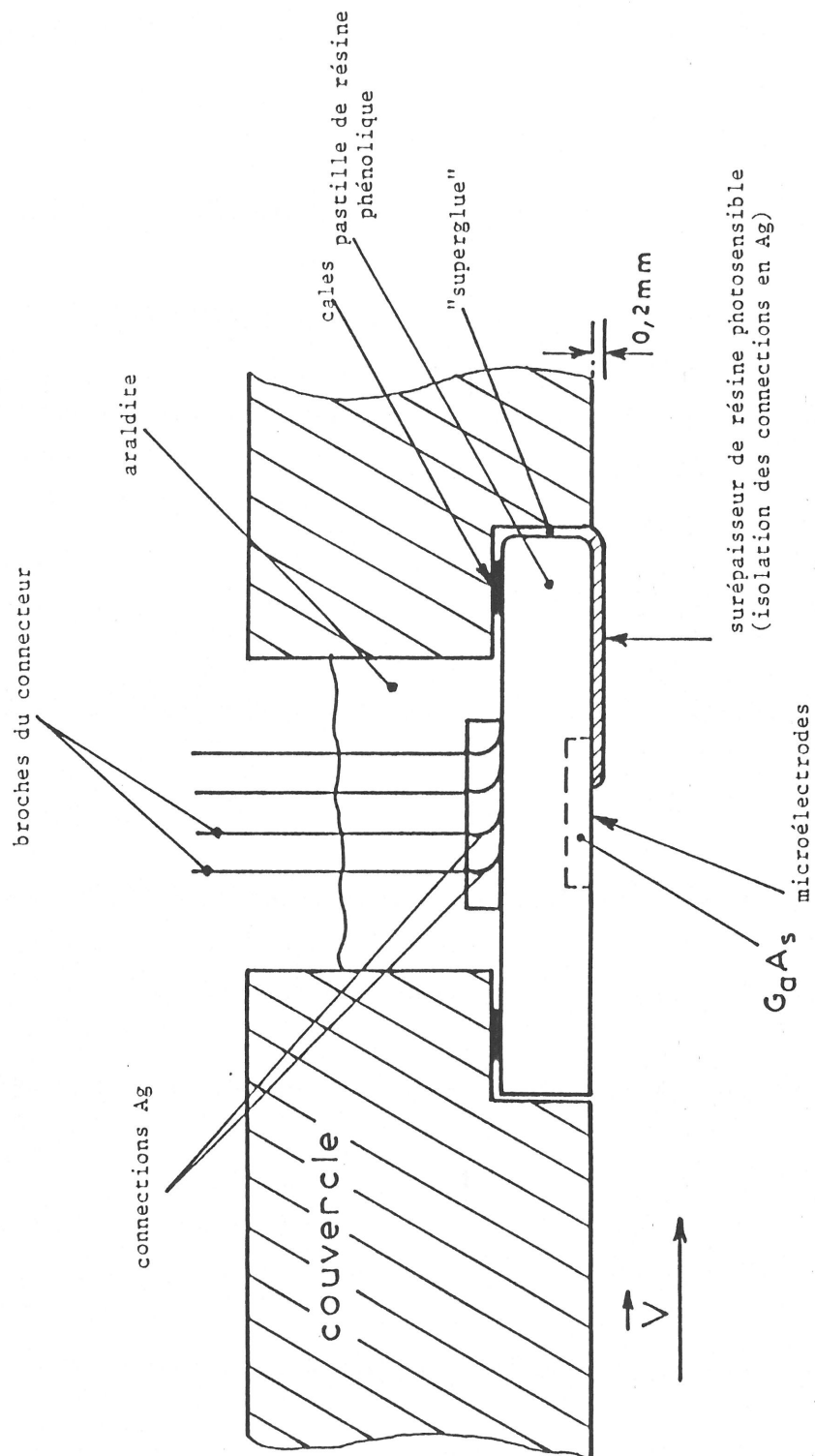


Figure 36 : Principe du montage des microélectrodes dans le couvercle.

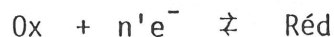
utilisation dans la solution électrolytique, les sondes ont été délicatement nettoyées avec un papier fin genre "Kim Wipes", largement imbibé d'eau permutée.

3.3. CHAÎNE DE MESURE : ACQUISITION ET TRAITEMENT DU SIGNAL

L'étude des fluctuations du courant électrique sur les micro-électrodes plongées dans une solution électrolytique est effectuée en deux étapes : la première consiste à enregistrer les signaux à l'aide d'un magnétophone, la seconde à les analyser à partir d'un Analyseur de Fourier.

a. Acquisition du signal

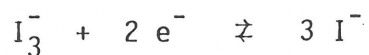
Le flux de matière J est mesuré à partir d'une réaction redox :



se produisant sur une électrode de mesure affleurant le plan de la paroi du canal d'écoulement. La tension appliquée à l'électrode de travail est contrôlée à une valeur telle que le courant la traversant atteint le courant limite de diffusion. La contre-électrode est reliée à la masse, constituée par une partie métallique du circuit aval d'écoulement. Les notions d'électrochimie ont été détaillées dans le paragraphe 2.3.

Deux types de réaction électrochimique ont été envisagés selon les capteurs utilisés.

La première est la réduction de l'ion tri-iodure :



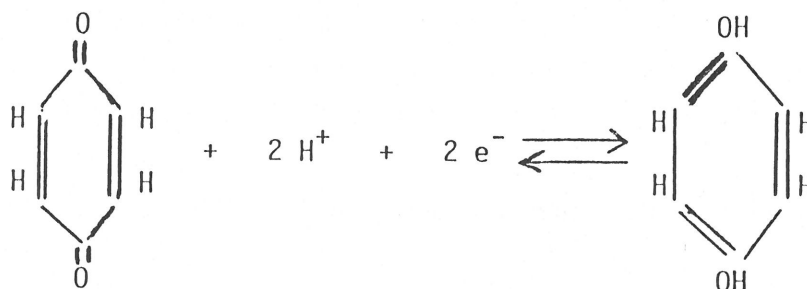
Dans les conditions de dilution choisie, la réaction précédente est très rapide. L'électrolyte est une solution aqueuse composée d'un support d'iodure de potassium KI ($10^{-1}M$) et d'iode I_2 ($10^{-3}M$).

Une réaction chimique secondaire a lieu dans l'électrolyte entre les molécules d'iode et les ions iodure :



Ce couple redox (I_3^- , I^-) a été utilisé, dans un premier temps, pour les mesures de courant sur les microélectrodes en platine. Il n'a pas pu être utilisé pour les microélectrodes d'or. L'iode a l'inconvénient de corroder rapidement le bord des couches minces. Le dépôt d'or se gonfle alors et finit par se détacher du substrat. C'est pourquoi j'ai dû utiliser un autre électrolyte et choisi une solution de benzoquinone $C_6H_4O_2$ ($10^{-2}M$) dans un support d'acide sulfurique H_2SO_4 ($10^{-1}M$). Dans cette solution, il est tout de même nécessaire de laisser les sondes d'or polarisées en permanence au potentiel du courant limite de diffusion, sinon elles finissent par se corroder et se détruisent.

La réaction de réduction de la benzoquinone $C_6H_4O_2$ en hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$ s'écrit de la façon suivante :



La cinétique de cette réaction est légèrement moins rapide que celle de la réduction de l'ion tri-iodure.

La concentration C de l'espèce oxydée en solution a été déterminée précisément par la méthode du disque tournant de Levich [35] .

Le courant électrique à la cathode est déterminé à partir de la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance de précision, $R = 10 \text{ k}\Omega$, montée avec un amplificateur opérationnel. Ce montage s'utilise en "convertisseur courant-tension" et a été proposé par Mitchell et Hanratty [45] . Il permet de transformer les fluctuations de courant en fluctuations de tension . Le schéma de la figure 37 illustre ce montage. Ce système de mesure a été utilisé de préférence au montage potentiostatique, car dans ce dernier, s'agissant des composantes fluctuantes des courants, le niveau de bruit parasite engendré par l'ensemble de la régulation est supérieur au signal mesuré, particulièrement le bruit dû aux 50 Hz du secteur. Le bruit apporté par le montage "convertisseur courant-tension" est essentiellement du bruit haute fréquence (fréquences supérieures à 500 Hz dans notre domaine de débit d'écoulement).

Chaque sortie de "convertisseur" est envoyée dans un amplificateur à entrées différentielles permettant d'annuler la tension continue de polarisation de la cathode et de ne garder que les valeurs fluctuantes des tensions. Le gain G maximal des amplificateurs est 10^3 .

Ces tensions amplifiées sont envoyées dans un système PCM (TMD 8K13E) à 8 voies, convertissant les signaux analogiques en signaux numériques et vice-versa. Les signaux numérisés sont multiplexés et enregistrés sur une piste d'un enregistreur magnétique (SE 7000 M) à 14 pistes. Du fait de sa grande dynamique (72 dB), le PCM permet de travailler avec une résolution satisfaisante (12 bits), même avec des signaux d'amplitude réduite. Avec seulement un signal à 10 % de la pleine échelle ($\pm 5 \text{ V}$), on obtient toujours une précision du système de 0,25 %. Sur chaque voie du PCM sont enfichés des filtres passe-bas dont la fréquence de coupure est 1,2 KHz.

Cette chaîne d'acquisition des signaux est représentée sur la figure 38 .

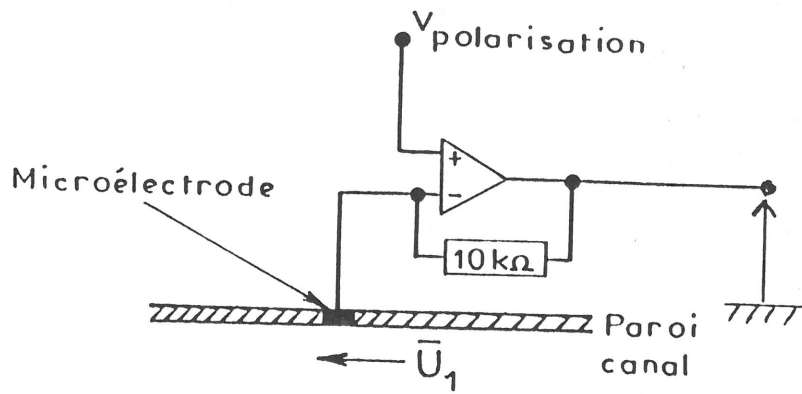


Figure 37 : Principe du montage "convertisseur courant-tension".

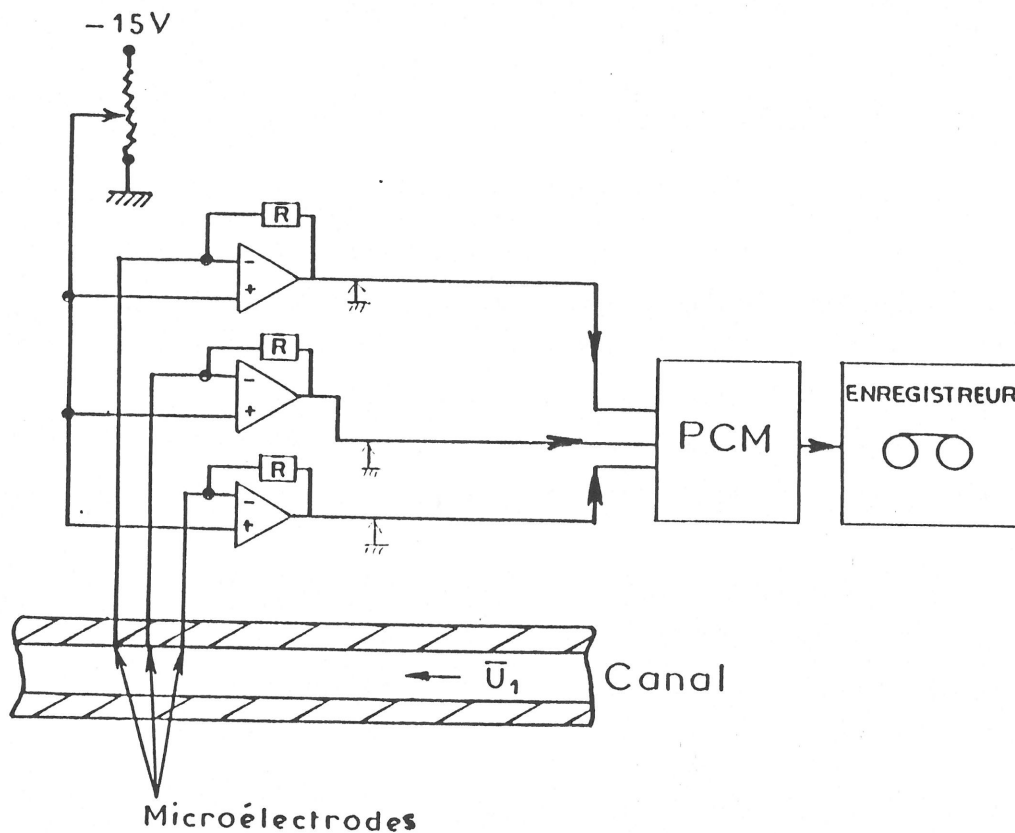


Figure 38 : Schéma de la chaîne d'acquisition des courants fluctuants de diffusion mesurés sur les microélectrodes.

b. Traitement du signal

Les signaux enregistrés sur la bande magnétique sous forme numérique sont reconvertis en analogique par passage dans le PCM, puis filtrés avant d'être transmis à l'analyseur de spectre à transformée de Fourier rapide (F.F.T. : Fast Fourier Transform). L'analyseur est un Hewlett Packard 5451 C, qui permet de calculer l'interspectre de deux signaux issus de deux voies de mesure, ainsi que l'autospectre de chaque signal. Quatre voies d'acquisition sont disponibles sur l'analyseur. La figure 39 schématise la chaîne de traitement des signaux.

Les fluctuations $\tilde{i}(t)$ du courant limite de diffusion ont été converties en tension (résistance du "convertisseur courant-tension" : $R = 10 \text{ k}\Omega$) et amplifiées avec un gain G (voir paragraphe précédent). La d.s.p. $W_{\tilde{i}}(f)$ des fluctuations de courant est alors liée à la d.s.p. $W_{\tilde{u}}(f)$ du signal mesuré $\tilde{u}(t) = R \tilde{i}(t)$ par :

$$W_{\tilde{i}}(f) = \frac{W_{\tilde{u}}(f)}{R^2 G^2} \quad (71)$$

Les signaux sont échantillonnés par le convertisseur analogique-numérique de l'analyseur de Fourier à une fréquence $f_e = 1/\Delta t$ (0,2 MHz à 100 KHz). Les échantillons sont placés dans des blocs mémoires de taille M (64 à 4096), la durée d'acquisition d'un bloc est donc : $T = M\Delta t$. La conversion s'effectuant en mots de 12 bits (dont 1 pour le signe), la dynamique d'entrée du convertisseur a pour valeur : $20 \log 2^{11} = 66 \text{ dB}$.

Après divers tests et détermination de paramètres de mesure, un programme implanté dans l'analyseur, dont l'organigramme est donné sur la figure 40 [65], calcule la quantité suivante :

$$I'(m\Delta f) = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{i}(n\Delta t) e^{-2\pi j m \Delta f n \Delta t} \quad (72)$$

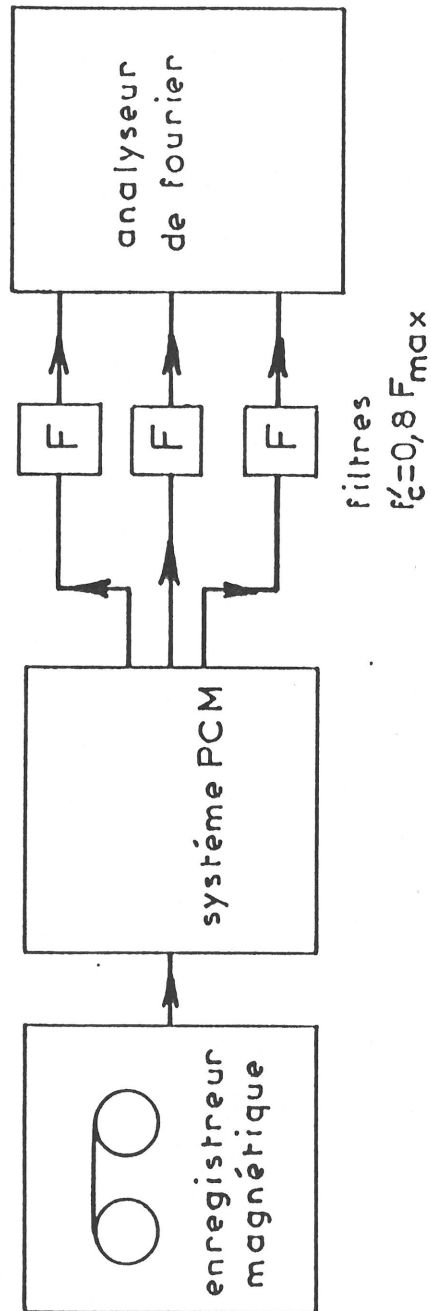


Figure 39 : Schéma de la chaîne de traitement des courants fluctuants de diffusion.

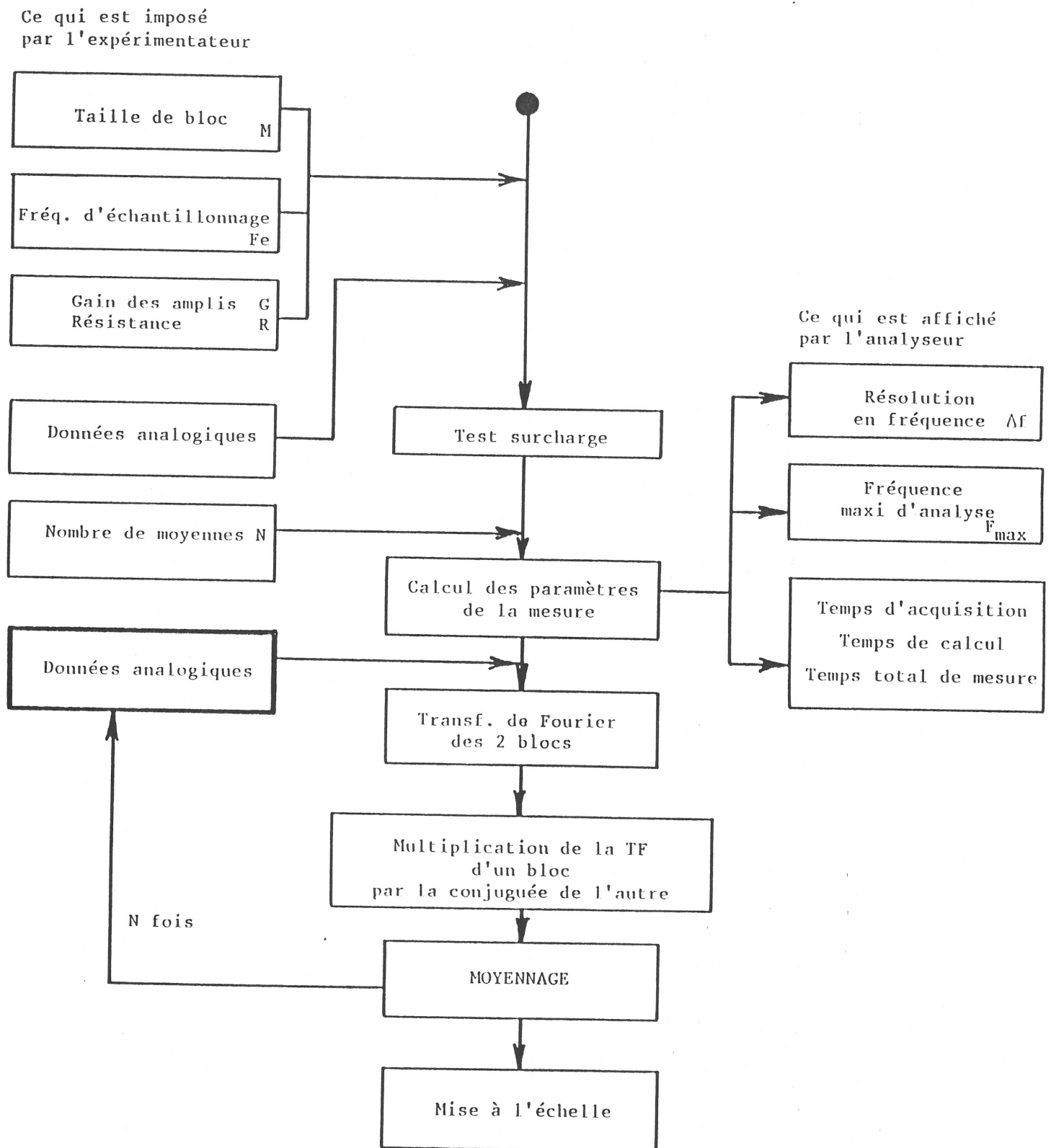


Figure 40 : Organigramme du programme de calcul des d.s.p. croisées (interspectre).

dérivée de la transformée de Fourier discrète $I(m\Delta f)$ du signal analysé :

$$I(m\Delta f) = \Delta t \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{i}(n\Delta t) e^{-2\pi j m \Delta f n \Delta t}$$

Δf et Δt sont les résolutions en fréquence et en temps.

Le théorème de Shannon [46] , traduisant le fait que la détermination complète d'une sinusoïde ne nécessite que la connaissance de deux points dans une période, montre que les fréquences $f = m\Delta f$ analysées seront majorées par la fréquence maximum F_{\max} , pour laquelle correspond la période $1/F_{\max}$ minimale où l'on dispose de deux points de mesure (soit $2\Delta t$) :

$$f \leq F_{\max} = \frac{1}{2\Delta t} = \frac{f_e}{2}$$

La connaissance de M points dans le domaine temporel permet de calculer $\frac{M}{2}$ points dans le domaine fréquence, puisque la détermination d'un point $I'(m\Delta f)$ nécessite le calcul de sa partie réelle et de sa partie imaginaire. La résolution en fréquence Δf se calcule alors :

$$\Delta f = \frac{F_{\max}}{M/2} = \frac{f_e}{M} = \frac{1}{M\Delta t} = \frac{1}{T}$$

En remarquant que $\Delta f \Delta t = \frac{1}{M}$, la relation (72) devient :

$$I'(m\Delta f) = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{i}(n\Delta t) e^{-2\pi j n m / M}$$

La multiplication de la "transformée de Fourier" $I'(m\Delta f)$ par sa

conjuguée $I'^*(m\Delta f)$ donne un spectre élémentaire : $I'(m\Delta f) \cdot I'^*(m\Delta f)$. Cette séquence d'opérations est effectuée N fois par l'analyseur et les spectres élémentaires sont moyennés afin de donner, après mise à l'échelle (multiplication par T), une estimation $\hat{W}_{\tilde{i}}(m\Delta f)$ de la densité spectrale de puissance numérique $W_{\tilde{i}}(m\Delta f)$ définie comme la valeur moyenne d'un spectre élémentaire :

$$\begin{aligned}\hat{W}_{\tilde{i}}(m\Delta f) &= \langle T I'(m\Delta f) \cdot I'^*(m\Delta f) \rangle = T \left\langle \left| \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} \tilde{i}(n\Delta t) e^{-2\pi j n m / M} \right|^2 \right\rangle \\ \hat{W}_{\tilde{i}}(m\Delta f) &= \frac{T}{N} \sum_{i=1}^N I'_i(m\Delta f) \cdot I'^*_{i}(m\Delta f) \quad (73)\end{aligned}$$

De même, l'estimation $\hat{W}_{\tilde{i}_1 \tilde{i}_2}(f)$ de la d.s.p. croisée de deux signaux \tilde{i}_1 et \tilde{i}_2 est :

$$\hat{W}_{\tilde{i}_1 \tilde{i}_2}(f) = \frac{T}{N} \sum_{i=1}^N I'_{1,i}(m\Delta f) \cdot I'^*_{2,i}(m\Delta f) \quad (74)$$

avec

$$\hat{W}_{\tilde{i}_1 \tilde{i}_2}(m\Delta f) = \frac{W_{\tilde{u}_1 \tilde{u}_2}(m\Delta f)}{R^2 G^2} \quad (75)$$

Les filtres passe-bas précédant l'analyseur sont destinés à limiter le signal utile à la bande de fréquences effectivement analysées, définie par le théorème de Shannon ($f \leq F_{\max}$), et ainsi à éliminer le phénomène de repliement du spectre ; l'atténuation des filtres au-delà de leur fréquence de coupure f'_c étant élevée (48 dB/octave). Nous prendrons f'_c proche de F_{\max} : $f'_c = 0,8 F_{\max}$.

La durée de la mesure d'une d.s.p. moyennée N fois, et comprenant $M/2$ fréquences dans la gamme $(0, F_{\max})$ avec la résolution $\Delta f = 1/T$ se limite principalement à la durée d'acquisition des signaux par l'analyseur égale à :

$$t_a = NT = \frac{NM}{2F_{\max}}$$

les calculs de transformée de Fourier et de moyennage étant très rapides sur cet analyseur de spectre.

L'erreur d'estimation sur les d.s.p., due au temps fini NT de la mesure, est principalement liée au nombre de moyennes N effectué :

$$\xi = \frac{\hat{\Delta W}_i}{\hat{W}_i} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Les temps d'enregistrement des signaux sur la bande magnétique varient de 30 à 40 s (compte tenu de la contenance des citernes, du débit d'écoulement, des réglages d'appareils). Du fait de la nécessité de réglages sur l'analyseur de traitement des données enregistrées, seule une partie du signal enregistré peut être exploitée.

Le tableau ci-dessous donne les temps d'acquisition pour $M = 512$ (4 voies de mesure sur l'analyseur) et $N = 20$ ($\xi = 22\%$).

<div>=====</div> <div>: Gamme de</div> <div>: fréquence</div> <div>: -----</div>	<div>: $F_{\max} = 500 \text{ Hz}$</div> <div>: $\Delta_f = 1,95 \text{ Hz}$</div> <div>: -----</div>	<div>: $F_{\max} = 1 \text{ KHz}$</div> <div>: $\Delta_f = 3,9 \text{ Hz}$</div> <div>: -----</div>
<div>: Temps</div> <div>: d'acquisition</div> <div>: -----</div>	<div>: $t_a = 10,2 \text{ s}$</div> <div>: -----</div>	<div>: $t_a = 5,1 \text{ s}$</div> <div>: -----</div>

La figure 41 représente les d.s.p. d'un bruit blanc d'amplitude crête-crête 5 V et filtré par un filtre passe-bas de fréquence de coupure 100 Hz. La d.s.p. A de cette figure a été obtenue à partir de l'enregis-

trement du signal analogique directement en FM sur une piste de la bande magnétique. La d.s.p. B a été mesurée à partir de l'enregistrement numérique du signal sur la bande (utilisation du PCM). La comparaison des deux densités spectrales de puissance montre clairement l'avantage du module PCM. L'enregistrement en FM supporte une dynamique du signal de 4 décades, alors que l'enregistrement en numérique par le PCM supporte une dynamique du signal de 6 décades. De plus, avec le PCM, le bruit de fond (d'origine numérique) de l'enregistreur (PCM + bande) se situe vers $10^{-9} \text{ V}^2/\text{Hz}$, alors qu'en enregistrement FM le bruit de fond de la bande se situe dans la gamme $10^{-5} - 10^{-7} \text{ V}^2/\text{Hz}$ (suivant les calibres utilisés sur les cartes d'enregistrement) avec en plus des pics importants pouvant atteindre $10^{-4} \text{ V}^2/\text{Hz}$.

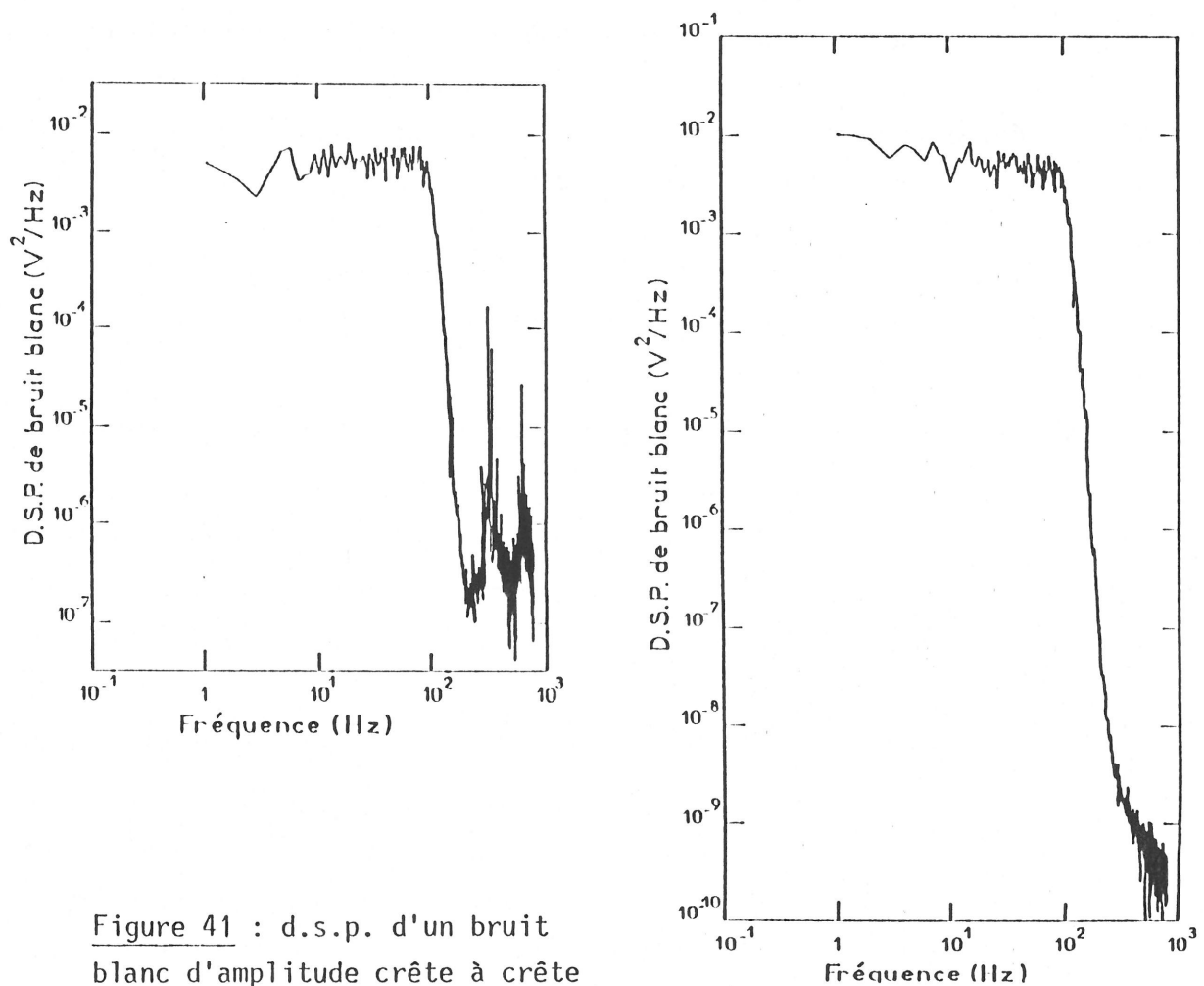


Figure 41 : d.s.p. d'un bruit blanc d'amplitude crête à crête 5 V et filtré à 100 Hz.

A : Enregistrement du signal analogique (FM).

B : Enregistrement du signal numérisé (FM + PCM).

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

La présentation des résultats est scindée en deux parties : une première partie concerne l'analyse des valeurs moyennes du courant mesuré ; la seconde partie, celles des valeurs fluctuantes.

La concentration en espèces actives C_{∞} et le coefficient de diffusion moléculaire D selon la solution électrolytique utilisée (cf. § 3.3.a.) sont :

- $C_{\infty} = 10^{-3}$ M
 $D = 1,25 \cdot 10^{-5}$ cm²/s
 (Sc = 800) pour le couple (I_3^- , I^-) utilisé avec les microélectrodes en platine.
- $C_{\infty} = 7 \cdot 10^{-3}$ M
 $D = 8,85 \cdot 10^{-6}$ cm²/s
 (Sc = 1130) pour le couple ($C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$) utilisé pour les microélectrodes en or (masquage photographique) ou en platine.

4.1. VARIATION DU COURANT DE DIFFUSION MOYEN AVEC L'ECOULEMENT

4.1.1. Microélectrodes sensibles à $\bar{\alpha}_1$ ("sondes x")

Ce type de microélectrodes a été présenté dans le § 2.4.2. (figure 14a). Le courant stationnaire limite de diffusion est donné par la relation (30) que je rappelle :

$$\bar{I} = 0,8075 n' F D^{2/3} C_{\infty} \bar{\alpha}_1^{-1/3} L I^{2/3} \quad (30)$$

avec $n' = 2$.

La figure 42 représente le tracé du courant stationnaire de diffusion \bar{I} en fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement dans le canal rectangulaire. Les mesures ont été effectuées sur des microélectrodes de platine massif (1,7 mm x 0,05 mm). La valeur expérimentale de l'exposant de Re dans l'expression du courant lorsque $Re > 10^4$ est en excellent accord avec la valeur théorique de 7/12 obtenue à partir d'une dépendance de $\bar{\alpha}_1$ en $Re^{7/4}$ qui correspond au régime de Blasius [17], déjà mis en évidence dans le § 3.1.2. par la mesure des pressions statiques. En dessous de $Re = 10^4$ ($Re = Uh/\nu$), c'est-à-dire en dessous de :

$$\frac{\bar{\alpha}_1 l^2}{D} = 5700$$

la condition limite imposée par Ling [43] étant (voir équation 26) :

$$\frac{\bar{\alpha}_1 l^2}{D} = 5000$$

(§ 2.4.2.), il faut considérer le terme de diffusion longitudinale dans l'équation stationnaire (25) :

$$\bar{\alpha}_1 y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \right) \quad (25)$$

Ce terme de diffusion a pour effet d'augmenter le courant en apportant une contribution supplémentaire dans la région du bord d'attaque (cf. Fig. 13, § 2.4.2) en accord avec les résultats expérimentaux de la Fig. 42.

J'ai reporté sur la figure 43 les valeurs du gradient pariétal moyen de vitesse $\bar{\alpha}_1^*$, obtenues à partir des mesures du courant de diffusion et en appliquant la relation (30). La variation est donnée en fonction de Re. Sur cette figure est aussi représentée la variation de $\bar{\alpha}_1^*$, mesurée à partir de la différence de pression statique ΔP entre les extrémités de la cellule électrochimique (cf. § 3.1.2.) pour $h = 1,2$ cm.

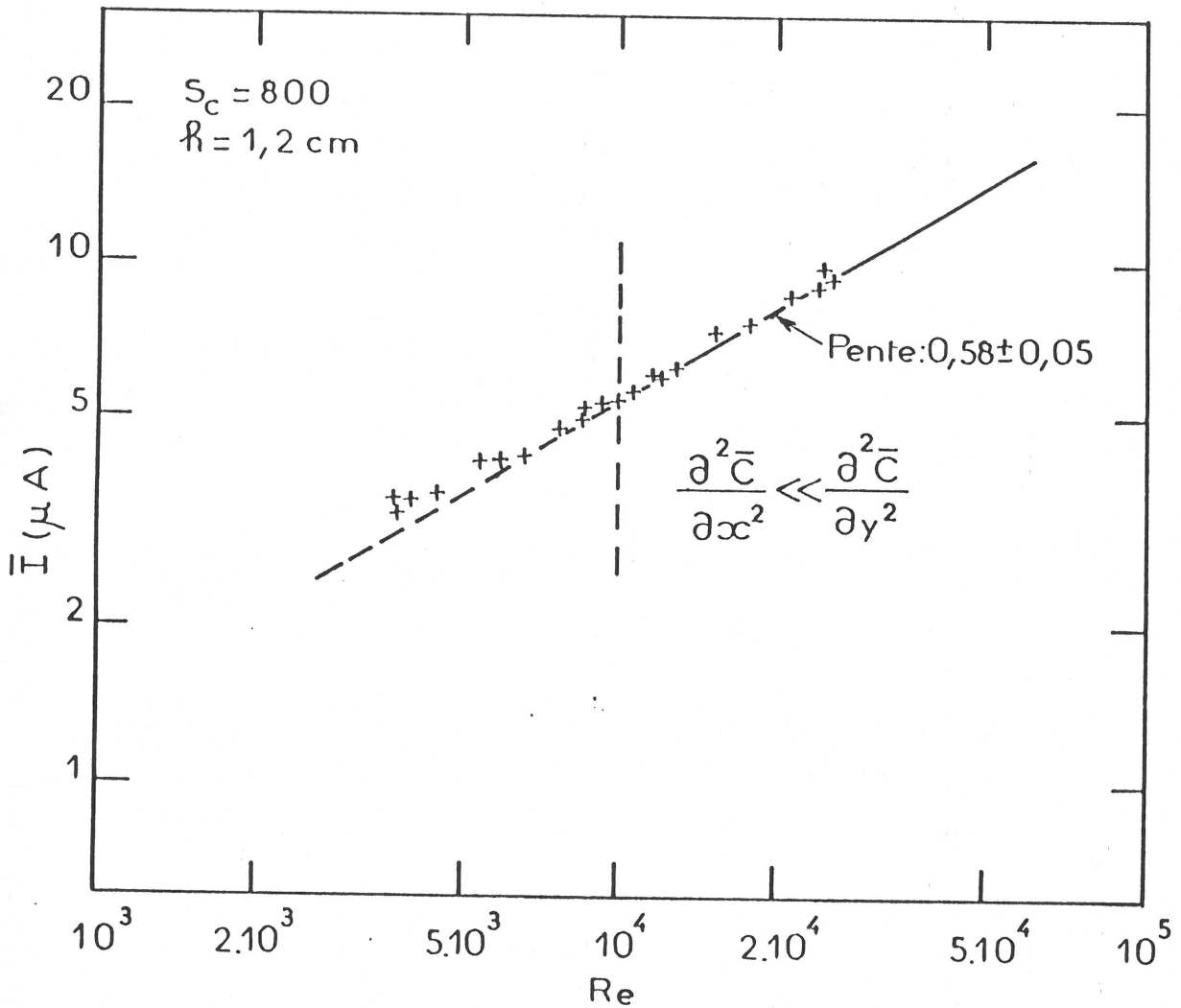


Figure 42 : Variation du courant limite de diffusion sur une microélectrode rectangulaire orientée perpendiculairement à la direction de l'écoulement moyen (surface de la microélectrode : 1,7 mm x 50 μm).

$$\frac{J}{c_\infty D} = 0,8075 \left(\frac{\bar{\alpha}_1 l^2}{D} \right)^{1/3} \text{ pour } Re > 10^4.$$

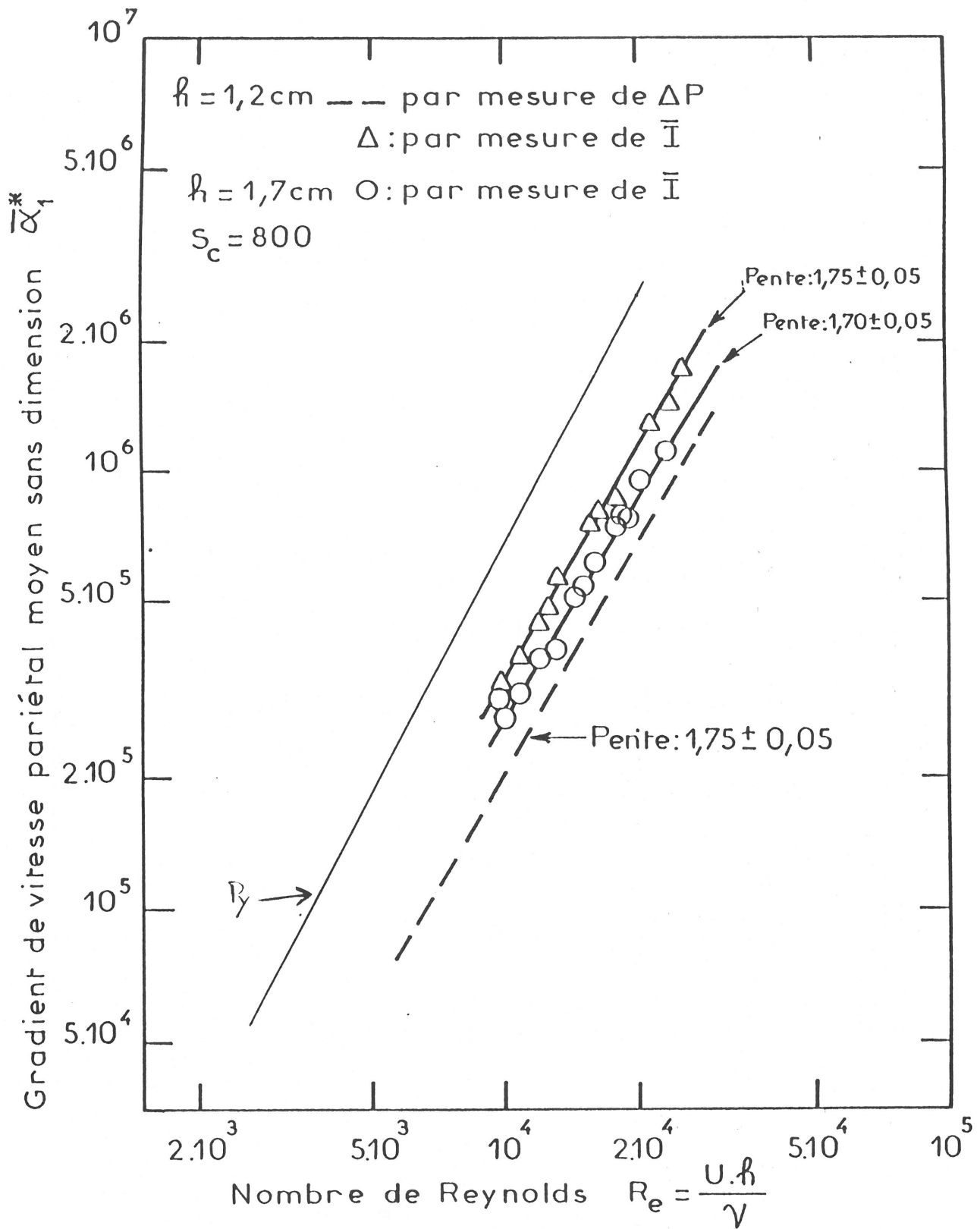


Figure 43 : Variation du gradient pariétal longitudinal de vitesse moyenne sans dimension $\bar{\alpha}_1^*$ en fonction du nombre de Reynolds Re (pour $h = 1,2 \text{ cm}$ et $h = 1,7 \text{ cm}$).

Ces résultats donnent comme loi de variation pour le régime d'écoulement turbulent :

par les mesures du courant de diffusion :

$$\bar{\alpha}_1^* = 0,033 \text{ Re}^{1,75} \quad \text{pour } h = 1,2 \text{ cm} \quad (7/4 = 1,75) \quad (76)$$

par les mesures de pression :

$$\bar{\alpha}_1^* = 0,02 \text{ Re}^{1,75} \quad \text{pour } h = 1,2 \text{ cm}$$

L'écart significatif entre les résultats obtenus pour $h = 1,2 \text{ cm}$, selon les deux méthodes, vient du fait que la méthode de mesure des pressions utilisant un manomètre différentiel est moins fiable, des bulles d'air pouvant se coincer dans le circuit hydraulique. Il est donc difficile d'étalonner l'appareillage de mesure KWS 3073 (§ 3.1.2.). Les résultats obtenus par la méthode électrochimique sont ceux que j'utiliserai par la suite. On obtient alors pour loi de variation du coefficient de frottement à la paroi, à partir de la relation (76) :

$$\text{pour } h = 1,2 \text{ cm}, \quad C_f = 0,066 \text{ Re}^{-0,25} \quad (77)$$

La figure 43 indique aussi les résultats obtenus dans le cas d'une profondeur du canal de $1,7 \text{ cm}$ qui conduit à une loi de variation du gradient de vitesse de la forme :

$$\bar{\alpha}_1^* = 0,047 \text{ Re}^{1,7}$$

Les résultats pour une hauteur de $1,7 \text{ cm}$ (rapport d'aspect géométrique : 7) diffèrent de ceux trouvés pour la hauteur de $1,2 \text{ cm}$, cela étant dû au fait que l'on s'écarte d'un écoulement bidimensionnel pour une telle géométrie de canal. Je n'utiliserai pas, dans la suite de ce travail, le rapport d'aspect 7 (hauteur : $1,7 \text{ cm}$).

Py [14] a trouvé, à partir de la mesure du transfert de matière sur des électrodes incrustées dans la paroi d'un canal bidimensionnel (rapport d'aspect : 13,3) :

$$\bar{\alpha}_1^* = 0,0266 \text{ Re}^{1,85} \quad (78)$$

L'écart entre les expressions (76) et (78) est assez significatif. Dans le domaine de Reynolds exploré ($10^4 - 2,5 \cdot 10^4$), le rapport des gradients moyens $\bar{\alpha}_1^*$ donnés par (76) et (78) est de l'ordre de 2. Remarquons également que l'exposant donné par Py est supérieur à l'exposant correspondant au régime de Blasius (pour lequel C_f varie en $\text{Re}^{-1/4}$ et $\bar{\alpha}_1^*$ en $\text{Re}^{7/4}$).

La figure 44 donne le tracé du rapport des épaisseurs des couches limites visqueuse et de diffusion δ_v/δ_D en fonction de Re . Elle indique

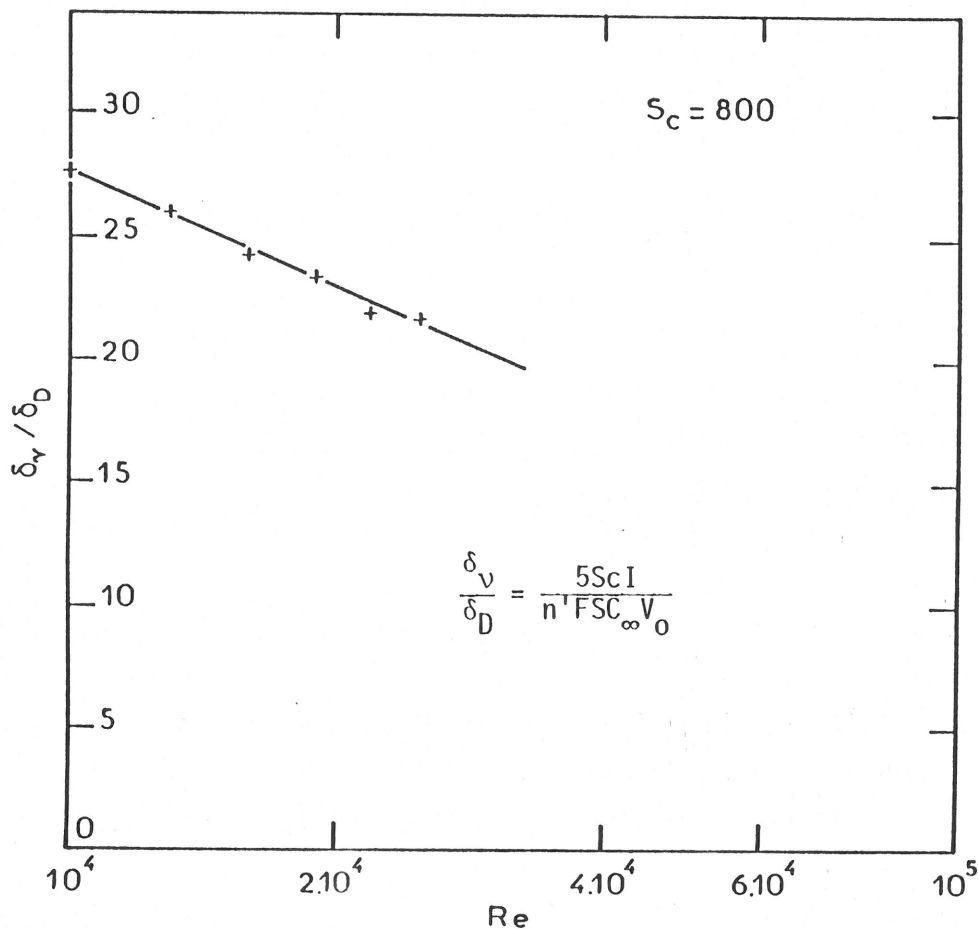


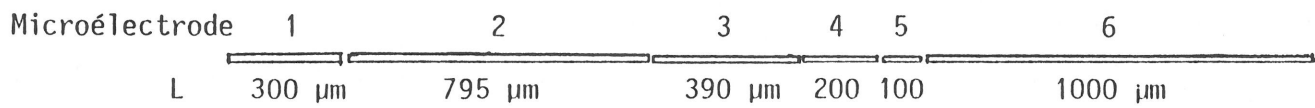
Figure 44 : Rapport δ_v/δ_D des épaisseurs de couches visqueuse pariétale et de diffusion en fonction du nombre de Reynolds ($h = 1,2 \text{ cm}$).

que l'étude électrochimique se fait bien dans la couche pariétale visqueuse sur des distances $\delta_D^+ = \delta_D V_0 / v$ de l'ordre de 0,2 dans la gamme de Reynolds exploitée ($10^4 - 2,5 \cdot 10^4$). Cette distance est très inférieure à l'épaisseur de la couche limite visqueuse $y^+ = 5$, pour laquelle les expressions linéarisées (13,15,16,17) sont valables.

Test des microélectrodes d'or obtenues par masquage photographique

Sur le tableau 2 sont reportées les valeurs du courant limite de diffusion pour la série de microélectrodes en or de différentes longueurs L , mesurant α_1 (photo 9, § 3.2.2.b.). Les résultats sont indiqués pour un écoulement dont le nombre de Reynolds vaut 16000. On vérifie que les courants expérimentaux sont proportionnels à la longueur L (sauf pour la microélectrode 1). L'écart entre le courant mesuré et le courant théorique (calculé selon les équations 30 et 76), pour la sonde 2, est dû à un léger courant supplémentaire de fuite (évalué à 8 %) sur les contacts électriques (défaut d'isolation). Les courants mesurés sur les microélectrodes 1 et 6 sont plus faibles que ceux calculés théoriquement, de 31 % pour la microélectrode 1 et 11 % pour la microélectrode 6. Le dépôt d'or sur la microsonde 1 s'est mal effectué, et une partie s'est corrodée puis détachée au cours du temps. Je ne tiendrai pas compte des résultats obtenus sur cette microélectrode dans la suite de ce travail. L'erreur sur la sonde 6 n'est pas très importante. Elle s'explique par le fait que le masque s'est mal ajusté lors de l'exposition de la résine aux UV pendant l'étape d'isolation des contacts électriques (cf. § 3.2.2.b.). La résine déborde légèrement sur le bord aval de la microélectrode (cf. photo 9). Il faudrait prendre une épaisseur $l = 19 \mu\text{m}$, au lieu de $23 \mu\text{m}$, dans le calcul de l'équation (30), pour obtenir un courant théorique identique à celui mesuré.

La mesure des courants moyens de diffusion sur les microélectrodes obtenues par la technique du masquage photographique montre qu'ils s'accordent avec une bonne précision pour l'ensemble des microélectrodes



(voir photo 9)

$$Re = 16000$$

$$l = 23 \mu\text{m}$$

$$Sc = 1130$$

$$h = 1,2 \text{ cm}$$

Microélectrodes	L μm	$\bar{I}_{\text{mesuré}}$ μA	$\bar{I}_{\text{théorique}}$ μA
Microélectrode 1	300	2,9	4,22
Microélectrode 2	795	12	11,18
Microélectrode 3	390	5,5	5,49
Microélectrode 4	200	2,8	2,82
Microélectrode 5	100	1,4	1,41
Microélectrode 6	1000	12,5	14,08

Tableau 2 : Valeurs expérimentales et théoriques du courant limite moyen de diffusion, en fonction de la longueur L, pour la série de microélectrodes mesurant α_1 obtenues par la technique du masquage photographique.

(sauf la microélectrode 1), avec ceux calculés par la théorie. Ces résultats justifient pleinement l'utilisation de ces microélectrodes pour des études sur les courants de diffusion fluctuants (et donc les gradients fluctuants $\tilde{\alpha}_1$).

4.1.2. Microélectrodes sensibles à D_{Ty} ("sondes y")

Dans le § 2.4.2., j'ai montré que le coefficient de diffusion turbulente $D_{Ty} = v \alpha_n y^{+n}$ est déterminé à partir de la mesure du courant stationnaire de diffusion sur une microélectrode "contrôlée".

Le courant stationnaire, issu du flux de matière \bar{J} donné par l'équation (38), est de la forme :

$$\bar{I} = n' F S C_{\infty} V_0 \frac{n}{\pi} \sin \frac{\pi}{n} \alpha_n^{1/n} Sc^{1-n/n} \quad (79)$$

où S est la surface de la microélectrode et la vitesse de frottement V_0 est proportionnelle à $Re^{7/8}$.

La figure 45 représente le tracé du courant stationnaire \bar{I} en fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement que j'ai mesuré sur une microélectrode "contrôlée". La pente de la courbe expérimentale (en $Re^{0,77}$) est en accord avec celle donnée par le calcul théorique (équation 79) pour lequel \bar{I} varie en $Re^{7/8}$ ($7/8 = 0,875$), justifiant ainsi la validité des mesures des courants de la figure 45.

Je n'ai pas effectué de vérifications détaillées de l'équation (79) en étudiant la dépendance de \bar{I} avec le nombre de Schmidt Sc , afin de déduire la valeur de n . J'ai utilisé la valeur $n = 3$ couramment obtenue [38,40,41] afin de déterminer, à partir des mesures du courant moyen (figure 45), la constante numérique α_n :

$$\alpha_n = 2,72 \cdot 10^{-4}$$

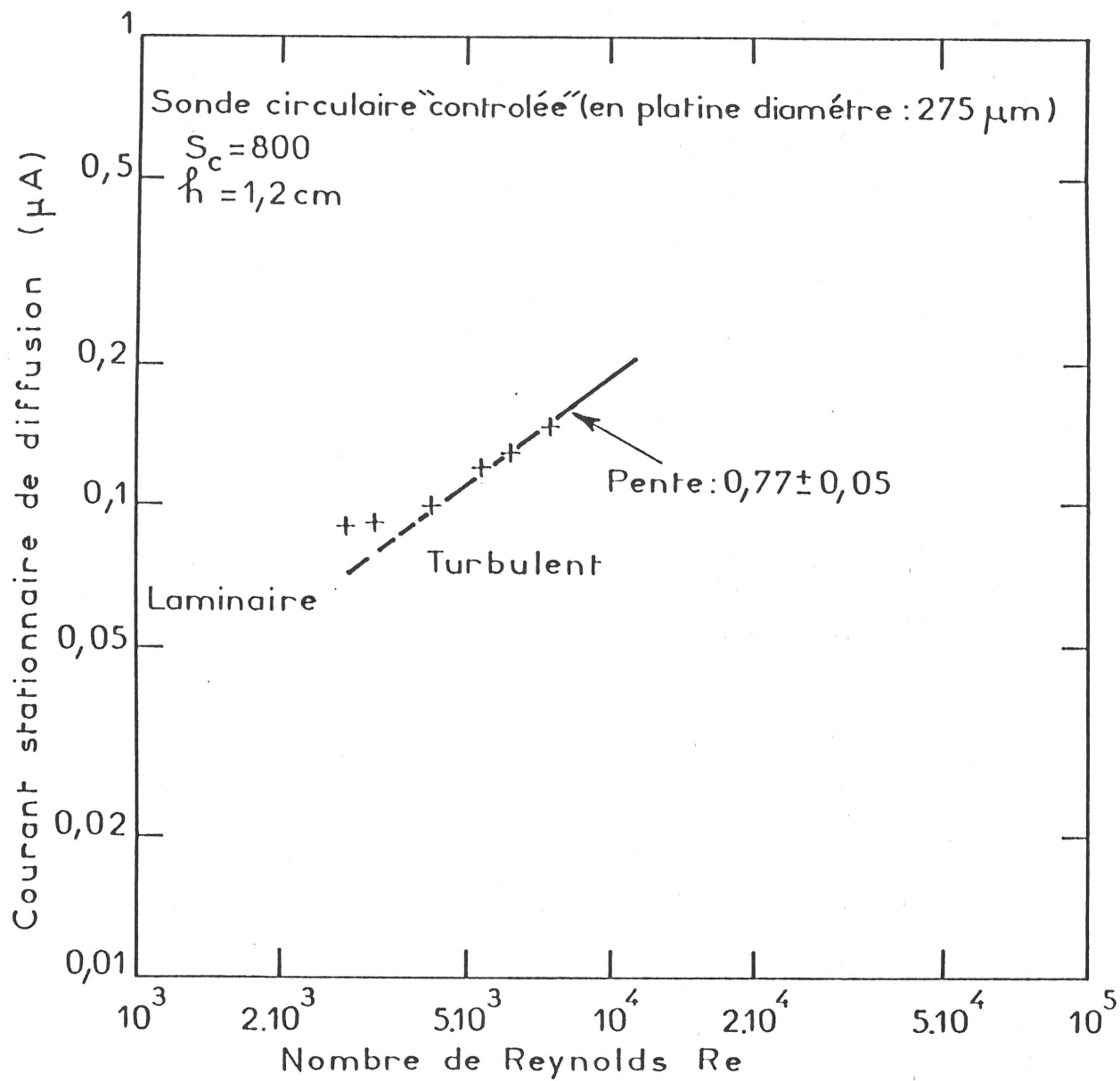


Figure 45 : Variation du courant stationnaire de diffusion sur une microélectrode "contrôlée", en fonction du nombre de Reynolds.

Cette valeur est proche de celle donnée par Deslouis, Tribollet et Viet [38] compte tenu du fait que α_n intervient avec l'exposant 1/3 dans l'expression du courant moyen \bar{I} .

D'après ces résultats, on peut déduire en utilisant comme coefficient de diffusion turbulente :

$$\frac{D_{Ty}}{\nu} = 2,72 \cdot 10^{-4} y^{+3} \quad (80)$$

que les diffusivités moléculaire D ($D = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) et turbulente D_{Ty} s'équilibrent à une distance réduite $y_L^+ = 1,7$. Cette distance est inférieure à l'épaisseur de la couche limite visqueuse pariétale ($y^+ < 5$). La diffusion turbulente est négligeable devant la diffusion moléculaire pour des distances à la paroi sans dimension y^+ inférieure à 0,77, distance limite pour laquelle $D_{Ty} = D/10$.

L'épaisseur δ_D de la couche limite de diffusion selon le concept de Nernst (§ 2.3.) passe de 160 μm à 100 μm lorsque le nombre de Reynolds passe de $4 \cdot 10^3$ à $8 \cdot 10^3$. Ces valeurs obtenues pour δ_D à partir des mesures du courant moyen de diffusion aboutissent à un domaine spatial sans dimension, δ_D^+ , où est faite l'étude électrochimique depuis la paroi :

$$\delta_D^+ = \frac{\delta_D V_0}{\nu} \sim 3,4$$

Cette épaisseur réduite est inférieure à celle de la sous couche visqueuse ($y^+ < 5$) pour laquelle le profil de vitesse est linéaire.

4.1.3. Etude sur les "sondes z"

J'ai effectué des mesures du courant moyen sur la série de micro-électrodes donnée par la figure 21 (§ 2.4.2.), toutes polarisées au même potentiel du courant limite de diffusion. Les valeurs des densités de cou-

Re = 15000
Sc = 1130

Sondes aval

Microélectrode	Microélectrode	Microélectrode
2	4	6
3,3 mA/cm ²	5,6 mA/cm ²	6,1 mA/cm ²
Microélectrode	Microélectrode	Microélectrode
1	3	5
8,7 mA/cm ²	12,25 mA/cm ²	14,5 mA/cm ²

Le gap intermicroélectrodes est négligeable.
Les densités de courant sont symétriques par rapport aux microélectrodes 1 et 2.

Sondes amont

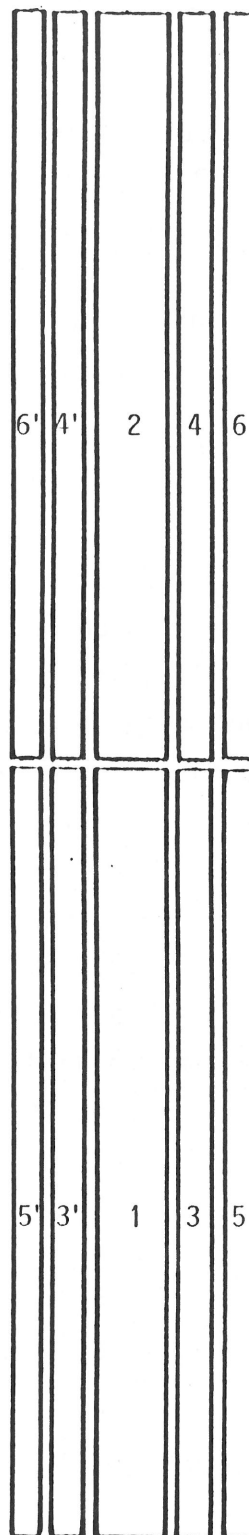


Figure 46 : Valeurs des densités de courant moyen de diffusion sur un ensemble de microélectrodes orientées dans la direction de l'écoulement moyen.

rant sont reportées sur la figure 46 et correspondent à un écoulement dont le nombre de Reynolds est 15000. Les densités de courant étant quasiment symétriques par rapport aux deux microélectrodes centrales 1 et 2, je n'ai reporté sur cette figure que leurs valeurs pour un même côté.

Les densités de courant comparées entre les microélectrodes amont et aval (respectivement entre 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6) montrent très clairement que le bord d'attaque des microélectrodes amont a un effet important sur la mesure du courant bien que le rapport entre leur longueur et leur largeur soit grand (24,5 pour la microélectrode large 1, et 9,8 pour les microélectrodes fines, 3, 5, 3', 5') (figure 46). Cet effet augmente le courant sur les microélectrodes amont d'un facteur $2,2 \pm 0,4$. Le bord d'attaque est lié à l'influence de la variation du champ de concentration dans la direction longitudinale x (c'est-à-dire le terme $\partial c / \partial x$). Ainsi, le profil de concentration ne s'établit qu'au-delà d'une distance x assez grande, régie par les effets des diffusivités turbulentes D_{Ty} et D_{Tz} . Ces mesures montrent la nécessité absolue de placer une électrode de garde à l'amont d'une microélectrode pour que le courant, sur cette dernière, ne soit pas influencé par le gradient de concentration $\partial c / \partial x$ et donc par la mesure de la composante U_1 .

Les densités de courant moyen de diffusion des microélectrodes aval (pour lesquelles $\partial c / \partial x$ est négligeable) diminuent de façon notable des microélectrodes extérieures à la microélectrode intérieure. La variation de concentration selon la direction z , soit $\partial c / \partial z$, diminue de la microélectrode 6 à la microélectrode 2, et est négligeable sur cette dernière par raison de symétrie

(figure 20, § 2.4.2.). Malgré tout, la densité de courant sur la microsonde 2 reste élevée ($3,3 \text{ mA/cm}^2$), ce qui justifie que la variation de concentration selon y , c'est-à-dire $\frac{\partial c}{\partial y}$, a une existence fondée.

Sur la microélectrode 2, l'épaisseur de la couche limite de diffusion au sens de Nernst est :

$$\delta_D = 36,6 \text{ } \mu\text{m}$$

ce qui correspond à une domaine $\delta_D^+ = \frac{\delta_D V_0}{\nu}$, sur lequel est faite l'étude électrochimique, de :

$$\delta_D^+ = 2,5$$

Si on calcule le coefficient de diffusion turbulente donnée par la relation (80), on trouve à cette distance de la paroi :

$$D_{Ty} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

valeur qui est 4,8 fois plus grande que le coefficient de diffusion moléculaire D ($D = 8,85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). On peut remarquer que δ_D^+ est plus grand que la distance réduite limite $y_L^+ = 1,7$, pour laquelle D et D_{Ty} s'égalent (§ 4.1.2.). Ainsi, le résultat trouvé pour D_{Ty} montre que la diffusivité selon la direction y , donc que le terme $\overline{u_2 \tilde{c}}$ (§ 2.4.2.) a un rôle important pour le transfert de matière sur la microélectrode 2. Ce type de géométrie de microélectrode ne permet pas de négliger les termes relatifs à la convection normale à la paroi \tilde{u}_2 dans les équations (20) et (21).

En revanche, la microélectrode 6 conduit à $\delta_D^+ = 1,35$ qui est donc inférieure à la distance réduite $y_L^+ = 1,7$ où D_{Ty} joue un rôle notable.

Tous ces résultats montrent donc nettement que le courant sur une microélectrode rectangulaire, dont le grand côté L est orienté parallèlement à la direction de l'écoulement moyen (figure 18, § 2.4.2.),

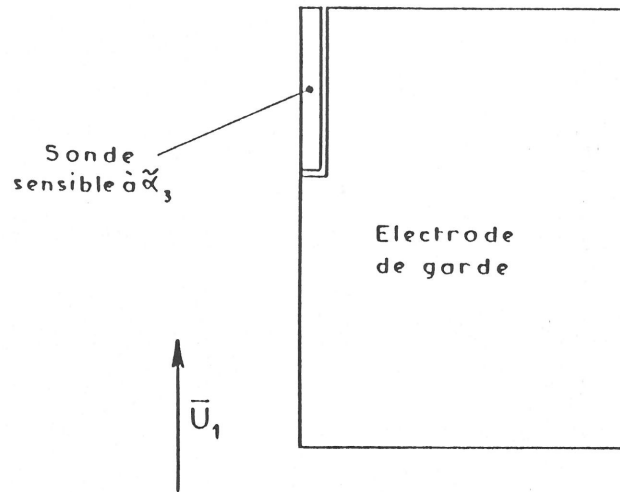


Figure 47 : Proposition de géométrie d'une microélectrode mesurant le gradient pariétal de vitesse fluctuante $\tilde{\alpha}_3$.

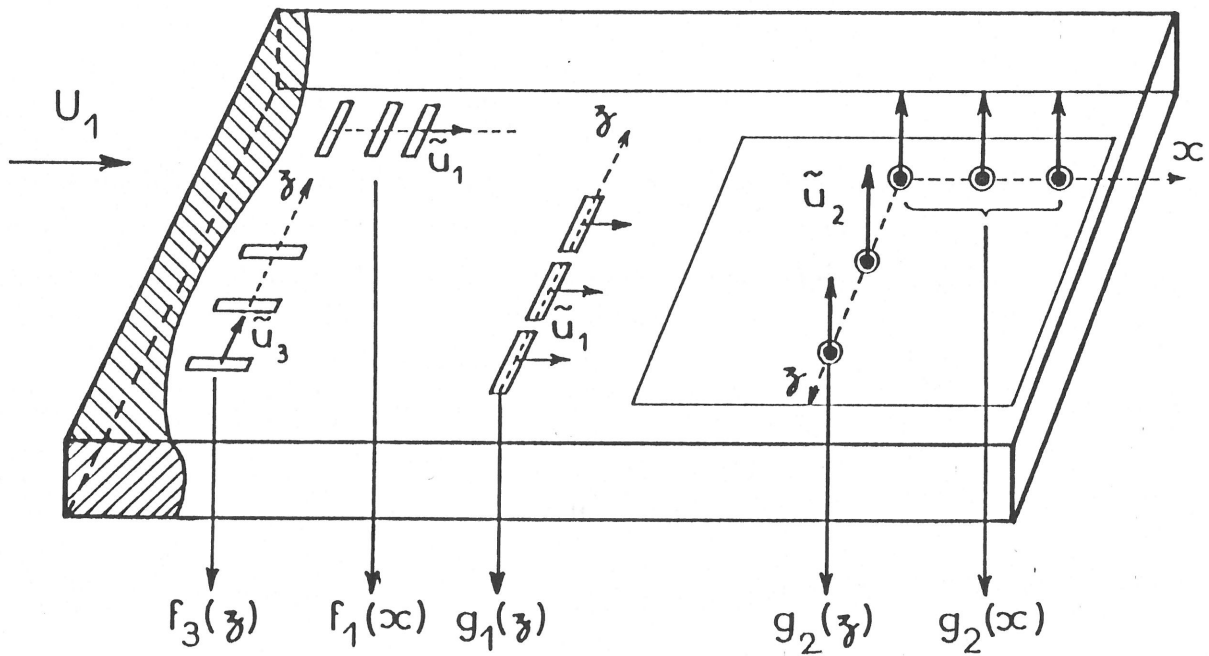


Schéma 2 : Dispositifs de microélectrodes pour les mesures des corrélations spatiales.

contient en général la contribution des 3 gradients de vitesse fluctuants $\tilde{\alpha}_1$, $\tilde{\alpha}_2$ et $\tilde{\alpha}_3$.

L'utilisation d'une électrode de garde en amont permet de supprimer l'effet de $\tilde{\alpha}_1$, et, d'après le résultat donné par la microélectrode 6, une électrode de garde latérale supprimerait l'effet de $\tilde{\alpha}_2$. On aboutirait ainsi à la disposition de la figure 47. Ce type de microélectrode aurait aussi l'avantage d'éviter le doublement apparent de fréquence avec une microélectrode sans garde, chaque côté jouant dans ce dernier cas alternativement le rôle de bord d'attaque au cours d'une période de la fluctuation de vitesse avec passage par zéro.

Cette géométrie (figure 47) n'a pu être réalisée durant le temps de thèse, mais pourrait être mise en oeuvre dans la suite de ce travail.

4.2. ANALYSE SPECTRALE DES COURANTS FLUCTUANTS

Comme nous l'avons montré dans le § 2.5., l'analyse des corrélations spatiales à partir des courants limites de diffusion donne directement les fonctions de corrélations spatiales sur les gradients de vitesse si les microélectrodes sont identiques car, alors, la fonction de transfert flux/gradient de vitesse est éliminée.

Nous aborderons donc, en premier, l'analyse des densités spectrales de puissance croisées.

4.2.1. Corrélations spatiales

Sur les figures 48, 49, 50, 51, sont représentés respectivement les coefficients de corrélations $f_1(x^+)$, $g_2(x^+)$, $f_3(z^+)$, $g_1(z^+)$ et $g_2(z^+)$. Ces coefficients ont été définis dans le § 2.5.2. Les trois premiers coefficients de corrélation spatiale mesurés par la relation (55) et définis par les expressions (56) sont :

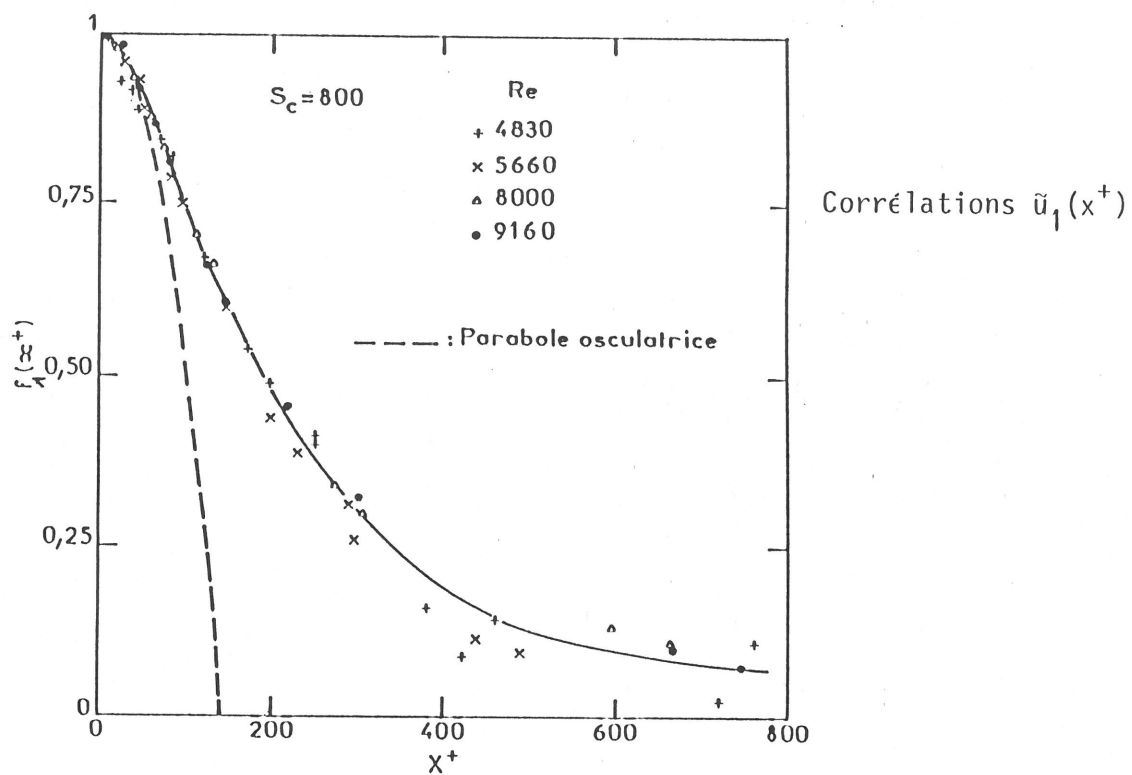


Figure 48 : Variation du coefficient de corrélation longitudinale $f_1(x^+)$.

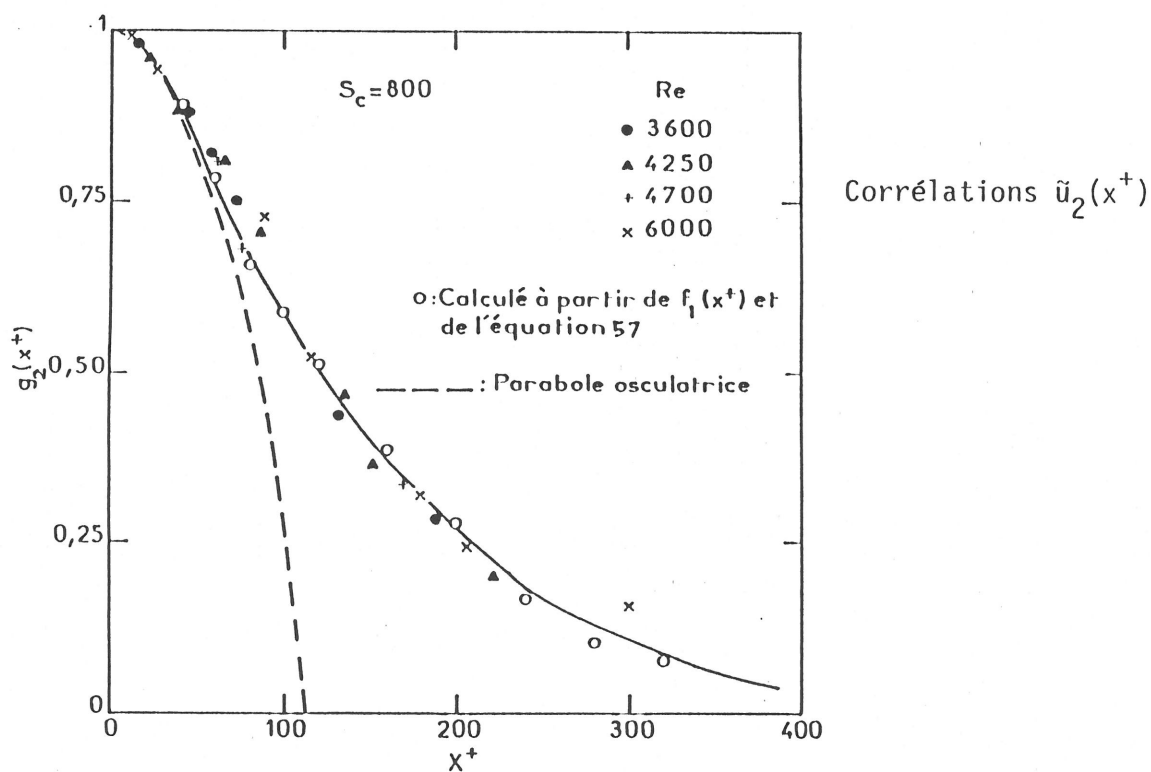


Figure 49 : Variation du coefficient de corrélation transversale $g_2(x^+)$.

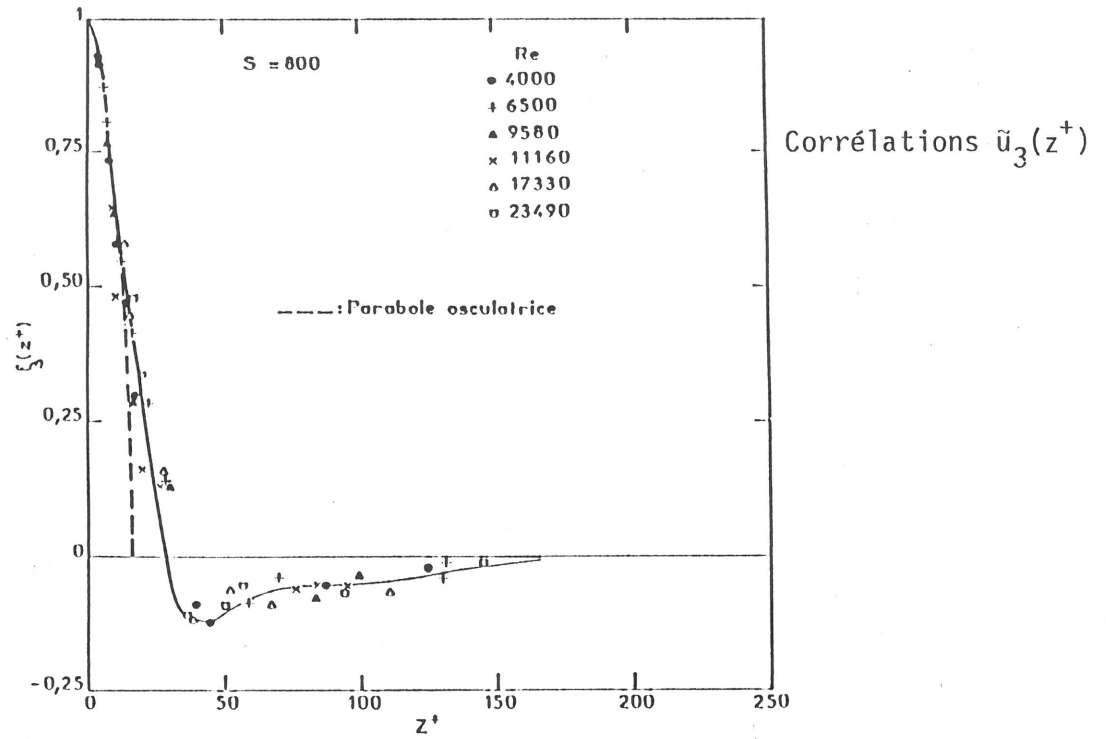


Figure 50 : Variation du coefficient de corrélation longitudinale $f_3(z^+)$.

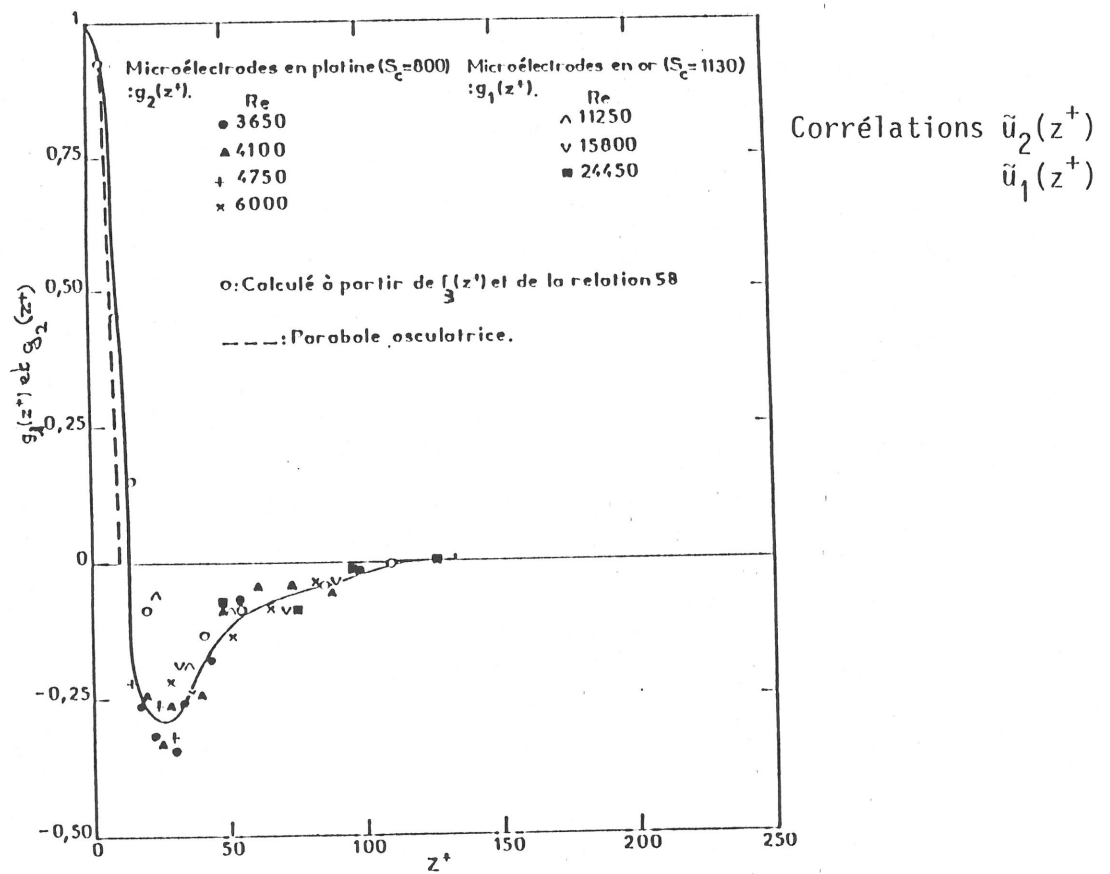


Figure 51 : Variation du coefficient de corrélation transversale $g_1(z^+)$ et $g_2(z^+)$.

$$f_1(x^+) = \frac{\langle \tilde{\alpha}_1(x^+, t) \tilde{\alpha}_1(x^+ + x^+, t) \rangle}{\langle \tilde{\alpha}_1(x^+, t)^2 \rangle^{1/2} \langle \tilde{\alpha}_1(x^+ + x^+, t)^2 \rangle^{1/2}} \quad (81)$$

pour une série de microélectrodes rectangulaires dont le grand côté est orienté perpendiculairement à la direction de l'écoulement moyen \bar{U}_1 (schéma 2, page 127) :

$$g_2(x^+) = \frac{\langle \tilde{\alpha}_2(x^+, t) \tilde{\alpha}_2(x^+ + x^+, t) \rangle}{\langle \tilde{\alpha}_2(x^+, t)^2 \rangle^{1/2} \langle \tilde{\alpha}_2(x^+ + x^+, t)^2 \rangle^{1/2}} \quad (82)$$

pour une série de microélectrodes "contrôlées" (schéma 2, page 127) :

$$f_3(z^+) = \frac{\langle \tilde{\alpha}_3(z^+, t) \tilde{\alpha}_3(z^+ + z^+, t) \rangle}{\langle \tilde{\alpha}_3(z^+, t)^2 \rangle^{1/2} \langle \tilde{\alpha}_3(z^+ + z^+, t)^2 \rangle^{1/2}} \quad (83)$$

pour une série de microélectrodes rectangulaires dont le long côté est orienté parallèlement à la direction de \bar{U}_1 (schéma 2, page 127) ("sondes z"). On a supposé ici que cette géométrie de microélectrodes ne mesure en effet que la contribution du gradient pariétal transversal de vitesse fluctuante $\tilde{\alpha}_3$. Cette hypothèse semble en contradiction avec les résultats trouvés dans le paragraphe 4.1.3. Toutefois, le rapport élevé de la longueur sur la largeur des microélectrodes (~ 30) permet de négliger l'effet du bord d'attaque (cf. § 4.1.3.). Compte tenu, d'autre part, du fait que le courant stationnaire sur une telle microélectrode est deux fois plus petit que celui (pour un même Re) sur cette même microélectrode lorsqu'elle est orientée perpendiculairement à la direction de l'écoulement moyen ("sonde x"), on peut en déduire une épaisseur de la couche limite de diffusion (définie selon le concept de Nernst, cf. § 2.3.) de l'ordre de $\delta_D^+ \sim 0,4$. On a alors l'inégalité $\delta_D^+ < y_L^+$ et le terme dû à la diffusivité turbulente suivant y est donc négligeable.

Dans l'équation non stationnaire (21) pour laquelle on a fait des simplifications liées aux hypothèses précédentes, c'est-à-dire réduite à, pour ce type de "sondes z" :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u}_2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{u}_3 \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} \right)$$

il reste à comparer les termes de convection $\bar{u}_2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}$ et $\bar{u}_3 \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}$. Pour la comparaison, on peut raisonner sur les valeurs rms $\langle \bar{u}_2^2 \rangle^{1/2}$ et $\langle \bar{u}_3^2 \rangle^{1/2}$.

D'après Phillips [18], Sherwood et al, ainsi que Hanratty et al [27] l'intensité relative de turbulence $\langle \bar{u}_3^2 \rangle^{1/2} / \bar{U}_1$ est de l'ordre de 0,1 à la paroi.

L'intensité relative de turbulence $\langle \bar{u}_2^2 \rangle^{1/2} / \bar{U}_1$ au voisinage de la paroi dépend de y de la façon suivante :

$$\frac{\langle \bar{u}_2^2 \rangle^{1/2}}{\bar{U}_1} = \frac{\nu}{V_0} \frac{\langle \tilde{\alpha}_2^2 \rangle^{1/2}}{\bar{\alpha}_1} y^+$$

et s'annule à la paroi.

L'ordre de grandeur de $\frac{\nu}{V_0} \frac{\langle \tilde{\alpha}_2^2 \rangle^{1/2}}{\bar{\alpha}_1}$ selon Laufer [19] et Phillips [18] est de 0,01.

D'après les mesures stationnaires :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial y^+} \sim \frac{C_\infty}{\delta_D^+}$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial z^+} \sim \frac{C_\infty}{\delta_Z^+}$$

en prenant pour majorante de δ_Z^+ , $\delta_Z^+ \sim 10 \delta_D^+$, ce qui paraît raisonnable

compte tenu de l'évolution de la densité de courant sur les différentes microélectrodes z "sondes z " (cf. § 4.1.3.), on trouve :

$$\frac{\langle \tilde{u}_3^2 \rangle^{1/2}}{\langle \tilde{u}_2^2 \rangle^{1/2}} \frac{\partial \bar{c} / \partial z}{\partial \bar{c} / \partial y} \sim \frac{1}{\delta_D^+} \sim 2,5$$

Ce dernier calcul montre que le terme de perturbation hydrodynamique $\tilde{\alpha}_2$ peut apporter une contribution non négligeable si l'on augmente l'épaisseur de la microélectrode suivant z et nous l'avons considérée comme négligeable vu les dimensions choisies dans ce travail.

Le quatrième coefficient de corrélation $g_i(z^+)$ est déterminé à partir de mesures sur une série de microélectrodes "contrôlées" (schéma 2, page 127) pour lesquelles $i = 2$:

$$g_2(z^+) = \frac{\langle \tilde{\alpha}_2(Z^+, t) \tilde{\alpha}_2(Z^+ + z^+, t) \rangle}{\langle \tilde{\alpha}_2(Z^+, t)^2 \rangle^{1/2} \langle \tilde{\alpha}_2(Z^+ + z^+, t)^2 \rangle^{1/2}} \quad (84)$$

et à partir de mesures sur des microélectrodes en or, dont le long côté est orienté perpendiculairement à la direction de l'écoulement moyen (schéma 2, page 127) pour lesquelles $i = 1$:

$$g_1(z^+) = \frac{\langle \tilde{\alpha}_1(Z^+, t) \tilde{\alpha}_1(Z^+ + z^+, t) \rangle}{\langle \tilde{\alpha}_1(Z^+, t)^2 \rangle^{1/2} \langle \tilde{\alpha}_1(Z^+ + z^+, t)^2 \rangle^{1/2}} \quad (85)$$

Les distances x et z sont rendues sans dimension à partir de la vitesse de frottement pariétale V_0 (liée à Re) et de la viscosité cinématique ν :

$$x^+ = x \frac{V_0}{\nu} \quad \text{et} \quad z^+ = z \frac{V_0}{\nu}$$

4.2.1.1. Etude dans la direction x

Echelle intégrale de turbulence

Les mesures ont été effectuées dans un domaine de nombre de Reynolds compris entre 4000 et 25000, la plus basse valeur marquant le début de l'écoulement turbulent développé.

Une représentation sans dimension des résultats (courbe $f_1(x^+)$ de la figure 48) montre une réduction parfaite des points expérimentaux sur une courbe unique pour $Re \leq 9160$.

En revanche, pour $Re > 9160$ les points expérimentaux se placent sur une courbe unique mais en grandeur dimensionnée (courbe $f_1(x)$ de la figure 52) jusqu'à $Re = 25000$. Evidemment, ces valeurs reportées en coordonnées adimensionnées, figure 48, ne sont pas réductibles sur la courbe unique.

Ces résultats sont a priori surprenants car on s'attendrait à une invariance de la longueur intégrale de turbulence quel que soit le nombre de Reynolds. Cette grandeur, définie par : $\Lambda_{f_1x}^+ = \int_0^\infty f_1(x^+) dx^+$, peut être déterminée à partir des données de la figure 48 pour $Re \leq 9160$. On trouve :

$$\Lambda_{f_1x}^+ = 253$$

Mitchell et Hanratty [45] obtiennent des échelles intégrales de turbulence dimensionnée Λ_{f_1x} expérimentale de l'ordre de 0,33 à 0,54 fois le diamètre de la conduite d'écoulement dans une gamme où le nombre de Reynolds varie de 17900 à 60700. Py, pour $Re < 2 \cdot 10^4$ et une géométrie de canal très proche de celle que j'utilise [14], trouve une valeur du rapport de l'échelle intégrale Λ_{f_1x} sur la hauteur du canal passant de 0,91 lorsque $Re = 4 \cdot 10^3$ à 0,37 lorsque $Re = 2 \cdot 10^4$.

Les résultats que j'ai obtenus quant à la mesure de Λ_{f_1x} vont de

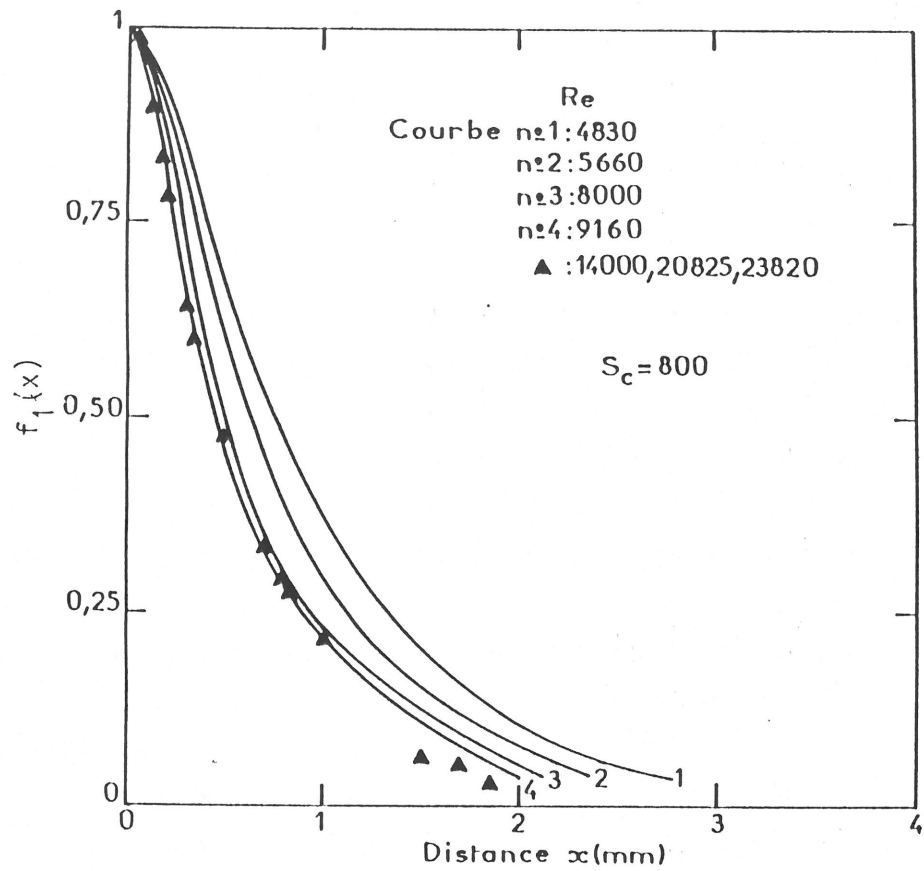


Figure 52 : Variation du coefficient de corrélation longitudinale $f_1(x)$.

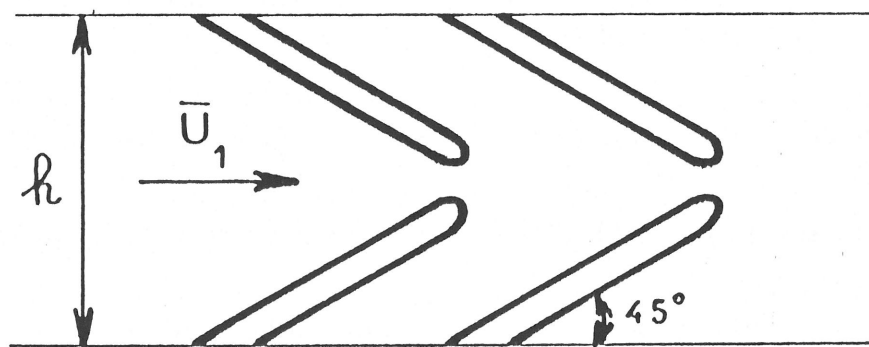


Figure 53 Structure des plus grands tourbillons limités par la hauteur h du canal.

1 cm lorsque $Re = 4830$ à 0,57 cm lorsque $Re = 9160$, pour ne plus changer à des Reynolds plus élevés.

On peut proposer une explication à ce comportement en considérant les grandeurs dimensionnées. L'échelle intégrale de turbulence caractérise la dimension des plus grandes structures dans la direction de l'écoulement. D'après un modèle récent (cf. § 2.2.) [19,29,30], les plus grandes structures pourraient se représenter sous la forme d'épingles à cheveu formant un certain angle avec la paroi et autour desquelles viendraient s'enrouler des structures plus petites. Du fait de l'existence de 2 plans placés en regard dans le canal, l'extension de ces grandes structures dans la direction y ne peut statistiquement se faire au plus que sur la demi-hauteur de canal. D'après nos résultats, l'échelle intégrale pour $Re = 9160$ ($\sim 0,57$ cm) serait voisine de cette demi-hauteur (c'est-à-dire 0,6 cm), ce qui tendrait à montrer qu'à partir d'un certain nombre de Reynolds ces structures se développent à partir de la paroi avec un angle maximum de 45° (figure 53). Head et Bandyopadhyay [66], Perry et Chong [29] suggèrent d'ailleurs cet angle de 45° . Cela est en accord avec les rapports de l'échelle intégrale de turbulence sur la profondeur de la conduite déterminés par Sirkar et Hanratty, ainsi que Py (proches aussi de 0,5).

Une représentation sans dimension des coefficients de corrélation $g_2(x^+)$, donnée sur la figure 49, montre une excellente réduction des courbes expérimentales à une courbe unique. La courbe théorique $g_2(x^+)$ (tracée en : 0), obtenue en considérant le coefficient de corrélation expérimental $f_1(x^+)$ donné par la figure 48 et l'équation (57) du paragraphe 2.5.2., s'accorde très bien avec les points expérimentaux de $g_2(x^+)$ et confirme ainsi l'existence d'un écoulement isotrope suivant le plan (x,y) au voisinage de la paroi.

L'échelle intégrale de turbulence $\Lambda_{g_{2x}}^+ = \int_0^\infty g_2(x^+) dx^+$, déterminée à partir de la figure 49, est égale à 146.

Le rapport de ces échelles intégrales donne :

$$\frac{\lambda_{f_{1x}}^+}{\lambda_{g_{2x}}^+} = 1,73$$

en accord avec la relation théorique (63) du paragraphe 2.5.2. pour la turbulence isotrope ($\lambda_{f_{1x}}^+ / \lambda_{g_{2x}}^+ = 2$). Pour des conditions similaires, Py [14] obtient un rapport de 1,41.

Microéchelle de turbulence

Les microéchelles de turbulence $\lambda_{f_{1x}}^+$ et $\lambda_{g_{2x}}^+$ sont déterminées à partir de la considération des paraboles osculatrices vérifiant l'équation (66) du paragraphe 2.5.2. pour de très petites valeurs de x^+ , c'est-à-dire par :

$$f_1(x^+) \simeq 1 - \frac{x^{+2}}{\lambda_{f_{1x}}^{+2}} \quad \text{pour } Re < 9160 \quad (86)$$

ou

$$g_2(x^+) \simeq 1 - \frac{x^{+2}}{\lambda_{g_{2x}}^{+2}} \quad (87)$$

Les valeurs de $\lambda_{f_{1x}}^+$ et $\lambda_{g_{2x}}^+$ sont calculées à partir des expressions (86) et (87), de x^+ et des données expérimentales $f_1(x^+)$ et $g_2(x^+)$. Les courbes $\lambda_{f_{1x}}^+(x^+)$ et $\lambda_{g_{2x}}^+(x^+)$ sont représentées sur la figure 54. Les microéchelles de turbulence sont définies par l'interpolation des courbes précédentes pour les faibles valeurs de x^+ . Pour $x^+ < 30$, elles sont telles que :

$$\lambda_{f_{1x}}^+ = 141, \text{ et } \lambda_{g_{2x}}^+ = 113 .$$

Les paraboles osculatrices sont tracées en tirets ---- sur les figures 48 et 49. Les points d'intersection de cette parabole avec l'axe des abscisses, donnant les microéchelles de turbulence, s'accordent parfaitement avec les calculs précédents.

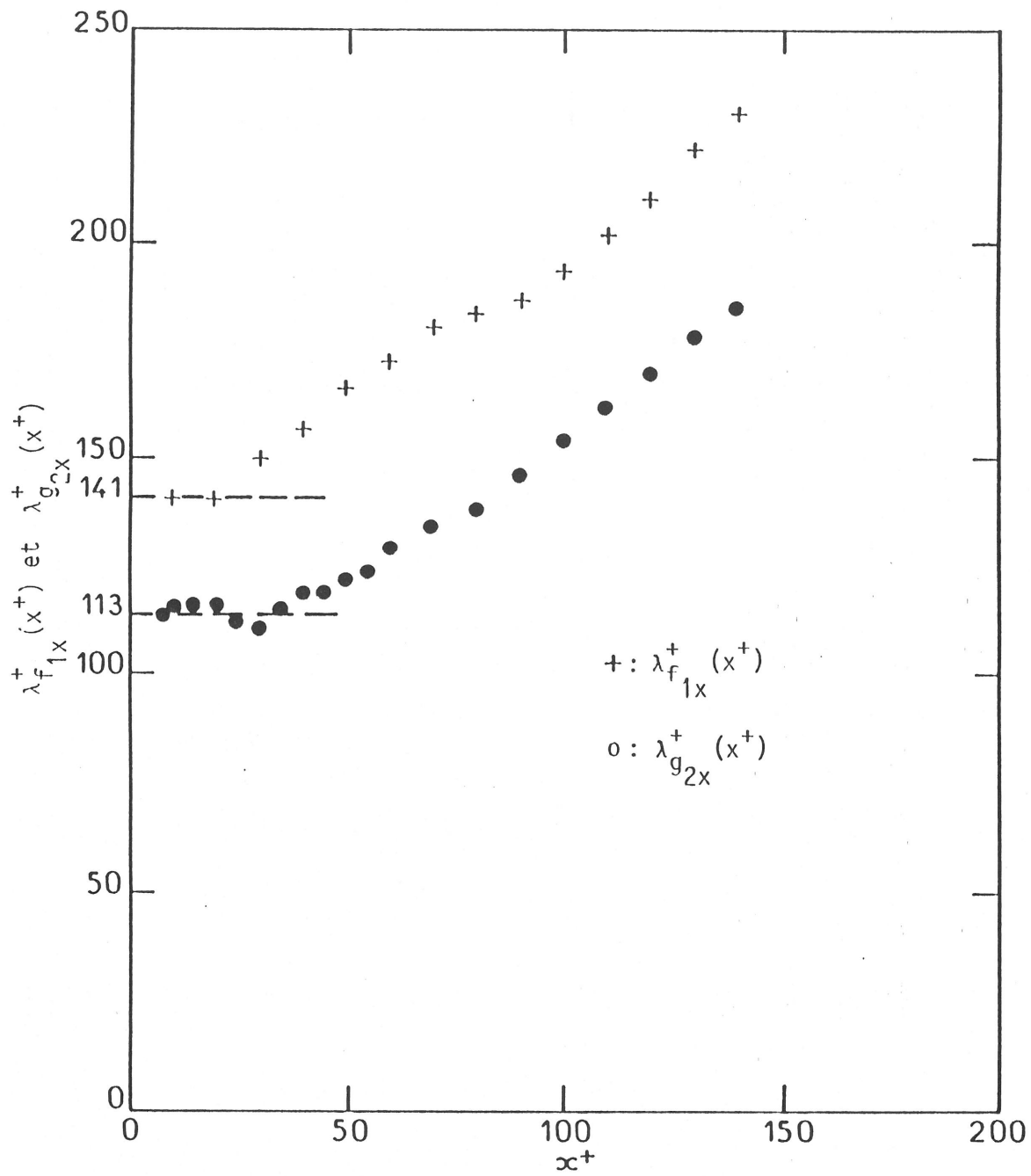


Figure 54 : Tracés des courbes $\lambda_{f1x}^+(x^+)$ et $\lambda_{g2x}^+(x^+)$ donnant les microéchelles de turbulence. $\lambda_{f1x}^+ = 141$; $\lambda_{g2x}^+ = 113$.

Le rapport expérimental des microéchelles amène donc :

$$\frac{\lambda_f^+}{\lambda_{g_{2x}}^+} = 1,25$$

en accord avec le rapport théorique pour la turbulence isotrope ($\lambda_{f_{ix}}^+ / \lambda_{g_{ix}}^+ = \sqrt{2}$) du paragraphe 2.5.2.

Les résultats expérimentaux sur les corrélations spatiales des gradients de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_2$ mesurées dans la direction x confirment bien l'existence d'un écoulement turbulent isotrope au voisinage de la paroi pour les petites structures.

4.2.1.2. Etude dans la direction z

Une différence marquante entre les coefficients de corrélation selon la direction x et selon z est que, dans cette dernière direction, le coefficient de corrélation $f_3(z^+)$ (Fig. 50), ou $g_i(z^+)$ (Fig. 51), passe par des valeurs négatives. La courbe $f_3(z^+)$ est réductible en z^+ dans tout le domaine de Reynolds étudié ($4 \cdot 10^3 - 2,4 \cdot 10^4$), ce qui n'était pas le cas pour $f_1(x^+)$.

Du fait que les coefficients de corrélation passent, dans cette direction transversale, par des valeurs nettement négatives, l'échelle intégrale de turbulence ne caractérise pas les dimensions des plus grandes perturbations.

Sur la figure 51, de la même façon que pour $g_2(x^+)$, les coefficients de corrélation spatiale obtenus pour $g_i(z^+)$ par la voie expérimentale sont comparés avec ceux déduits des valeurs expérimentales de $f_3(z^+)$ en utilisant la relation (58) (§ 2.5.2.). On s'aperçoit ici aussi que les courbes expérimentales et théoriques se superposent bien. Sur cette même figure, j'ai reporté les valeurs expérimentales des corrélations spatiales $g_1(z^+)$ et $g_2(z^+)$ définies respectivement à partir des gradients de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_2$. Pour les $g_1(z^+)$ j'ai choisi la distance inter-sondes à partir

des milieux de chacune d'entre elles (les microélectrodes en or pour ces mesures de corrélation étant longues dans la direction z , voir photo 9). Malgré cela, les résultats expérimentaux obtenus à partir des microélectrodes en platine (corrélations $g_2(z^+)$) et celles en or (corrélations $g_1(z^+)$) s'accordent bien entre eux.

La courbe $\lambda_{f_{3z}}^+(z^+)$ est tracée sur la figure 55 et commence à s'écarter de la microéchelle de turbulence $\lambda_{f_{3z}}^+ = 16$ pour $z^+ > 10$.

Je n'ai pas calculé la courbe $\lambda_{g_{iz}}^+(z^+)$ à partir de la relation (66) car aucun point expérimental pour les corrélations $g_i(z^+)$ n'a pu être obtenu pour des distances $z^+ < 14$. Cependant un ordre de grandeur de la microéchelle $\lambda_{g_{iz}}^+$ est déterminé sur la courbe de la figure 51, par la valeur correspondant au point d'intersection de la parabole osculatrice avec l'axe des abscisses. L'erreur commise sur la détermination de la microéchelle par cette procédure peut être importante, notamment pour des fonctions chutant rapidement. J'obtiens ainsi : $\lambda_{g_{iz}}^+ \sim 10$.

Le rapport de ces microlongueurs :

$$\frac{\lambda_{f_{3z}}^+}{\lambda_{g_{iz}}^+} \sim 1,6$$

est un rapport voisin de celui théorique ($\sqrt{2}$) sur la turbulence isotrope. Ces résultats montrent que les corrélations spatiales que j'ai mesurées à partir de microélectrodes dont le long côté est orienté parallèlement à la direction de l'écoulement moyen \bar{U}_1 ("sondes z ") correspondent au coefficient $f_3(z^+)$. Ceci confirme donc les hypothèses faites au début du paragraphe 4.2., que ces "sondes z " mesurent essentiellement la contribution du gradient $\tilde{\alpha}_3$ et que les effets de $\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_2$ y sont négligeables.

Les coefficients de corrélation coupent l'axe des abscisses en :

$$z_c^+ = 28 \text{ pour } f_3(z^+), \text{ et } z_c^+ \sim 13 \text{ pour } g_i(z^+).$$

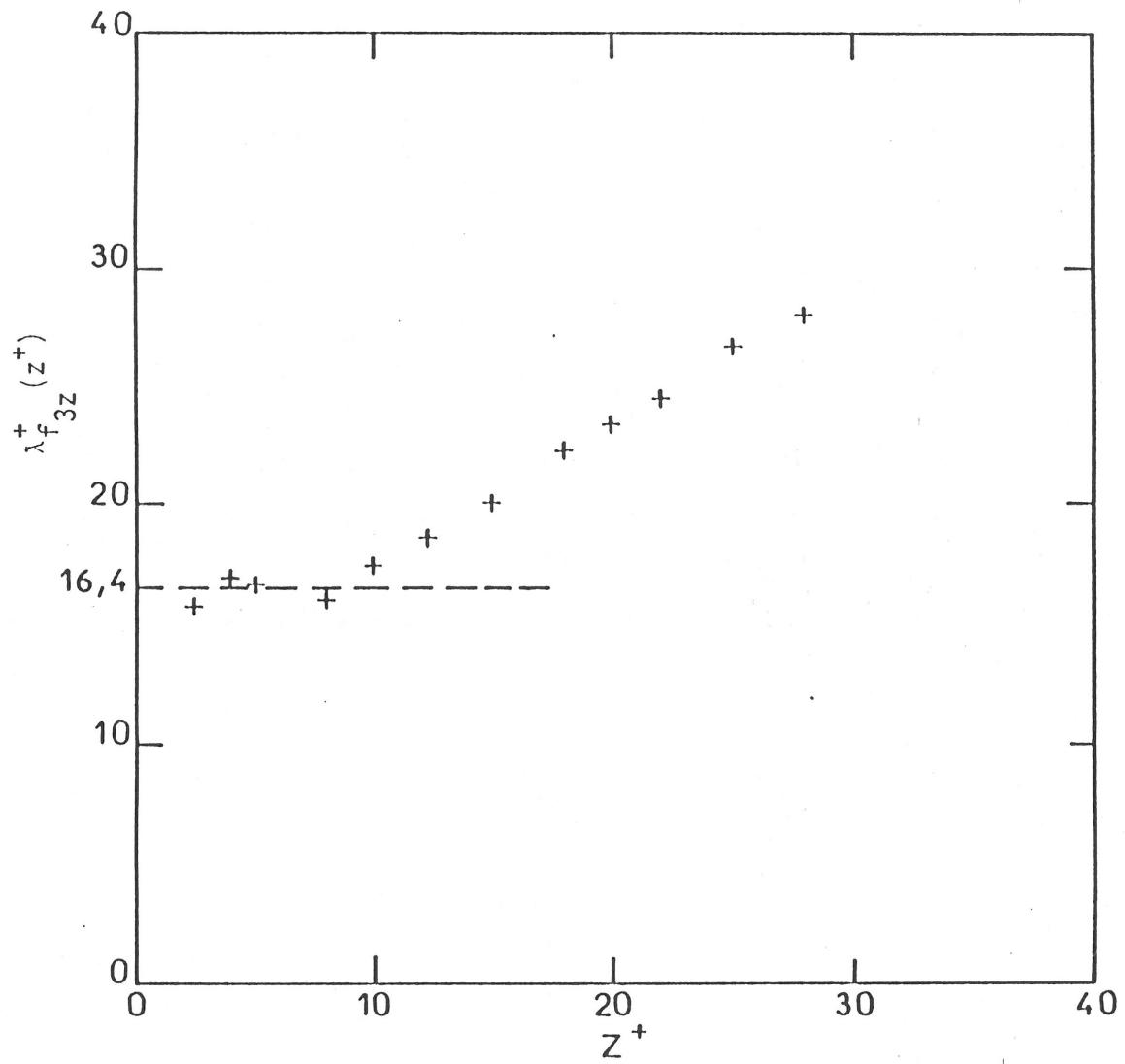


Figure 55 : Tracé de la courbe $\lambda_{f_{3z}}^+(z^+)$ donnant la microéchelle de turbulence. $\lambda_{f_{3z}}^+ = 16$.

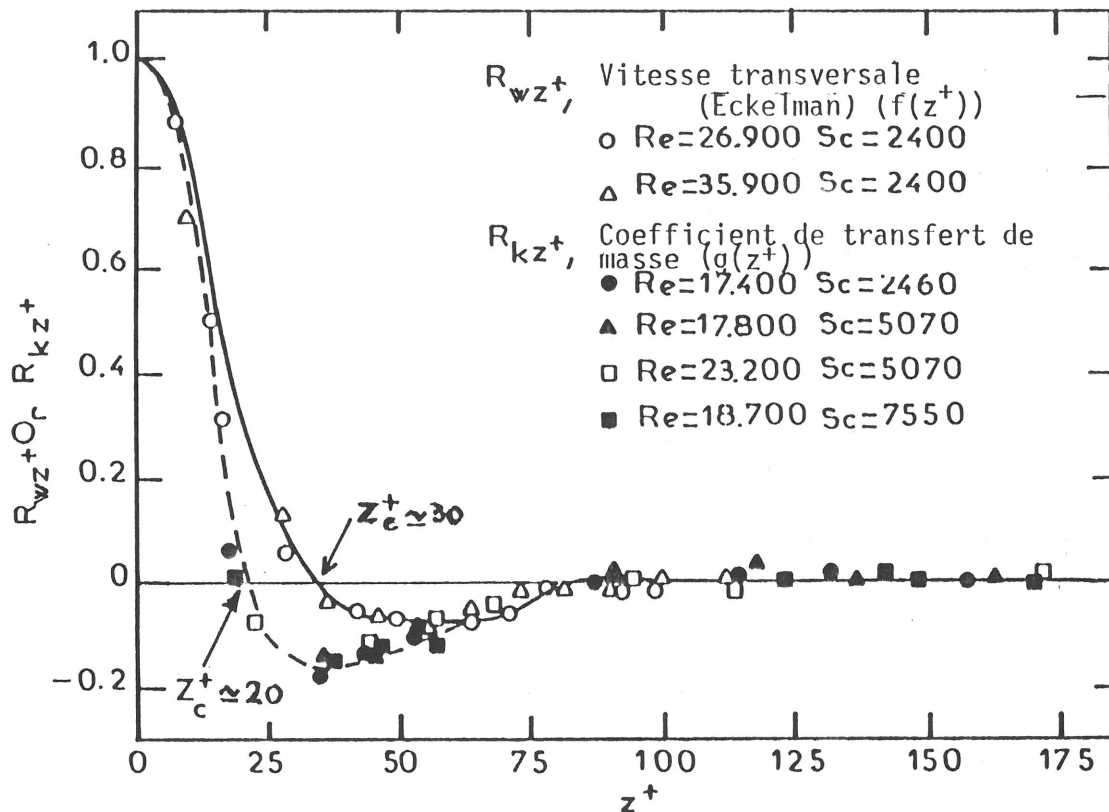


Figure 56 : Coefficients de corrélation pour le transfert de masse R_{kz^+} et pour les fluctuations de vitesse R_{wz^+} [68] (W correspond à la vitesse \bar{u}_3).

Campbell et Hanratty [67] trouvent une distance $z_c^+ = 35$ pour $f_3(z^+)$. Shaw et Hanratty [68] ont fait des études de corrélation spatiale du transport de matière sur des microélectrodes circulaires "contrôlées", espacées dans la direction z . Compte tenu de notre étude, nous savons que ce type de microélectrodes n'est sensible qu'à $\tilde{\alpha}_2$, la fonction de corrélation ainsi mesurée correspond à un coefficient $g_2(z^+)$. Ce coefficient s'annule pour $z_c^+ = 20$ et le rapport de la microéchelle de turbulence $\lambda_{g_{2z}}^+$, obtenue à partir de cette courbe $g_2(z^+)$, sur la microéchelle de turbulence $\lambda_{f_{3z}}^+$ obtenue à partir de la courbe donnant $f_3(z^+)$ (courbes reproduites à partir de [68] (figure 56)) est :

$$\frac{\lambda_{f_{3z}}^+}{\lambda_{g_{2z}}^+} \sim 1,4$$

Ce rapport correspond à celui donné par la théorie et confirme alors l'existence d'une turbulence isotrope au voisinage de la paroi. A notre connaissance, Shaw et Hanratty n'ont jamais interprété leurs résultats selon ce type de considération. Ces résultats pour z_c^+ et λ^+ s'accordent avec ceux que j'ai déterminés.

Py [14] détermine une microéchelle de turbulence ainsi qu'une distance z_c^+ pour $g_1(z^+)$ supérieure à celles données pour $f_3(z^+)$ alors que les courbes de corrélations spatiales de $g_1(z^+)$ devraient se situer "en dessous" de celles de $f_3(z^+)$.

Les conditions d'un écoulement localement isotrope pour les petites perturbations au voisinage de la paroi sont donc aussi confirmées par ces derniers résultats.

4.2.1.3. Structure des tourbillons dans la région pariétale

La comparaison des courbes et notamment des échelles de turbulence entre les directions x (§ 4.2.1.1.) et z (§ 4.2.1.2.) indique que la taille des perturbations dans la direction x est nettement plus grande que celle dans la direction z .

Le rapport des microéchelles de turbulence pour une même composante du gradient de vitesse fluctuante donne :

$$\begin{aligned} \text{pour } \tilde{\alpha}_1 : \quad \frac{\lambda_f^+}{\lambda_g^+} \sim 14 \\ \text{pour } \tilde{\alpha}_2 : \quad \frac{\lambda_g^+}{\lambda_g^+} \sim 11 \end{aligned} \quad (\lambda_{g1z}^+ = \lambda_{g2z}^+ : \S 4.2.1.2.)$$

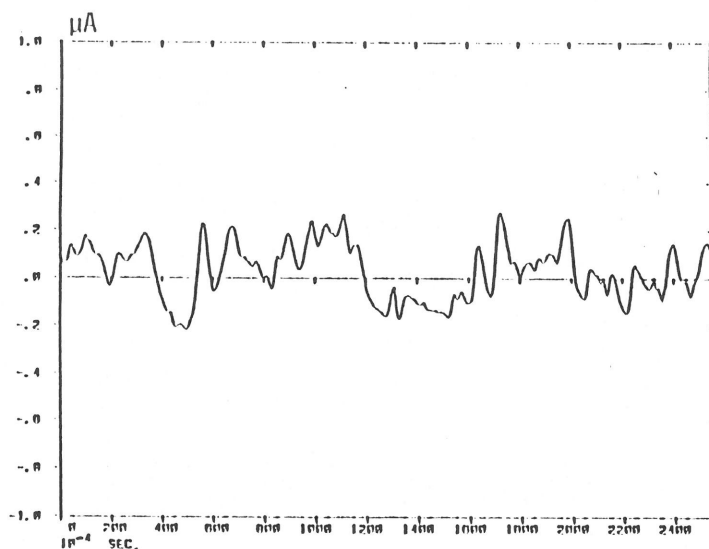
Ces résultats montrent donc clairement que les tourbillons sont très allongés dans la direction x de l'écoulement moyen \bar{U}_1 en accord avec le paragraphe 2.2.

4.2.2. Corrélations temporelles sur les microélectrodes mesurant $\tilde{\alpha}_1$ ("sondes x ") ; problème du moyennage spatial

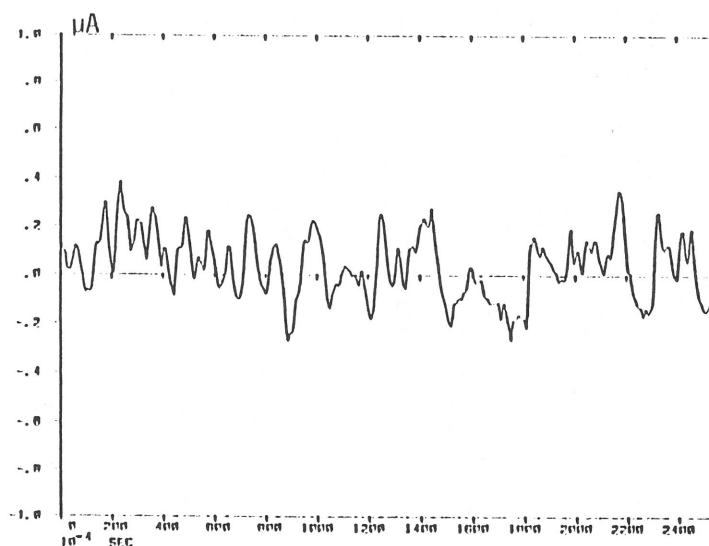
Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, l'étude des corrélations spatiales peut être conduite sans se préoccuper de la condition d'homogénéité. Il n'en est pas de même pour l'étude des corrélations temporelles, car le non respect de cette condition entraîne nécessairement une atténuation relative du signal fluctuant à toute fréquence par rapport à une sonde électrochimique ponctuelle idéale, et donc de l'intensité de turbulence.

Les figures des tableaux 3 et 4 représentent les enregistrements temporels du courant fluctuant limite de diffusion $\tilde{i}(t)$, pour deux longueurs L de microélectrodes rectangulaires dont le long côté L est orienté perpendiculairement à la direction de l'écoulement moyen (photo 9). Les nombres de Reynolds sont indiqués pour chaque figure. Ces microélectrodes ont été réalisées d'après la technique de masquage photographique décrite dans le paragraphe 3.2.2., et dont le bon fonctionnement a été vérifié au cours du paragraphe 4.2.1.1. Il apparaît clairement que lorsque Re augmente,

Re = 11250



Re = 15800



Re = 24490

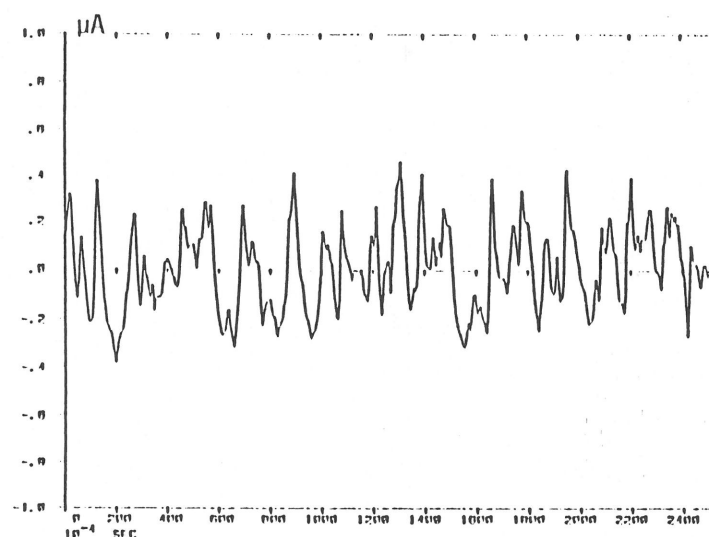
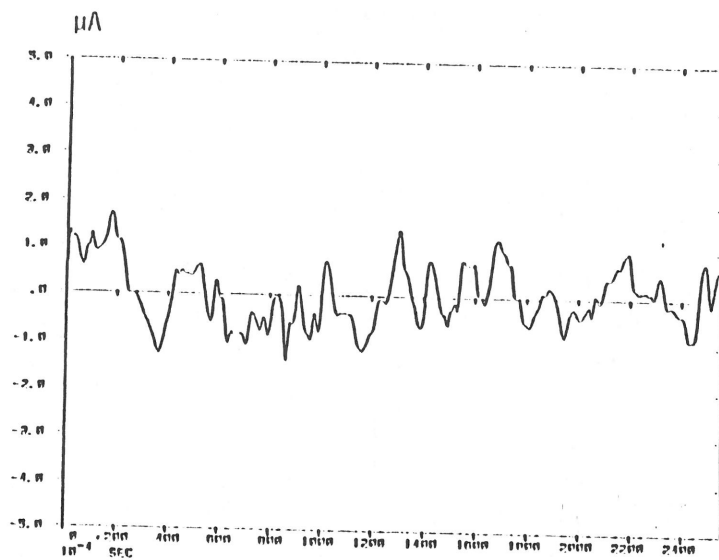
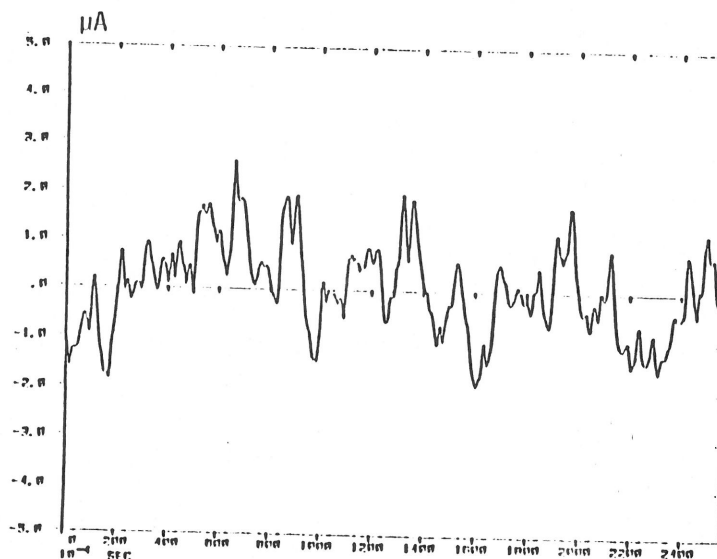


Tableau 3 : Enregistrement temporel du courant limite de diffusion fluctuant pour la microélectrode de longueur $L = 100 \mu m$.

Re = 11250



Re = 15800



Re = 24490

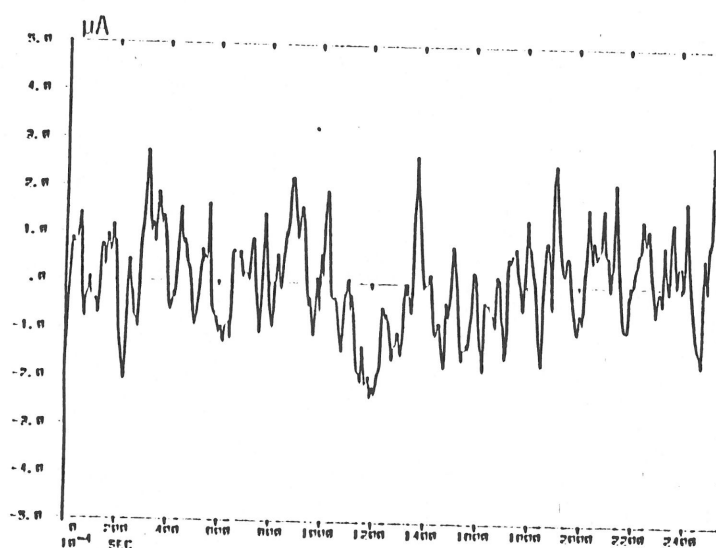


Tableau 4 : Enregistrement temporel du courant limite de diffusion fluctuant pour la microélectrode de longueur $L = 800 \mu m$.

les fluctuations des courants de diffusion, et donc les perturbations hydrodynamiques, s'amplifient. Sur ces tracés, la composante moyenne a été retirée.

4.2.2.1. Influence de la taille L des microélectrodes

J'ai mené une série de mesures avec cette configuration de microélectrodes pour déterminer de quelle manière les résultats expérimentaux sont affectés par un écoulement non homogène.

Les longueurs des microélectrodes sont données dans le tableau 2 (cf. § 4.1.1.). On peut obtenir des tailles intermédiaires en combinant des microélectrodes voisines. Le gap isolant (photo 9) entre les microélectrodes est négligeable ($\sim 5 \mu\text{m}$), aussi la relaxation du champ de concentration sur cet espace est-elle considérée comme insignifiante (cf. § 2.4.2.). Ainsi en enregistrant les courants simultanément sur 5 microsondes voisines, j'ai pu en les combinant analyser les réponses correspondant à 15 longueurs différentes.

La figure 57 représente la d.s.p. de fluctuations du courant limite de diffusion $\tilde{W}_i(f)$ pour $Re = 15800$ sur la microélectrode de longueur $L = 200 \mu\text{m}$. La figure 58 représente la d.s.p. de fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse $\tilde{W}_{\alpha_1}(f)$, déduite de la précédente par utilisation de la relation (51) du paragraphe 2.5.1. (cette d.s.p., décalée de la constante $|H(0)|^2$, a été aussi tracée sur la figure 57) :

$$\tilde{W}_{\alpha_1}(f) = \frac{\tilde{W}_i(f)}{|H(f)|^2}$$

L'erreur d'estimation sur les spectres, due au temps fini de mesure, est d'environ 20 % (§ 3.3.b.). Sur la Fig. 57, on vérifie aisément que la fréquence de coupure hydrodynamique est inférieure à celle du transport de matière.

Les Fig. 59, 60, 61, montrent les d.s.p. unidimensionnelles des fluctuations du gradient $\tilde{\alpha}_1$ obtenues à différents Reynolds et pour différentes longueurs L des microélectrodes.

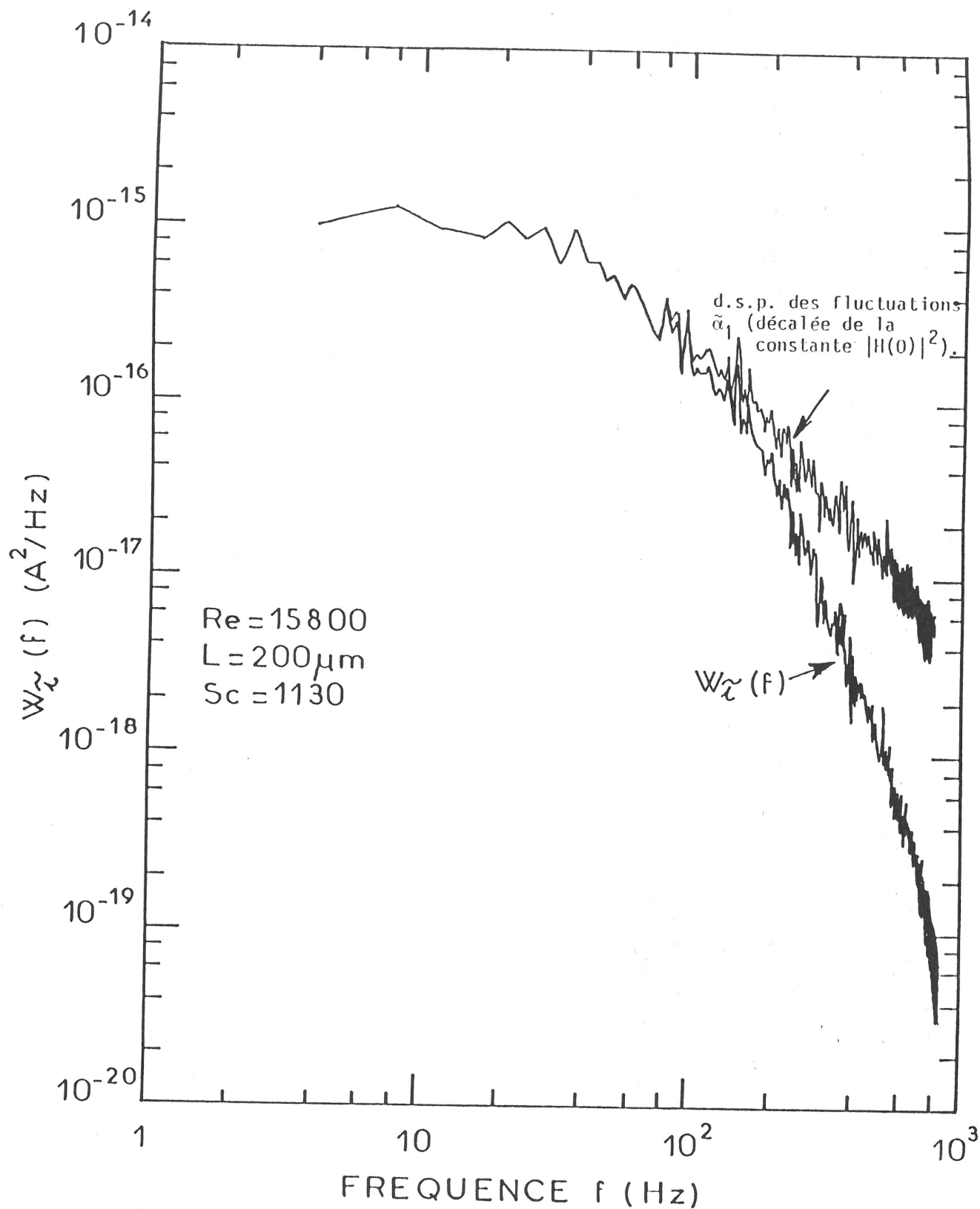


Figure 57 : d.s.p. des fluctuations du courant limite de diffusion pour la microélectrode de longueur $L = 200 \mu\text{m}$ et pour $Re = 15800$. Sur cette même figure est tracée la d.s.p. de α_1 décalée de $|H(0)|^2$. La comparaison des deux d.s.p. montre que la fréquence de coupure hydrodynamique est inférieure à celle du transport de matière.

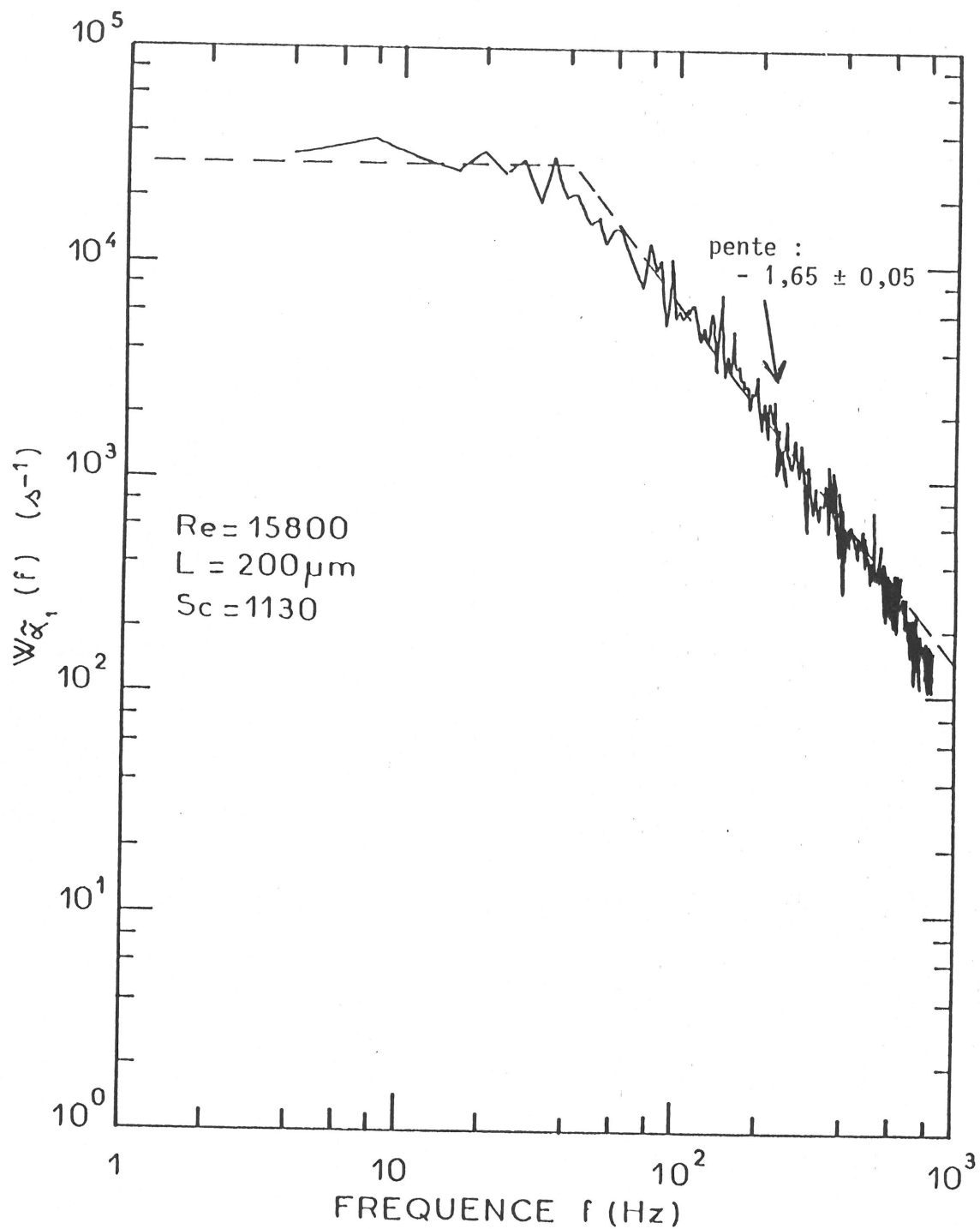


Figure 58 : d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ pour la microélectrode de longueur $L = 200 \mu\text{m}$ et $Re = 15800$. d.s.p. déduite de celle de la figure 57 en utilisant la relation :

$$W_{\tilde{\alpha}_1}(f) = \frac{W_{\tilde{v}}(f)}{|H(f)|^2}$$

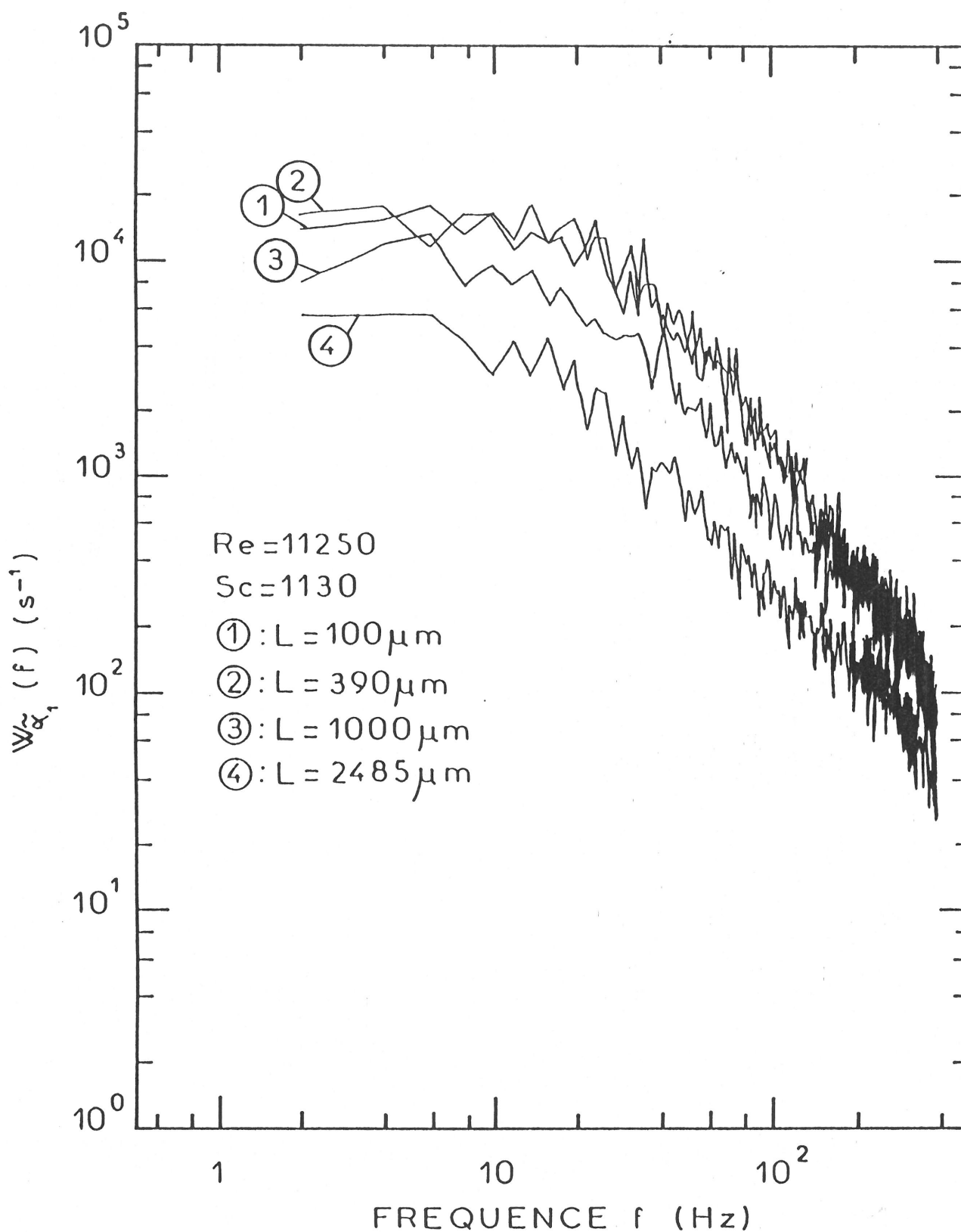


Figure 59 : d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse α_1 pour différentes longueurs L de microélectrodes et $Re = 11250$.

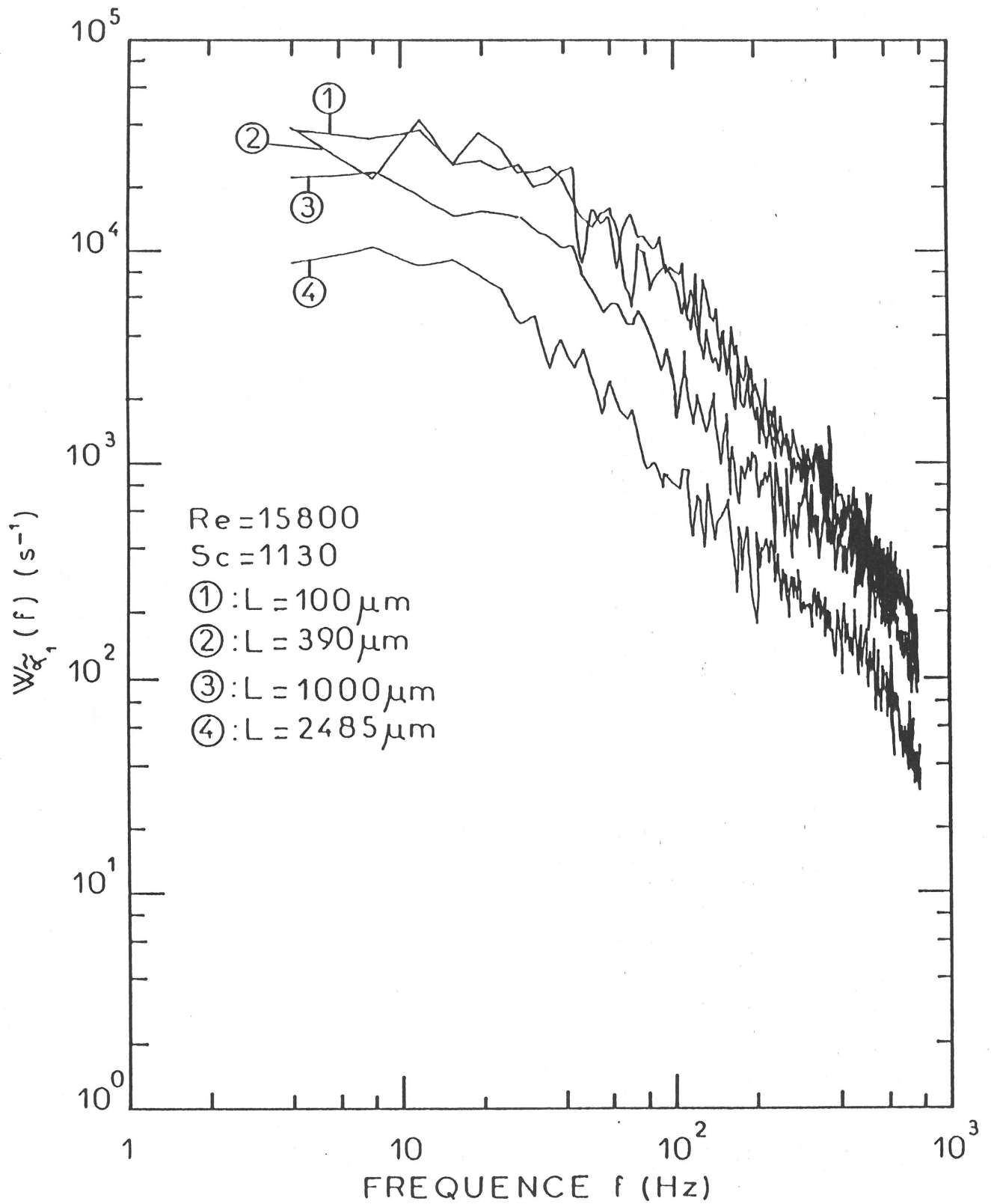


Figure 60 : d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ pour différentes longueurs L de microélectrodes et $Re = 15800$.

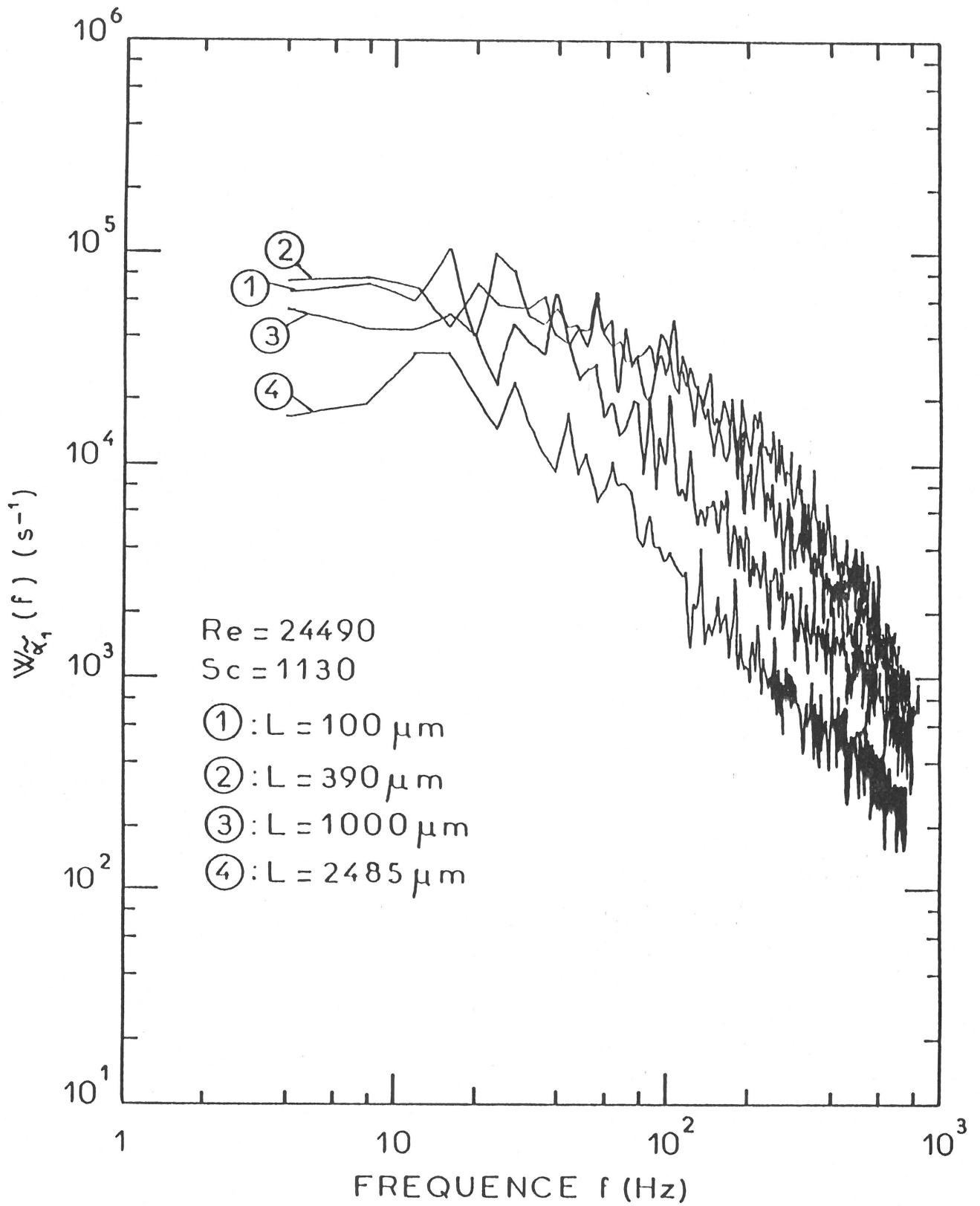
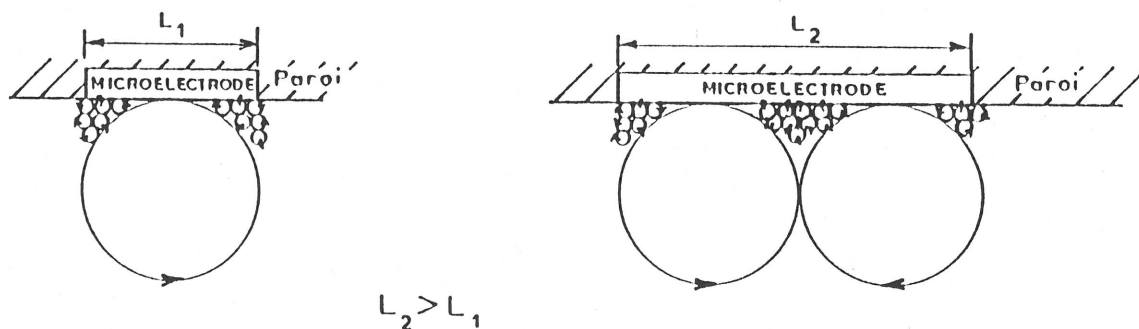


Figure 61 : d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ pour différentes longueurs L de microélectrodes et $Re = 24490$.

A partir des figures 59, 60, 61, on s'aperçoit que lorsque L augmente, la décroissance du niveau du spectre à partir d'une longueur limite est plus importante en basse fréquence qu'en haute fréquence. En haute fréquence, les spectres restent confondus avant de se détacher et de former une "bosse". Les spectres correspondant à $L = 100 \mu\text{m}$ et $L = 390 \mu\text{m}$ sont identiques pour $Re = 11250$, ce qui n'est plus vrai pour $Re = 15800$ et $Re = 24490$. Pour $L = 2485 \mu\text{m}$, les d.s.p. sont totalement disjointes. De plus, on remarque que les pentes diminuent lorsque L augmente, pour des fréquences supérieures à la fréquence de coupure.

Les petits tourbillons (les plus nombreux) contribuent pour chacun très faiblement à l'énergie totale, une augmentation faible de leur nombre par une augmentation de la taille du capteur n'aura donc que peu d'influence sur le niveau d'énergie correspondant (hautes fréquences). Les schémas de la figure ci-dessous illustrent cette propriété. Par contre, les gros tourbillons, peu nombreux, sont ceux qui imposent l'essentiel de l'énergie totale. Une faible augmentation de leur nombre, par la taille du capteur, aura une nette incidence sur le niveau d'énergie basse fréquence.



L'intensité relative de turbulence $\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle^{1/2} / \bar{\alpha}_1$ (cf. § 2.5.1.) est tracée sur la figure 62 en fonction de la longueur des microélectrodes. Sur cette même courbe, sont reportées les valeurs de l'intensité de turbulence associées aux microélectrodes en platine massif de longueur 1,7 mm

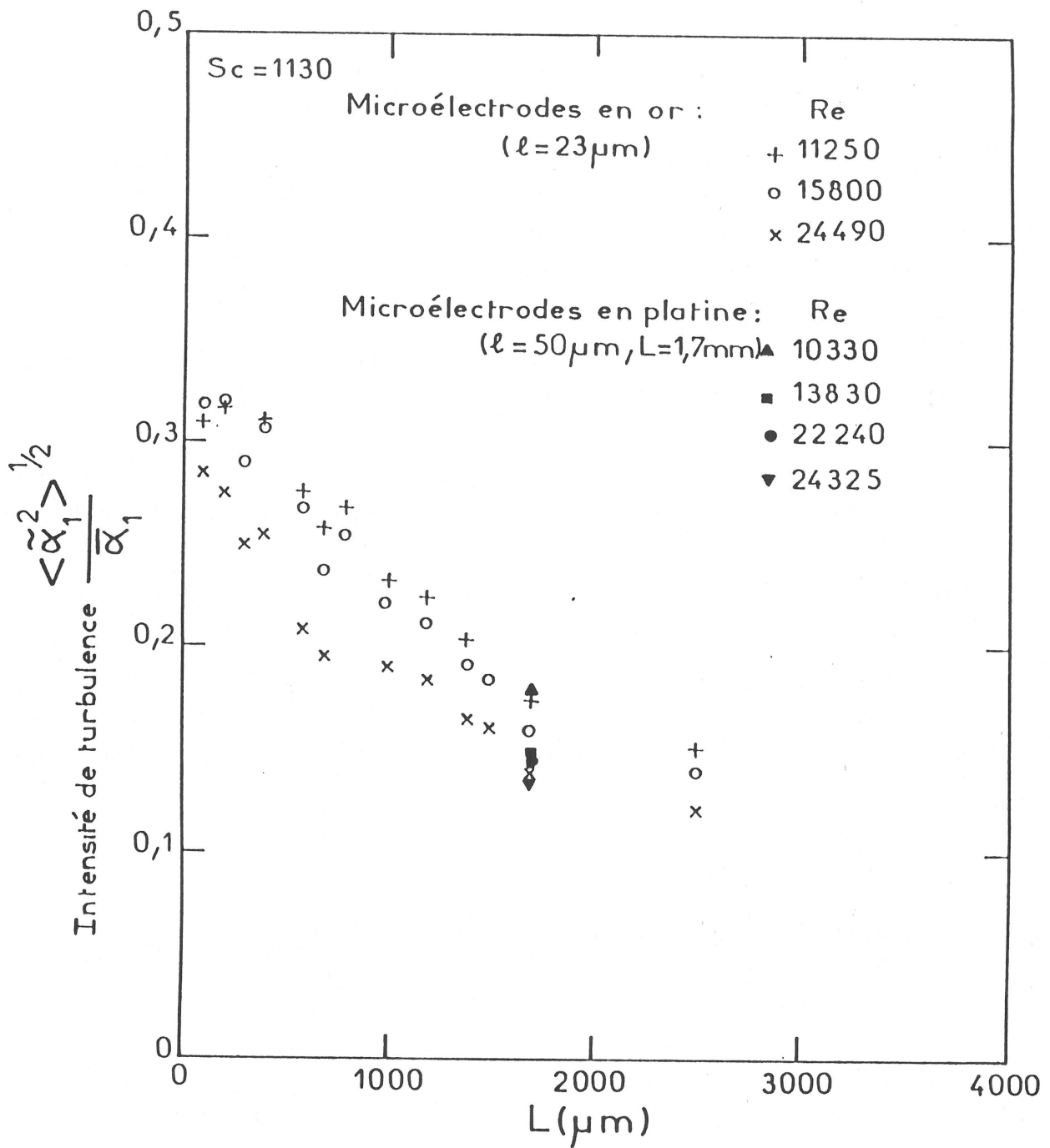


Figure 62 : Tracé de l'intensité relative de turbulence $\frac{\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle^{1/2}}{\alpha_1}$ en fonction de la longueur L des microélectrodes.

(photo 2, § 3.2.1.). Leurs valeurs s'accordent bien avec celles correspondant aux microélectrodes en or.

Pour les faibles valeurs de L , l'intensité de turbulence, au voisinage de la paroi, tombe en très bon accord avec la valeur expérimentale et théorique 0,3 [18,19,27] donnée dans le paragraphe 2.5.1. J'obtiens pour $L = 100 \mu\text{m}$ une intensité de turbulence expérimentale égale à : $0,30 \pm 0,02$.

Les capteurs électrochimiques en platine massif, utilisés avec une taille de cet ordre ($L > 1 \text{ mm}$), ne mesurent donc pas correctement la turbulence à la paroi, à moins d'apporter une correction sur la non-homogénéité de l'écoulement.

La figure 63 reproduit les valeurs de $\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle^{1/2} / \bar{\alpha}_1$ en fonction de la longueur sans dimension $L^+ = LV_0/\nu$. Les données expérimentales se réduisent bien dans cette configuration. L'intensité relative de turbulence reste constante ($\sim 0,3$) jusqu'à $L^+ \sim 20$. Cette valeur est compatible avec les mesures de corrélation transversale $g_1(z^+)$ que j'ai mesurées (cf. § 4.2.1.2.), lesquelles montrent que le zéro est atteint en $z_c^+ \sim 13$. Shaw et Hanratty [68] ont montré l'effet de la taille d'une microélectrode circulaire sur leurs mesures, mais ils se sont limités à l'étude sur l'intensité de turbulence liée au courant ($\langle \tilde{i}^2 \rangle^{1/2} / \bar{I}$), ne connaissant pas la fonction de transfert entre courant et gradient de vitesse fluctuants.

On peut remarquer qu'aucune influence significative de la dimension des microélectrodes est observée lors des mesures de corrélation spatiale, car les termes correctifs dus au moyennage spatial se simplifient dans l'équation (55) donnant $R(r)$ (cf. § 2.5.2.).

Uberoi et Kovasznay [69] apportent un terme de correction lié à la résolution spatiale d'un anémomètre à fil chaud lorsque la longueur du capteur (fil) n'est plus négligeable devant l'échelle des fluctuations. Ils donnent un rapport entre les intensités de turbulence mesurée et vraie

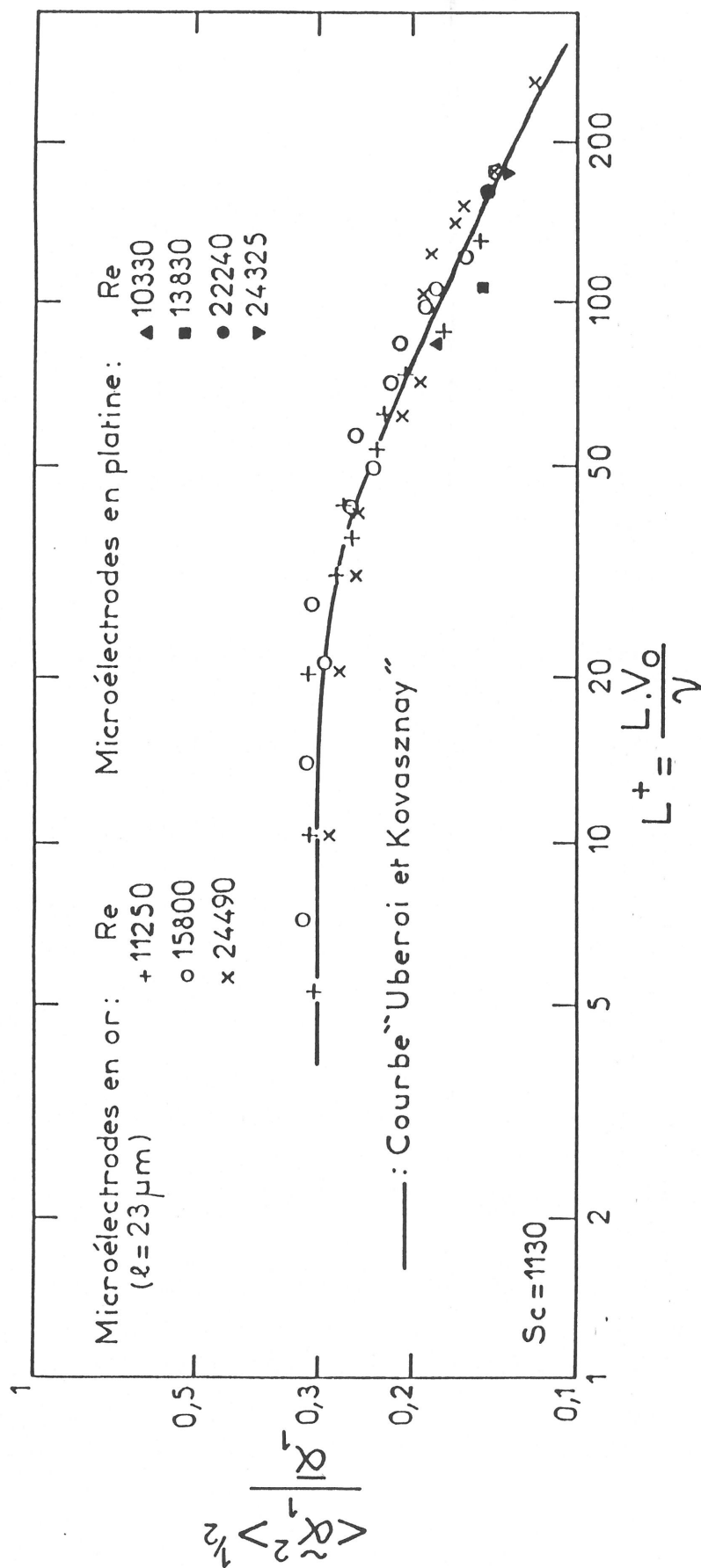


Figure 63 : Tracé de l'intensité relative de turbulence $\frac{\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle^{1/2}}{\alpha_1}$ en fonction de la longueur sans dimension L^+ des microélectrodes. La correction sur la non-homogénéité de l'écoulement apportée par Uberoi et Kovaszny [69] avec $\Lambda_f^+ = 35$ et $\frac{\langle \tilde{\alpha}_1^2 \rangle^{1/2}}{\alpha_1}$ vraie = 0,3 est tracée en trait — : $\frac{\Lambda_f^+}{L^+} \text{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi} L^+}{2 \Lambda_f^+} \right)$

(pour des spectres unidimensionnels de la composante \tilde{u}_1 de vitesse) :

$$\frac{\langle \tilde{u}_1^2 \rangle_{\text{mesurée}}}{\langle \tilde{u}_1^2 \rangle_{\text{vraie}}} = \frac{\Lambda_{f_{4x}}^+}{L^+} \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi} L^+}{2 \Lambda_{f_{4x}}^+} \right) \quad (88)$$

Uberoi et Kovasznay ont développé leur calcul dans l'hypothèse d'une turbulence homogène et isotrope. Or dans notre cas, les longueurs intégrales de corrélation dans les trois directions sont très différentes. La longueur intégrale à prendre en compte serait évidemment ici $\Lambda_{f_{3z}}^+$. Si $\Lambda_{f_{4x}}^+$ a été mesuré, $\Lambda_{f_{3z}}^+$ ne peut être clairement défini par la relation intégrale (62). Compte tenu de la courbe de la figure 50, une longueur $\Lambda_{f_{3z}}^+ \sim 35$ peut être considérée. Cette longueur donne un parfait accord entre la relation théorique d'Uberoi et Kovasznay (88) généralisée à notre problème pariétal et les résultats expérimentaux. Les résultats de la figure 63 montrent qu'aucune correction n'est à apporter tant que la micro-sonde électrochimique a une longueur L^+ inférieure à 20.

4.2.2.2. Analyse des résultats pour $L^+ \leq 20$

Les d.s.p. des fluctuations de gradients pariétaux de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ vérifiant la condition $L^+ \leq 20$ sont données, en partie, sur les figures 59, 60, 61 et la figure 58. La pente des spectres au-delà de la fréquence de coupure, dans cette gamme de Reynolds, est comprise dans le domaine :

$$1,65 \pm 0,05$$

valeur qui tombe en bon accord avec celle donnée par la seconde hypothèse de la théorie de Kolmogorov de la turbulence isotrope (cf. § 2.1.1.) sur l'existence d'un sous-domaine inertiel, au voisinage de la paroi, dans lequel les spectres ont une pente " $-\frac{5}{3}$ " ($\frac{5}{3} = 1,67$). Lorsque $L^+ > 20$, la pente diminue.

La fréquence liée à la microéchelle de Kolmogorov, l_K , ainsi que le domaine de dissipation, n'apparaissent pas sur ces spectres, compte tenu de la fréquence finie de mesure imposée par le système expérimental.

Puisque la vitesse débitante U dans le canal est beaucoup plus grande que les fluctuations de vitesse \tilde{u}_1 , on peut supposer que les perturbations sont transportées avec la vitesse U sans distortion selon l'hypothèse de Taylor [19]. Le nombre k est alors relié à la fréquence f par :

$$k = \frac{2\pi f}{U}$$

En utilisant cette relation, je donne sur la figure 64 les d.s.p. $\tilde{W}_{\alpha_1}(k)$. Sur cette figure, il apparaît que le nombre d'onde de coupure k_c est indépendant de Re (alors que la fréquence de coupure est multipliée par 3 lorsque Re passe de 11250 à 24490) :

$$k_c = 1,9 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur correspond à une longueur d'onde de l'ordre de 3,3 cm (5,5 fois plus grand que la demi-hauteur du canal qui limite la taille des plus gros vortex dans le plan (y,z)). Les perturbations sont donc très étirées dans la direction de l'écoulement moyen, comme je l'ai déjà vérifié lors des mesures de corrélations spatiales (cf. § 4.2.1.).

Les spectres peuvent être exprimés sans dimension par l'utilisation des grandeurs ϵ et ν (cf. § 2.1.) :

$$\phi_1(k, l_K) = \frac{W_1(k)}{(\epsilon \nu^5)^{1/4}} \propto (l_K k)^{-5/3}$$

$W_1(k)$ est le spectre unidimensionnel de vitesse fluctuante \tilde{u}_1 et $\phi_1(k, l_K)$ la fonction universelle. Le taux d'énergie dissipée par unité de masse ϵ est donné à partir du spectre $W_1(k)$, dans le cas de la turbulence isotrope, par [16] :

$$\epsilon = 15 \nu \int_0^{\infty} k^2 W_1(k) dk = 15 \nu y^2 \int_0^{\infty} k^2 \tilde{W}_{\alpha_1}(k) dk$$

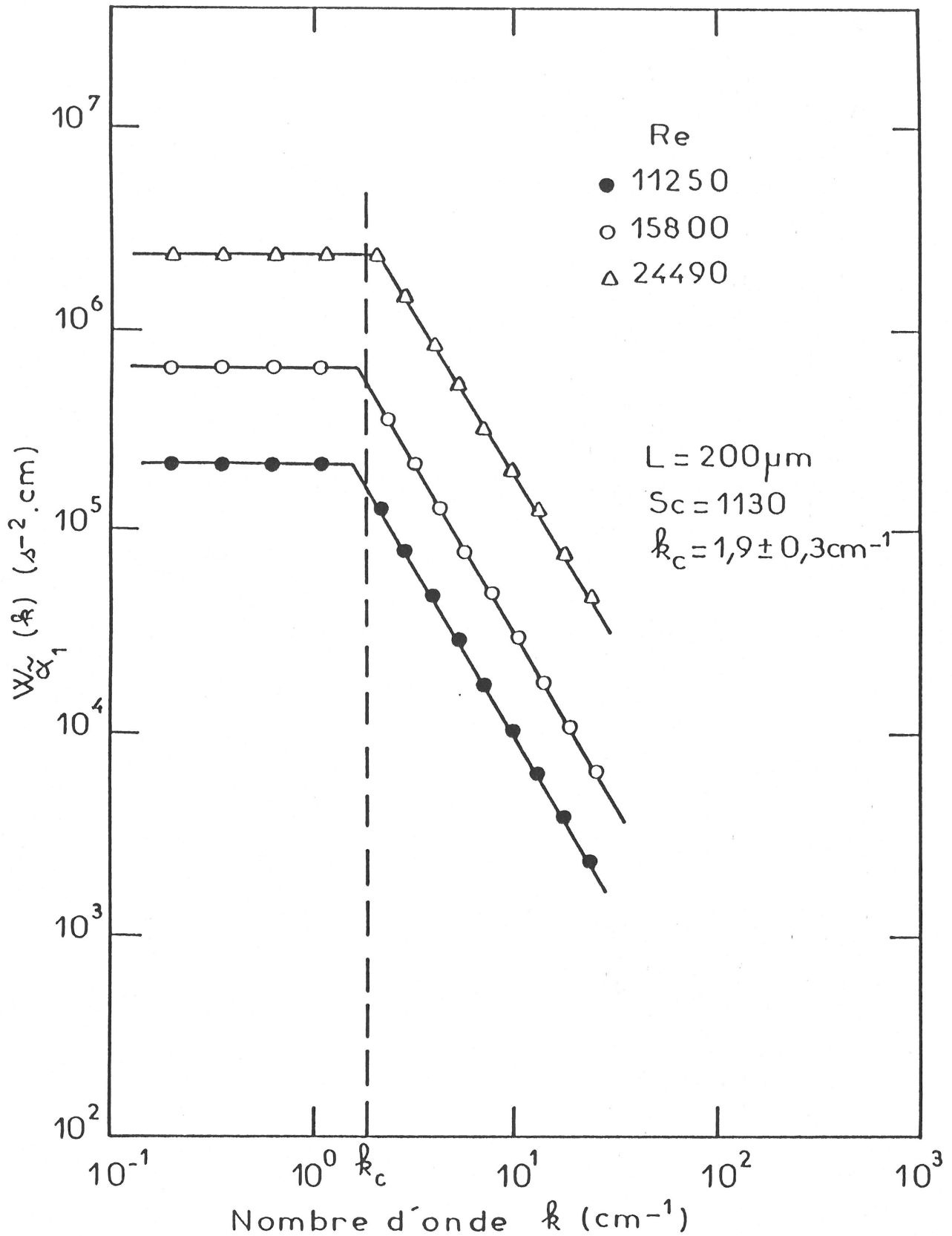


Figure 64 : d.s.p. des fluctuations du gradient pariétal longitudinal de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ en fonction du nombre d'onde pour une microélectrode de longueur $L = 200 \mu\text{m}$ et différents nombres de Reynolds Re .

dans la sous-couche visqueuse pariétale. La courbe $k^2 W_{\tilde{\alpha}_1}(k)$ augmente en $k^{1/3}$ dans le sous-domaine inertiel jusqu'à $k = k_K$, puis chute rapidement au-delà de k_K , dans le domaine de dissipation. Aussi pour calculer ϵ est-il nécessaire de connaître le début du domaine de dissipation (et donc k_K ou l_K), domaine qui n'a pu être atteint.

Une valeur majorante peut être estimée pour l_K à partir des d.s.p. de $W_{\tilde{\alpha}_1}(k)$ mesurées :

$$l_K = \left(\frac{\nu^3}{\epsilon}\right)^{1/4}$$

La microéchelle de Kolmogorov, déduite de ces considérations et calculée dans la zone $y^+ = 5$ où sont valables ces calculs (couche visqueuse pariétale), varie entre 70 μm et 48 μm lorsque Re passe de 11250 à 24490. Cette valeur s'accorde avec l'ordre de grandeur trouvé habituellement ($\sim 100 \mu\text{m}$).

CONCLUSION

Bien qu'occupant une place modeste par rapport à d'autres méthodes en Mécanique des Fluides, la méthode électrochimique est l'une des rares à permettre l'approche de la région pariétale sans perturber l'écoulement. Certaines de ses limitations (limites du domaine d'homogénéité de l'écoulement, possibilité d'accéder aux propriétés de l'écoulement dans les trois dimensions de l'espace) tiennent en partie à la difficulté de réaliser des capteurs électrochimiques de taille suffisamment petite et de géométrie appropriée.

Aussi ai-je développé dans ce travail une nouvelle technique de réalisation des microélectrodes qui fait appel à un procédé de masquage photographique utilisé en microélectronique et permet de définir un contour avec une précision voisine du micron. J'ai utilisé ces capteurs pour étudier les propriétés statistiques d'un écoulement turbulent bidimensionnel dans un canal rectangulaire lisse de rapport d'aspect 10.

Dans un premier temps, j'ai déduit le coefficient de frottement à la paroi à partir de la mesure du courant limite de diffusion stationnaire en présence d'un couple oxydo-réducteur et au moyen de microélectrodes sensibles à la composante du gradient pariétal suivant la direction de l'écoulement moyen, et j'ai obtenu :

$$C_f = 0,066 Re^{-1/4}$$

Dans un deuxième temps, je me suis intéressé aux fluctuations temporelles du courant limite de diffusion, connaissant la fonction de transfert entre courant et gradient pariétal de vitesse $\tilde{\alpha}_1$ fluctuants. J'ai alors analysé les densités spectrales de puissance (d.s.p.) des fluctuations du courant à partir de celles des fluctuations du gradient longitudinal $\tilde{\alpha}_1$. La variation des autospectres avec la fréquence pour des

microélectrodes sensibles à $\tilde{\alpha}_1$, ainsi que l'intensité de turbulence mettent en relief le problème du moyennage spatial lié au concept d'homogénéité de l'écoulement. Ainsi, à l'aide de microélectrodes dont la longueur réduite L^+ varie de 5 à 250, j'ai montré que l'écoulement reste homogène sur la surface du capteur tant que $L^+ < 20$. On a alors dans ces conditions au voisinage immédiat de la paroi :

$$\sqrt{\langle \tilde{u}_1^2 \rangle} = 0,3 \bar{u}_1$$

J'ai vérifié aussi qu'une relation de la forme :

$$\frac{\langle \tilde{u}_1^2 \rangle \text{ mesurée}}{\langle \tilde{u}_1^2 \rangle \text{ vraie}} = \frac{\Lambda_{fz}^+}{L^+} \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi} L^+}{2 \Lambda_{fz}^+} \right)$$

permet de corriger l'effet d'écoulement non-homogène lorsque la microélectrode a une dimension plus grande que celle des perturbations.

M'étant placé dans les conditions d'homogénéité, j'ai montré à partir des propriétés des autospectres que l'hypothèse d'un écoulement turbulent isotrope au voisinage de la paroi s'applique en conformité avec la théorie de Kolmogorov sur l'existence d'un sous-domaine inertiel, dans lequel les spectres d'énergie ont une pente $-5/3$. Le nombre d'onde associé à la fréquence de coupure du spectre est indépendant du nombre de Reynolds. La micro-échelle de Kolmogorov est expérimentalement estimée entre $70 \mu\text{m}$ et $48 \mu\text{m}$ lorsque le nombre de Reynolds passe de 11250 à 24490.

En utilisant des ensembles de microélectrodes identiques, j'ai mesuré des coefficients de corrélation spatiale longitudinale et transversale donnant accès à la dimension des tourbillons. Ces résultats expérimentaux m'ont confirmé l'existence d'un écoulement turbulent localement isotrope au voisinage immédiat de la paroi. Ils montrent aussi que les tourbillons sont très allongés dans la direction de l'écoulement moyen et se prolongent jusqu'à la paroi. La condition limite d'un écoulement

homogène ($L^+ < 20$) est cohérente avec les petites dimensions de tourbillons déterminées à partir de la mesure du coefficient de corrélation $g(z^+)$.

A partir de la mesure du courant moyen de diffusion, j'ai montré qu'une microélectrode rectangulaire, dont le long côté est orienté parallèlement à la direction de l'écoulement moyen ("sondes z") mesure, dans certaines conditions, le gradient pariétal transversal de vitesse $\tilde{\alpha}_3$. Sur une microélectrode "contrôlée", j'ai obtenu à partir de la mesure du courant moyen, comme loi du coefficient de diffusion turbulente :

$$\frac{D_{Ty}}{\nu} = 2,72 \cdot 10^{-4} y^{+3}$$

indiquant que la diffusion turbulente devient importante pour une distance de la paroi telle que $y^+ > 1,7$.

Le développement de la technique de réalisation des microélectrodes ouvre de très nombreuses perspectives permettant l'utilisation des mesures électrochimiques dans des domaines qui lui étaient jusqu'à présent interdits. On peut aussi envisager de les implanter sur des supports quelconques dans des études de nature plus appliquée : comportement de fluides naturels tels que l'eau de mer, l'eau de pluie, ou de fluides biologiques tels que le sang ; ruissellement sur les façades, coques de navire, ... La technique de réalisation des microélectrodes proposée dans ce travail n'a cependant pas résolu tous les problèmes, notamment ceux liés au substrat, à la tenue dans le temps du dépôt conducteur, à la sortie des contacts électriques. Aussi, ce type de capteur n'aura d'avenir industriel que dans la mesure où ces problèmes auront été résolus.

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

- [1] S. CORRSIN
In Proc. Symp. on Naval Hydrodynamics, p. 373, 1956.
- [2] S.J. KLINE, P.W. RUNSTADLER
J. Appl. Mech., Trans. ASME 26, 166, 1959.
- [3] S.J. KLINE, W.C. REYNOLDS, F.A. SCHRAUB, P.W. RUNDSTADLER
J. Fluid Mech., 30, 741, 1967.
- [4] G. COMTE-BELLOT
Ecoulement turbulent entre deux parois parallèles. Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, n° 419, 1965.
- [5] J. LAUFER
National Advisory Committee For Aeronautics. Report 1174, 1954.
- [6] H.P. BAKEWELL, J.L. LUMLEY
Phys. Fluids, 10, 1880, 1967.
- [7] F.D. MELLING, J.H. WHITELAW
Principal and practices of Laser Doppler Anemometry, Academic Press, 1976.
- [8] D.W. BAKER
I.E.E.E. Trans. Sonics Ultrason., 17, n° 3, 170, 1970.
- [9] E. GUYON, P. JENFFER, A. D'ARCO, M. CLOITRE
European Journal of Physics, 2, 193, 1981.
- [10] G. COMTE-BELLOT
CEA-EDF, Cycle de conférences sur les techniques de mesure dans les écoulements, Ermenonville, sept. 1973.
- [11] M. LEBOUCHE
Contribution à l'étude des mouvements turbulents des liquides par la méthode polarographique.
Thèse d'Etat, Nancy, 1968.

- [12] R.B. DEAN
IC Aero Report 74-11, Dec. 1974, Imperial College of Science and Technology, Department of Aeronautics, London, England.
- [13] V.C. PATEL , M.R. HEAD
J. Fluid Mech., 38, 181, 1969.
- [14] B. PY
Int. J. Heat Mass Transfer, 16, 129, 1973.
- [15] J.T. DAVIES
Turbulence Phenomena, Academic Press, 1972.
- [16] A.S. MONIN, A.M. YAGLOM
Statistical Fluid Mechanics, II, The Mit Press, edited by John L. Lumley, England.
- [17] H.S. SCHLICHTING
Boundary Layer Theory, 6th Edition, Mac Graw Hill, 1968.
- [18] W.R.C. PHILLIPS
The Physics of Fluids, volume 30, n° 8, p. 2354, August 1987.
- [19] J.O. HINZE
Turbulence, 2nd Edition, Mac Graw Hill.
- [20] A.A. TOWNSEND
The structure of turbulent shear flow, Cambridge University Press, 1956.
- [21] A.A. TOWNSEND
In Proc. IUTAM Symp. om Grenzschichtforschung, Freiburg (ed. H. Görtler) p. 1, Springer, 1958.
- [22] L.P. REISS, T.J. HANRATTY
AICHE J., 8, 245, 1962.
- [23] L.P. REISS, T.J. HANRATTY
AICHE J., 9, 154, 1963.
- [24] K.K. SIRKAR, T.J. HANRATTY
J. Fluid Mech., 44, 605, 1970.

- [25] K.K. SIRKAR, T.J. HANRATTY
J. Fluid Mech., 44, 589, 1970.
- [26] W.W. WILLMARTH, B.J. TU
Physic Fluids Suppl., 10, S134, 1967.
- [27] T.J. HANRATTY, L.G. CHORN, D.T. HATZIAVRAMIDIS
Physic Fluids, 20, S112, 1977.
- [28] R.F. BLACKWELDER, H. ECKELMANN
In Structure and Mechanisms of Turbulence I (ed. H. Fiedler),
Lecture Notes in Physics, Vol. 75, Springer, 1978.
- [29] A.E. PERRY, M.S. CHONG
J. Fluid Mech., 119, 173, 1982.
- [30] P. MOIN, J. KIM
J. Fluid Mech., 155, 441, 1985.
- [31] A.A. TOWNSEND
The structure of turbulent shear flow, 2nd Ed., Cambridge University
Press, 1976.
- [32] A.E. PERRY, S. HENBEST, M.S. CHONG
J. Fluid Mech., 165, 163, 1986.
- [33] C.S. LIN, E.B. DENTON, H.S. GASKILL, G.L. PUTTMANN
Ind. Engng. Chem., 43, 2136, 1951.
- [34] A.J. BARD, L.R. FAULKNER
Electrochemical methods, John Wiley and Sons, USA.
- [35] W.G. LEVICH
Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Inc., 1962.
- [36] W.H. CORCORAN, F. PAGE, W.G. SCHLINGER, B.H. SAGE
Engineering and Process Development, Industrial and Engineering
Chemistry, Vol. 44, p. 410, 1952.
- [37] R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT
Transport Phenomena , John Wiley and sons, Inc. New York, 1960.
- [38] C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET, L. VIET
Electrochim. Acta, 25, 1027, 1980.

- [39] J.S. SON, T.J. HANRATTY
AIChE J., 13, 689, 1967.
- [40] D.A. SHAW, T.J. HANRATTY
AIChE J., 23, 28, 1977.
- [41] J.A. CAMPBELL, T.J. HANRATTY
AIChE J., 28, 988, 1982.
- [42] R.J. GOLDSTEIN
Fluids Mechanics Measurements, Chapter 11, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1983.
- [43] S.C. LING
J. of Heat Transfer, Transactions of the ASME, p. 230, 1963.
- [44] B. PY, J. GOSSE
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 269, Série A, p. 401, sept. 1969.
- [45] J.E. MITCHELL, T.J. HANRATTY
J. Fluid Mech., 26, 199, 1966.
- [46] J. MAX et Coll.
Méthodes et Techniques de traitement du signal, 3e édition, Tome 1, Masson, 1981.
- [47] V.E. NAKORYAKOV, O.N. KASHINSKY, B.K. KOZMENKO
Electrochemical Method for Measuring Turbulent Characteristics of Gas-Liquid Flows, IUTAM Symp., Nancy, France, 1983.
- [48] G. FORTUNA, T.J. HANRATTY
Int. J. Heat Mass Transfer, 14, 1499, 1971.
- [49] T. MIZUSHINA, T. MARUYAMA, S. IDE, Y. MIZUKAMI
J. Chem. Engng Jap., 6, 152, 1973.
- [50] J.Y. DUMAINE
Lett. Heat Mass Transfer, 8, 293, 1981.
- [51] A. AMBARI, C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET
Int. J. Heat Mass Transfer, 29, 35, 1986.
- [52] R.D. PATEL, J.J. McFEELY, K.R. JOLLS
AIChE J., 21, 259, 1975.
- [53] W.J. ALBERY, A.R. HILLMANN, S. BRUKENSTEIN
J. Electroanal. Chem., 100, 687, 1979.

- [54] C. DESLOUIS, C. GABRIELLI, Ph. SAINTE ROSE FANCHINE, B. TRIBOLLET
J. Electrochem. Soc., 129, 107, 1982.
- [55] B. TRIBOLLET, J. NEWMAN
J. Electrochem. Soc., 130, 2016, 1983.
- [56] J. NEWMAN
Electrochemical Systems, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973.
- [57] J. NEWMAN
Ind. Engng Chem., 7, 514, 1968.
- [58] M.A. VOROTYNTSEV, S.A. MARTEM'YANOV, B.M. GRAFOV
J. Electroanal. Chem., 179, 1, 1984.
- [59] H.J. LEUTHEUSSER
Turbulent flow in rectangular ducts. Proc. ASCE, J. Hydraulics Div.,
Vol. 89, n° HY3, p. 1, 1963.
- [60] D. LAMOUCHE
Contacts ohmiques sur l'arséniure de gallium : utilisation de la
méthode de dépôt autocatalytique.
Thèse de Docteur Ingénieur, Ecole Centrale de Lyon, 1984.
- [61] Y. OKINAKA
Plating, p. 914, sept. 1970.
- [62] Y. OKINAKA
J. Electrochem. Soc., 120, 739, 1973.
- [63] Y. OKINAKA, R. SARD, C. WOLOWODIUK, W.H. CRAFT, T.F. RETAJCZYK
J. Electrochem. Soc., 121, 56, 1974.
- [64] L.A. D'ASARO, S. NAKAHARA, Y. OKINAKA
J. Electrochem. Soc., 127, 1935, 1980
- [65] F. HUET
Etude théorique et expérimentale du comportement stochastique d'un
interface métal-électrolyte pour l'analyse du bruit électrochimique
en régime stationnaire.
Thèse de Doctorat d'Etat, Paris 6, 1984.
- [66] M.R. HEAD, P. BANDYOPADHYAY
J. Fluid Mech., 107, 297, 1981.

- [67] J.A. CAMPBELL, T.J. HANRATTY
AIChE J., 29, 215, 1983.
- [68] D.A. SHAW, T.J. HANRATTY
AIChE J., 23, 160, 1977.
- [69] M.S. UBEROI, L.S.G. KOVASZNAY
Appl. Math., 10, 375, 1953.
- [70] P. DELAGE
Contribution au développement de moyens de mesure adaptés pour
l'étude des écoulements turbulents au voisinage des parois :
Anémométrie LASER et polarographique.
Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy, 1979.
- [71] J.E. MITCHELL
Investigation of wall turbulence using a diffusion-controlled
electrode.
Ph.D. Thesis, Illinois URBANA, 1965.

A N N E X E 1

FORMULES ET PREPARATION DES SOLUTIONS [60,64]

1. Bain d'activation pour GaAs

Pour 900 ml :

- dissoudre 0,3 g de PdCl_2 dans 9 ml HCl pur \rightarrow solution 1
 - diluer 1 dans 5 ml H_2O déionisée (18 $\text{M}\Omega\text{cm}$)
 - ajouter 864 ml d'acide acétique glacial
 - ajouter 22 ml d'acide fluorhydrique (40 %)
 - stocker dans une fiole en Téflon ou polypropylène
- température de fonctionnement : 20°C

2. Bain de dépôt d'or

Deux formulations sont particulièrement recommandées :

BAIN A	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	(0.864 g/l)
	KOH	0,2 M	(11,2 g/l)
	KCN	0,1 M	(6,5 g/l)
	KBH_4	0,2 M	(10,8 g/l)

vitesse de dépôt sur substrat Au = 5 $\mu\text{m/hr}$

vitesse de dépôt sur substrat GaAs activé 30 minutes :

1 $\mu\text{m}/40$ minutes.

BAIN B	KAu(CN)_2	0,02 M	(5,5 g/l)
	KOH	0,2 M	(11,2 g/l)
	KCN	0,1 M	(6,5 g/l)
	KBH_4	0,2 M	(10,8 g/l)

vitesse de dépôt sur substrat Au : 2 $\mu\text{m/hr}$

vitesse de dépôt sur GaAs activé 30 minutes : 0,4 $\mu\text{m}/40$ minutes

Pour le stockage, il est préférable de préparer une solution concentrée 5 fois. La dilution s'effectue au dernier moment avant le dépôt.

Mode de préparation de la solution concentrée 5 fois (pour 1 litre) :

- Dissoudre 56 g KOH dans 500 ml H_2O
- Ajouter 54 g KBH_4 - Agiter jusqu'à dissolution complète
→ solution 1
- Dissoudre 32,5 g KCN dans 200 ml H_2O - Ajouter KAu(CN)_2 4,3 g -
Agiter jusqu'à dissolution complète → solution 2
- Ajouter 1 et 2 et compléter jusqu'à un litre avec H_2O
- Filtrer
- Stocker dans une bouteille Téflon ou polypropylène

Ne pas fermer hermétiquement la bouteille de stockage car le bain libère lentement de l'hydrogène au repos. Cette solution peut être conservée un mois sans altération notable de ses caractéristiques.

Pour schématiser, on peut utiliser le bain A pour des dépôts épais ($>$ à 1 μm) et rapides, et B pour des dépôts plus fins et uniformes.

J. Electroanal. Chem., 00 (1987) JEC09346
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

TRANSIENT MASS TRANSFER AT PARTIALLY BLOCKED ELECTRODES: A WAY TO CHARACTERIZE TOPOGRAPHY *

A. CAPRANI, C. DESLOUIS, S. ROBIN and B. TRIBOLLET

*LP 15 C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", Université Pierre et Marie Curie, Tour 22, 4,
place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)*

(Received 17th March 1987; accepted 17th July 1987)

ABSTRACT

The current frequency response at a rotating disk electrode with a non-uniform reactivity is analysed for two types of sinusoidal perturbation: on the one hand, the angular speed is modulated, the potential being fixed (EHD impedance), and on the other hand, the electrode potential is modulated, the speed being fixed (usual ac impedance). In the low frequency range, the response behaviour corresponds to that of a uniform accessible disk electrode. In the high frequency range, its response is similar to the response of an isolated active site. The frequency lag between the two regimes is related to the dimension of the active site and to its radial coordinate.

INTRODUCTION

Kinetic processes at solid electrodes are ordinarily idealized by considering the metal–electrolyte interface as uniformly reactive. This considering the metal–electrolyte interface as uniformly reactive. This condition is far from being fulfilled not only for evolving interfaces (active dissolution, electrodeposition) but also when the surface remains unchanged, e.g. on noble electrodes. In the latter case, indeed, some pollutants are always expected to adsorb on the most active points of the surface, such as dislocations. The adsorption study of organic compounds on platinum electrodes, for example by Horanyi et al. [1], using a tracer technique, could be analysed in terms of the usual isotherms, but no information about the distribution of the adsorbed species was given.

In addition, the structure heterogeneity of the substrate is not a necessary condition for the existence of a spatial distribution adsorption. It has been shown [2]

* This paper is dedicated to the memory of Dr. Ph. Morel, who contributed substantially to the field of partially blocked electrodes.

that the presence of a catalytic elementary step and/or lateral interactions between adsorbates may lead to such a stable or even time-dependent adsorption.

The surface heterogeneity can sometimes be revealed by the final aspect of the surface, but in most cases it is concealed because a dynamic equilibrium proceeds, due to some levelling physical processes: surface diffusion for electrodeposition, enhancement of the local mass-transfer rate around peaks in the case of active dissolution. This concept hence casts some doubt on the meaning of some of the kinetic parameters deduced from the experimental data, i.e. the rate constant k_0 , which could even be potential-dependent if the surface activity itself varies with the potential. However, the transfer coefficient α is usually found to be constant because the effect concerns the actual value of the current density.

In contrast to the situation where electron transfer controls the kinetics, mass transport towards a non-uniformly reactive electrode may depend strongly on the relevant distribution when the control is under convective diffusion. Povarov and co-workers showed deviations of the limiting current at a RDE with respect to the Levich equation for a redox reaction ($\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$) occurring on gold and some other noble metals [3,4]. These deviations were ascribed to reduction of the geometrical area offered to the reaction. This property was therefore exploited in many further investigations as a way to reach the topographical characteristics of the electrode surface. The first work to propose a theoretical analysis to this problem was that by Landsberg and co-workers [5-7] following a concept developed in electrical engineering and formerly used by Smythe [8]. This calculation was carried out for an interface composed of purely conducting and purely insulating areas arranged in a two-dimensional periodical array defined by two parameters: the blocking ratio ψ of the insulating area to the overall geometrical area, and the dimension d of the active sites, these being of regular shape, i.e. small disks. This first contribution, which led to an approximate analytical solution, was then improved in further studies by Levart et al. [9], who derived numerical calculations on a similar geometry by taking into account all the diffusion terms in the mass balance equation. However, they used the Nernst approximation and dropped the convective terms like their predecessors. For a highly blocked surface, a direct solution was obtained [10] by summing the effects of every active site considered as an independent microelectrode, for which the exact solution is known [11], provided that the diffusion terms with respect to the radial and tangential coordinates in a cylindrical system could be ignored.

For moderate blocked ratio values ($0.5 < \psi < 1$), some contributions, such as that of Filinovsky [12], attempted to consider the convective terms for two-dimensional concentration fields but again disregarded the diffusion terms in directions parallel to the electrode plane. In this ψ range, the roles of the convective terms and the radial and tangential diffusive terms can be of comparable importance.

From the experimental viewpoint, several papers, following the early publications of Povarov and co-workers [3,4] mentioned above, dealt with the role of hydrogen as a blocking adsorbed species in the case of the corrosion of titanium in acidic media [13-15] and in the case of iron corrosion in H_2SO_4 solutions [16,17]. However, in

both cases, the action of oxygen, which is electrochemically reduced on the bare areas of the metal and chemically reduced with the loosely linked hydrogen species, complicated the analysis.

It therefore appeared that the information coming from the steady-state technique could not be unambiguously unravelled in general, and that a comprehensive description of the topography leading to a defined (ψ, d) couple cannot thus be expected.

In fact, all the descriptions put forward could be summarized for moderate Ω ranges by a relation of the form

$$I_d^{-1} = \lambda \Omega^{-1/2} + \mu$$

where λ and μ are related to the blocking ratio ψ and to the characteristic site dimension d .

A first problem is that there is not a one-to-one relation between the measured couple (λ, μ) and the (ψ, d) couples. Secondly, such a relation $I_d^{-1}(\Omega^{-1/2})$ can be found for other processes such as diffusion through a porous layer [18] and coupling to a preceding chemical reaction of first order [19].

To overcome these drawbacks, Landsberg and Thiele [5] recommended, in the early 1970, the use of transient techniques. During the last 5 years, these techniques, such as electrochemical and EHD impedances [17,19,20], chronopotentiometry and amperometry [21], linear potential sweep and cyclic voltammetry [22] have been carried out increasingly.

In very recent work, Lorenz and co-workers [23,24] analysed ac impedance diagrams on the basis of a partially active electrode model, deduced from the Smythe representation, to give an account of experimental data for the system Ag/Ag^+ . They assumed that two diffusion regions could be distinguished: one, far from the electrode surface, is dominated by linear diffusion; closer to the interface there is non-linear diffusion due to the curvature of the current streamlines and the molecular diffusion terms following the radial coordinate cannot be ignored. This analysis led to the existence of two diffusion time constants appearing in the Nyquist diagram as two capacitive loops. However, it is not so simple to deduce a quantitative description for the interface firstly since the linear and non-linear diffusion cannot be arbitrarily separated in such a way, and secondly because convective diffusion was not taken into account. Moreover, even in the mid-frequency range, coupling with charge transfer cannot be avoided and this makes the characterization of the second diffusion time constant more difficult.

For this last reason we thought it more adequate to modulate mass transfer specifically by means of the electrohydrodynamic (EHD) impedance technique [25,26], in which the current response to a sinusoidal speed modulation of the disk electrode is analysed with frequency at a constant potential. But since the effect of convection was to be considered, it was impossible to derive quantitative calculations with the periodical arrays of active/inactive sites used so far, because they do not fit the symmetry of the hydrodynamic field and, therefore, that of the concentration field.

An attempt was recently made by Levart [27] to determine the steady-state concentration distribution with all the diffusion and convective terms, but due to memory size limitations, he analysed only the effect of a few interacting sites. As we intended to develop a thorough numerical integration of the complete mass balance equation by focusing on the interactions which occur between one site and the overall electrode surface, simplest model which meets these requirements therefore, consists in placing a unique small active site at the beginning of the trailing edge of a large active electrode. It has the additional advantage of offering a validation of the theory with an easy-to-build experimental model.

The results of this work will demonstrate that the extension of the behaviour of one site to a space distribution (at least for active sites of the same dimension) was qualitatively justified.

In this paper, we will firstly report on the calculation of the stationary concentration field for this geometry, and from the transient values, we will deduce the variations with frequency of the diffusion and EHD impedances. We will compare the calculations to the data obtained with an especially devised model electrode.

THEORY

Statement of the problem

A unique small active site close to a uniformly accessible rotating disk electrode is considered in this derivation. For the sake of simplification, the geometry of the active site is rectangular with its length perpendicular to the streamline of the flow (Fig. 1). By neglecting diffusion in the z direction, the mathematical problem is locally reduced to two dimensions, and the complete mass balance equation is formulated as follows:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

where D is the molecular diffusion coefficient.

The series expansions of the velocity components v_x and v_y are limited to the first term only. For better accuracy, several terms are needed. It is known [28] that this improvement for the uniform disk electrode problem provides a correction to the steady-state flux equal to $0.298 Sc^{-1/3}$, where $Sc = r/D$ is the Schmidt number ($Sc \sim 10^3$) and ν is the kinematic viscosity. For the purpose of the present work, such a correction appeared a posteriori as meaningless with respect to the observed phenomena and was therefore not performed.

$$\begin{aligned} v_x &= \sqrt{v_r^2 + v_\theta^2} = \alpha(r, t) y \\ v_y &= \beta(t) y^2 \end{aligned} \quad (2)$$

where r is the disk radius and under stationary conditions $\bar{\alpha} = 0.800 r \bar{\Omega}^{3/2} \nu^{-1/2}$ and $\bar{\beta} = -0.51023 \bar{\Omega}^{3/2} \nu^{-1/2}$.

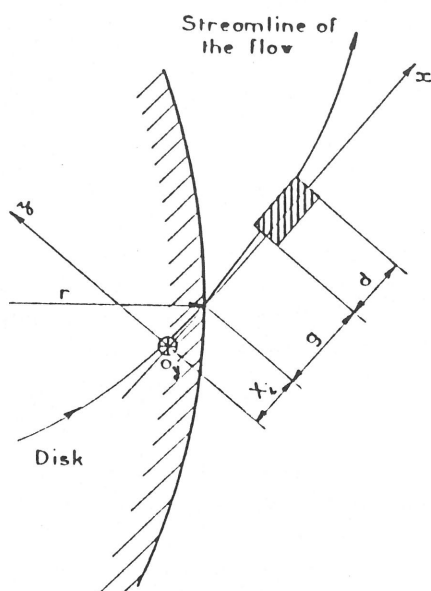


Fig. 1. Geometry of the problem used for the numerical integration. The active site is rectangular.

In the scope of the work, the results will be presented in terms of impedances, defined as the ratio of the response of the system to a allow level sine-wave signal; each time-dependent parameter may be written at each frequency $\omega/2\pi$ in the following form:

$$P = \bar{P} + \text{Re} \{ \tilde{P} \exp j\omega t \}$$

with $|\tilde{P}|/\bar{P} \ll 1$ in order to ensure linear conditions. \tilde{P} is, in general, a complex quantity.

Two impedances were calculated:

(1) $\tilde{c}/(\partial\tilde{c}/\partial y)_0$ is proportional to the diffusion impedance (\tilde{c}/\tilde{I}) resulting from a potential modulation applied to the electrode (ac impedance), and

(2) $DnF (\partial\tilde{c}/\partial y)_0/\tilde{\Omega}$ is the concentrastatic EHD impedance, resulting from a rotation speed modulation applied to the disk electrode [26].

The complete mass balance equation corresponds to the EHD impedance problem, but the linearity hydrodynamic conditions — $|\tilde{\alpha}| \ll \bar{\alpha}$ and $|\tilde{\beta}| \ll \bar{\beta}$ — allow one to disregard the quadratic terms, so that it becomes

$$j\omega\tilde{c} + \bar{\alpha}y \frac{\partial\tilde{c}}{\partial x} + \bar{\beta}y^2 \frac{\partial\tilde{c}}{\partial y} - D \left(\frac{\partial^2\tilde{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\tilde{c}}{\partial y^2} \right) = -\bar{\alpha}y \frac{\partial\tilde{c}}{\partial x} - \bar{\beta}y^2 \frac{\partial\tilde{c}}{\partial y} \quad (3)$$

When $\tilde{\Omega} = 0$, then $\tilde{\alpha} = \tilde{\beta} = 0$, and eqn. (3) reduces to its homogeneous form, from which the diffusion impedance $\tilde{c}/DnF (\partial\tilde{c}/\partial y)_0$ can be directly calculated.

The driving perturbation is then \tilde{c} itself through the electrode potential ($\tilde{c}_0 = 1$).

(i) Steady-state solution

Integration of eqn. (3) requires that the steady-state concentration distribution \bar{c} is known. This is achieved by solving the steady-state equation

$$\bar{\alpha}y' \frac{\partial c}{\partial y} + \bar{\beta}y'^2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y'^2} \right) \quad (4)$$

The boundary conditions at the wall plane ($y = 0$) were imposed by considering the geometry displayed in Figs. 1 and 2: for $0 < x < X_i$, corresponding to the uniform disk electrode, the surface is either ideally reacting ($\bar{c}_0 = 0$) or insulating ($\partial \bar{c} / \partial y|_0 = 0$). Between X_i and $X_i + g$, corresponding to the gap, the wall is insulating ($\partial \bar{c} / \partial y|_0 = 0$), and between $X_i + g$ and $X_i + g + d$, corresponding to the active site, it reacts ideally ($\bar{c}_0 = 0$) (infinite consumption rate of the diffusion tracer at the wall).

(a) Isolated microelectrode: The situation where $\partial c / \partial y|_0 = 0$ for $0 < x < X_i$ and $c(0, y) = c_\infty$, which will be further referred to as the "isolated microelectrode" case, has already been solved in ref. 29. In this case, the concentration profile, over a microelectrode of thickness d , is not developed far from the wall and therefore $\bar{\beta}y'^2 (\partial c / \partial y)$, which becomes much smaller than $\bar{\alpha}y' (\partial \bar{c} / \partial x)$, can be neglected.

Even in this case, eqn (4) cannot be integrated analytically unless the condition $\bar{\alpha}d^2/D > 500$ is fulfilled (according to Ling [30]), in which case the diffusion term

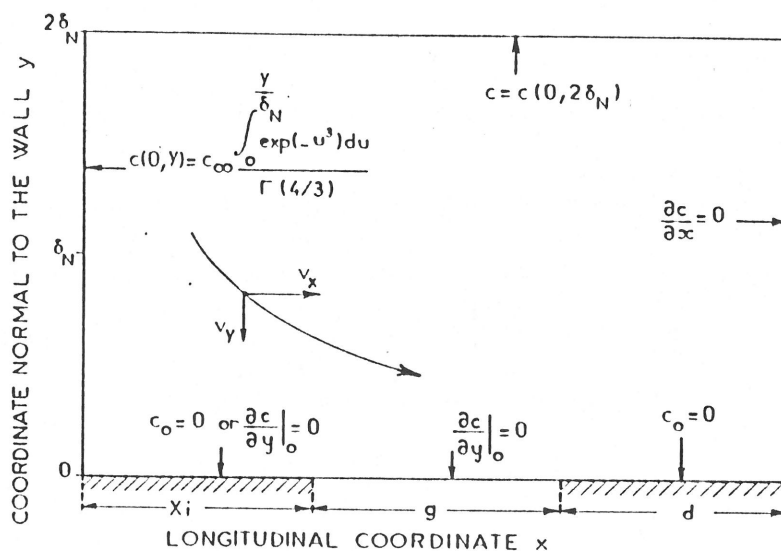


Fig. 2. Boundary conditions imposed for the numerical integration of the mass balance eqn. (4).

$\partial^2 \bar{c} / \partial x^2$ and be ignored. The extension to the disk of the Levêque solution then applies [11]:

$$\bar{J} = D \int_0^d \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} (x) \big|_0 dx = 0.747 c_\infty D S c^{1/3} Re^{1/2} \left(\frac{d}{R} \right)^{2/3} \quad (5)$$

with $Re = \bar{\Omega} R^2 / \nu$.

(b) Controlled microelectrode: In the second situation, corresponding to a uniform active disk electrode for $0 < x < X_i$ ($c_0 = 0$), the steady-state concentration distribution over the microelectrode is determined mainly, at remote distances from the wall, by that over the large disk electrode upstream, and the case has therefore been labelled "controlled microelectrode".

In the present case, eqn. (3) must be numerically integrated without simplifications. To this aim, the method of Newman, especially suited for solving boundary layer type problems, was used [31]. By means of a space discretization, the partial differential eqn. (3) was transformed into a set of finite-difference equations based on the use of the two-point formulae. The mesh grid is a rectangular network with 30 or 60 mesh points in the x direction and 150 mesh point in the y direction.

The concentration $c_{i,l}$ at each mesh point will be defined by the indexes i , for x , between 1 and 30 or 60, and l , for y , between 1 (the wall plane) and 150.

Additional boundary conditions to those imposed at the wall are necessary at the limits of this closed volume.

(1) In the planes corresponding to $x < 0$, which extend in the direction perpendicular to the wall over the disk electrode, the concentration distribution is given by the general solution [32]

$$\bar{c}(y^+) = c_\infty \frac{\int_0^{y^+} \exp(-u^3) du}{\Gamma(4/3)} \quad (6)$$

where $\Gamma(4/3) = \int_0^\infty \exp(-yu^3) du$ and $y^+ = y/\delta_N$; δ_N is the Nernst layer thickness, equal to $1.61 D^{1/3} \Omega^{-1/2} \nu^{1/6}$.

Condition (6) can reasonably apply in the upstream vicinity of the leaving edge of the macroelectrode ($x = 0$) since the boundary conditions imposed downstream have no backward influence on the concentration profile because of convection.

(2) In the plane perpendicular to the wall corresponding to $i = 31$ or 61 , we put $\partial \bar{c} / \partial x = 0$ by the condition $\bar{c}(61, j) = \bar{c}(60, j)$ or $\bar{c}(31, j) = \bar{c}(30, j)$, which will be justified a posteriori.

(3) Finally, the maximum extent of the integration volume in the y direction is limited to twice the size of the Nernst diffusion boundary layer thickness δ_N , i.e. $c_{i,150} = \bar{c}(2\delta_N)$ after eqn. (6).

The steady-state iso-concentration lines, deduced from the numerical treatment, are plotted in Figs. 3 and 4 for two different values of the insulating gap. The coordinates x and y are given in μm . The gap dimensions are 40 and $22.5 \mu\text{m}$ in Figs. 3 and 4, respectively. The iso-concentration lines are for different c/c_∞ values lying between 0.05 and 0.95. The effect of the x diffusion term ($\partial^2 \bar{c} / \partial x^2$) of eqn. (4)

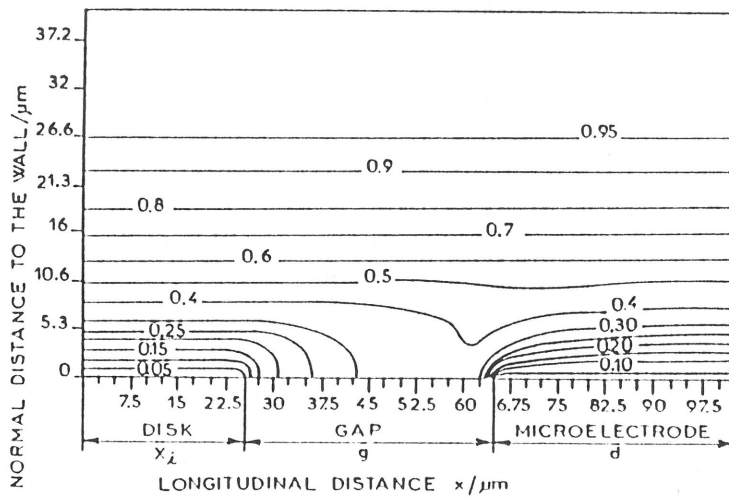


Fig. 3. Concentration field over the disk and the controlled microelectrode for a gap of $40 \mu\text{m}$ and a microelectrode of $35 \mu\text{m}$.

is visible at the leading edge of the microelectrode ($i = 11$). In fact, when this term is dropped, all the iso-concentration lines start from the same point, located at the leading edge of the microelectroded.

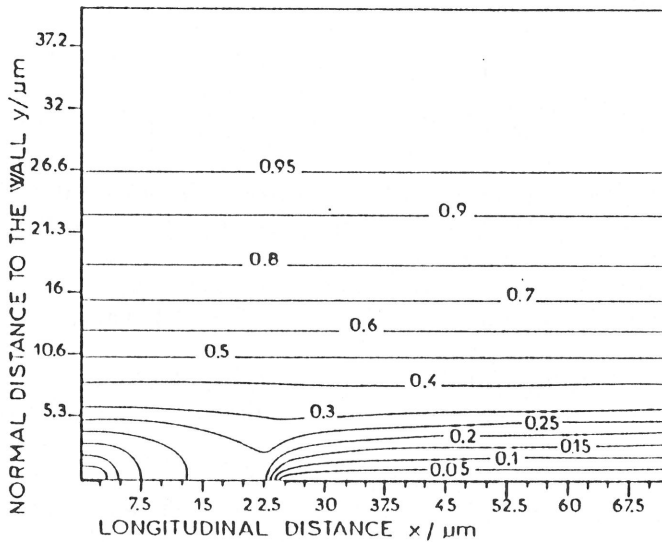


Fig. 4. Concentration field over the outer edge of a disk and over a controlled microelectrode for a gap of $22.5 \mu\text{m}$ and a microelectrode of $77.5 \mu\text{m}$.

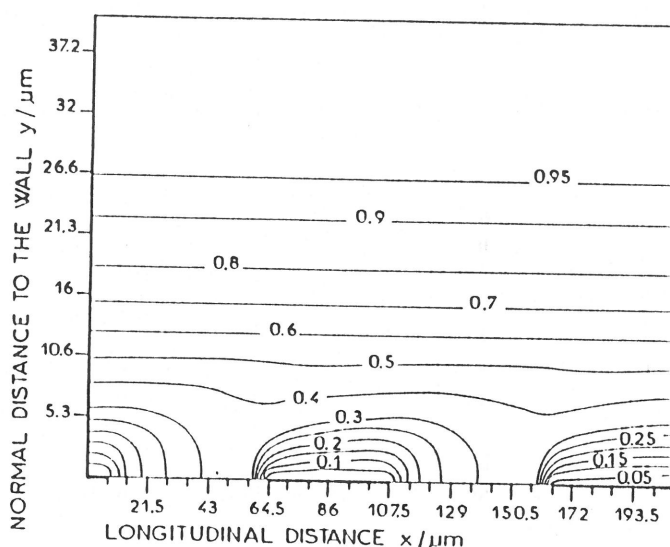


Fig. 5. Concentration field over the outer edge of a disk and over two controlled microelectrodes for a gap of $57 \mu\text{m}$ and two microelectrodes of $43 \mu\text{m}$.

In Fig. 5 is displayed the effect of two neighbouring microelectrodes. Such an arrangement would describe locally a periodical distribution of active and passive sites with an active fraction of the whole area of 43%.

It appears that the concentration profiles at the two leading edges coincide reasonably well and one may assume that the memory effect on the concentration distribution is lost over some such active sites. This last result hence justifies the procedure of considering, in the following, one site located in the wake of a macroelectrode. In addition, the concentration values at the leaving edges are very close, which justifies the a priori condition $\partial c / \partial x = 0$ in the plane $x = 30$ or 60 .

(ii) *Solutions in modulated regimes (ac or EHD impedances)*

EHD impedance. Let us now return to the non-steady-state problem defined by imposing

$$\Omega = \bar{\Omega} + \text{Re} \{ \tilde{\Omega} \exp j\omega t \} \quad (7)$$

where $\tilde{\Omega}$ is obviously a real quantity and $\tilde{\Omega} / \bar{\Omega} \ll 1$.

Equation (3) was integrated with the same boundary conditions as those imposed on the mean values (by changing the superscripts - to \sim), except for $\tilde{c}(2\delta_N)$ which is 0.

(a) The "isolated microelectrode" problem has already been solved in ref. 29. For a rectangular microelectrode, as described in Fig. 1,

$$\left| \frac{\tilde{J}_{\text{HF}}}{\tilde{J}_{\text{LF}}} \right| = \frac{0.66}{f^{1/2}} \left| \frac{\tilde{\alpha}(\omega)}{\tilde{\alpha}(0)} \right| \quad (8)$$

Equation (8) is valid for $\alpha d^2/D > 1000$ [29], with

$$f^+ = \frac{\omega}{2\pi D^{1/3}} \frac{d^{2/3}}{\bar{\alpha}^{2/3}} = 0.1846 p Sc^{1/3} \left(\frac{d}{r} \right)^{2/3}$$

and

$$p = \omega/\bar{\Omega}$$

As mentioned in ref. 29, a circular microelectrode may be considered as a rectangular one with a width equal to $0.756 d$.

(b) The "controlled microelectrode" problem was solved by integration of eqn. (3), the fluctuating concentration being split, at each mesh point, into a real and an imaginary part:

$$\tilde{c}_{it} = \text{Re}(\tilde{c}_{it}) + j\text{I}(\tilde{c}_{it}) \quad (9)$$

As for the steady-state flux, the modulated flux \tilde{J} was obtained by means of the three-point formula, where \tilde{c}_{k1} is zero:

$$\tilde{J}_1(\omega) = \frac{D}{2h} \left\{ \sum_{k=11 \text{ or } 21}^{30 \text{ or } 60} \text{Re}(4\tilde{c}_{k2} - \tilde{c}_{k3}) + j \sum_{k=11 \text{ or } 21}^{30 \text{ or } 60} \text{I}(4\tilde{c}_{k2} - \tilde{c}_{k3}) \right\} \quad (10)$$

h is the mesh size ($h = 2\delta_N/150$).

$\tilde{\alpha}$ and $\tilde{\beta}$ are not in phase and the only relevant transfer function is $\tilde{J}/\bar{\Omega}$.

Since the x direction is defined by the tangent to the flow line (in local coordinates), and the steady-state velocity \bar{v}_x represents the vectorial sum $\bar{v}_t + \bar{v}_\theta$, one must consider that the fluctuating component parallel to the wall $\tilde{v} = \tilde{v}_t + \tilde{v}_\theta$ is generally not orientated towards the x direction [33]. \tilde{v}_x is therefore determined as the projection of \tilde{v} on the x direction as follows:

$$\tilde{v}_x = (\tilde{v}_t \bar{v}_t + \tilde{v}_\theta \bar{v}_\theta) / \bar{v}_x$$

and thus $\tilde{\alpha} = \tilde{v}_x/\gamma$.

Accurate expressions of \tilde{v}_t and \tilde{v}_θ were proposed in ref. 33, considering the first three terms of the expansion, so as to perform a satisfactory Sc correction in the mass-transfer problem.

The calculated impedance $\tilde{J}/\bar{\Omega}$ is represented in Fig. 6 in Bode coordinates with the amplitudes and the phase shifts. The curves represented by a solid line correspond to the behaviour of the rotating disk electrode and the isolated microelectrode. The different curves denoted by dots or dashes were obtained for the controlled microelectrode. The first two curves (in solid line) show only a monotonic decrease with increasing frequency, except for the isolated microelectrode case around $p = 1$ due to compensation effects between \tilde{v}_x and \tilde{v}_t . The controlled microelectrode curves display, at variance, non-monotonic evolutions when the frequency increases. The most salient result is that the controlled microelectrode shows two characteristic frequency domains:

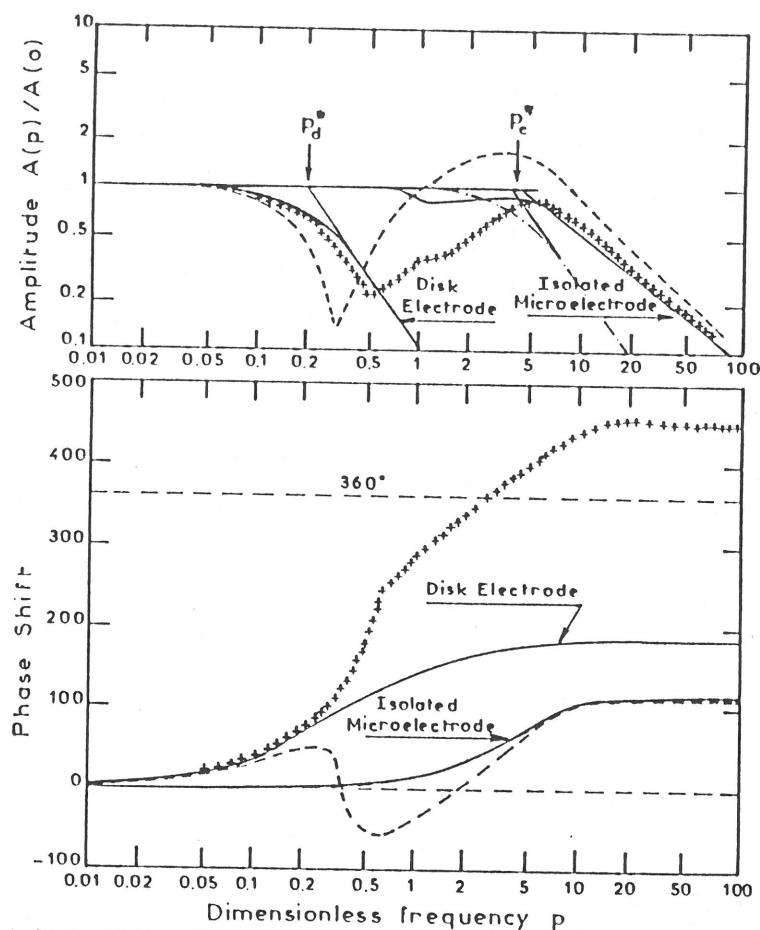


Fig. 6. Numerical integration of the complete mass balance eqn. (3) for a uniform disk electrode, an isolated microelectrode and two microelectrodes with two different gaps: (— — —) $g = 40 \mu\text{m}$, (+ + +) $g = 22.5 \mu\text{m}$. The curve (· · · · ·) corresponds to the controlled microelectrode corrected by the hydrodynamic transfer function.

(1) At low frequencies, it behaves in the same way as the macro-electrode. This is consistent with the steady-state solution, which shows that the microelectrode can be considered as a simple extension of the macroelectrode. In this regime, the frequency is small enough to allow the concentration wave to propagate at a distance around δ_N from the wall.

(2) At high frequencies, the curves are close to those of the isolated microelectrode in normalized amplitude and the phase shift can be 2π higher for the controlled microelectrode with respect to the isolated one. At these frequencies, indeed the concentration perturbation concerns only the first iso-concentration lines which exhibit locally the same curvature as that found with an isolated microelec-

trode. The coincidence is quite the same for the two controlled microelectrodes corresponding to two different gaps and to the same R and d values.

The function $\tilde{J}/\tilde{\Omega}$ obtained, on the one hand, for the rotating disk electrode follows in the high frequency range an asymptotic power law dependence $|\tilde{J}/\tilde{\Omega}| \propto p^{-2}$, and, on the other hand, for the microelectrode either controlled or isolated $|\tilde{J}/\tilde{\Omega}| \propto p^{-1}$. In this frequency range, the component \tilde{v}_x increases with p as $p^{1/2}$ [33], the normal component \tilde{v}_y decreases with p as $p^{-1/2}$ [33], and the perturbation appears only close to the wall, so in eqn. (3) the term $\tilde{\beta}y^2(\partial\tilde{c}/\partial y)$ may be neglected as regards to $\tilde{\alpha}y(\partial\tilde{c}/\partial x)$. As for the rotating disk electrode, a simple separation such as $\tilde{J}/\tilde{\alpha} \cdot \tilde{\alpha}/\tilde{\Omega}$ can be achieved and then asymptotic behaviour, at a high frequency, of the type $(\tilde{J}/\tilde{\alpha}) \propto p^{-3/2}$ is deduced for the rotating disk and for the

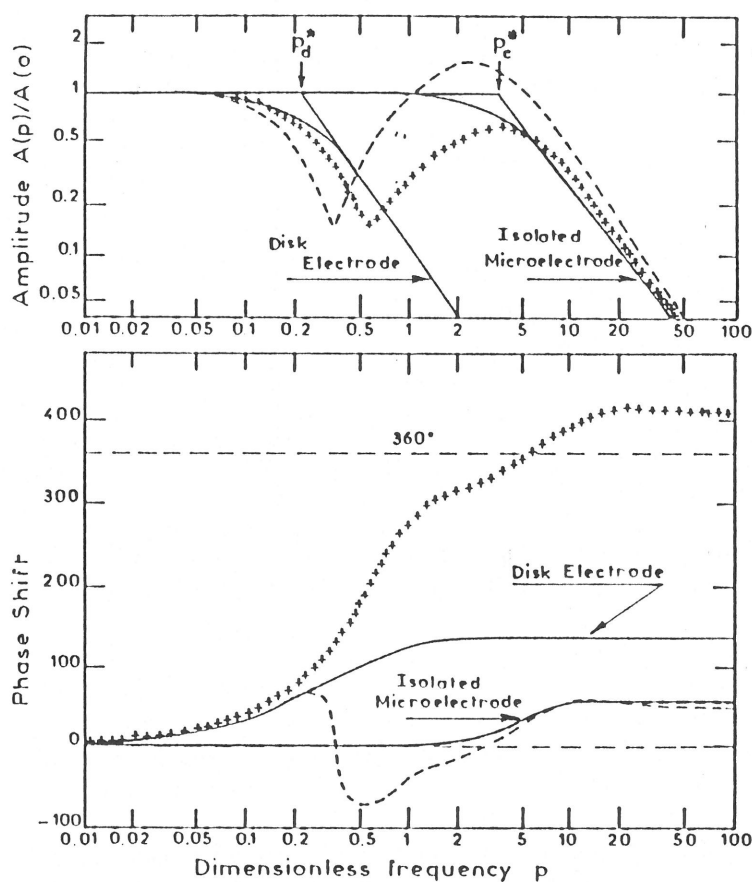


Fig. 7. Numerical integration of the complete mass balance eqn. (3) without the effect of the hydrodynamic transfer function ($\tilde{\alpha} = 1.5\tilde{\alpha}$ and $\tilde{\beta} = 1.5\tilde{\beta}$) for the same geometry as in Fig. 6. The shoulders in Fig. 6 due to the hydrodynamic effect are eliminated.

isolated or controlled microelectrode. This correction is given for the isolated microelectrode in Fig. 6.

As a comparison, it is interesting to integrate again eqn. (3) without the hydrodynamic effect. In this case, $\tilde{\alpha}$ and $\tilde{\beta}$ are real numbers equal to $1.5\tilde{\alpha}$ and $1.5\tilde{\beta}$. The data are reported in Fig. 7. The two curves (solid line) show the same behaviour with a frequency shift between them. In view of this result, it is possible to draw, from this frequency lag, a means of determining the cut-off frequency p^* , which is obtained for each regime as the intercept of the horizontal TBF behavior ($A(p)/A(0) = 1$) and the "relevant" HF behaviour (disk p_d^* or controlled microelectrode p_c^*). From ref. 33, one can write

$$2.4 = p_d^* Sc^{1/3} \quad (11)$$

and from ref. 29

$$0.79 = (0.963/2\pi) p_c^* Sc^{1/3} (d/R)^{2/3} \quad (12)$$

p_c^*/p_d^* represents the frequency lag which is approached from the experimental standpoint by using the two descending portions of the amplitude curve. Rearranging eqns. (11) and (12) finally yields

$$p_c^*/p_d^* = 2.1 (R/d)^{2/3} \quad (13)$$

An alternative presentation is to give the dimension d vs. the frequency lag which is the experimental quantity measured:

$$d = 2.1^{3/2} R (p_c^*/p_d^*)^{-3/2} \quad (14)$$

In the "controlled microelectrode" situation, two different curves are visible, with the same R/d ratio but with two different gap values. For the smaller gap, the low frequency regime comes closer to the disk behaviour and deviates from it at a larger frequency. This could have been intuitively anticipated. As to the phase shifts, the variations are somewhat unexpected; in particular, negative values can be found. The results presented indicate that a smaller gap leads to higher phase shift values in the region just before the cut-off. For still shorter gaps, the phase shift jump is in the other direction, i.e. towards positive values and the final value is the same as before, increased by 2π .

Ac impedance. The Bode diagrams of the quantity $\tilde{c}/(\partial\tilde{c}/\partial y)|_0$ vs. the reduced modulation frequency p are plotted in Fig. 8. The calculation was carried out for $Sc = 1250$. The amplitudes (upper curves) related to the disk or to the isolated microelectrode indicate asymptotic Warburg behaviours, i.e. $|\tilde{J}| \propto p^{-1/2}$ with a common limiting phase of $\pi/4$. Here again, the controlled microelectrode identifies itself with the disk response at low frequencies and with the isolated microelectrode response at high frequencies.

At this stage, a general comment about the theoretical results of transient mass-transfer methods can be put forward. Both types of impedance have revealed that a "controlled" area, from the standpoint of diffusion, is characterized by two diffusion time constants, one ascribed to the response of the "macroscopic"

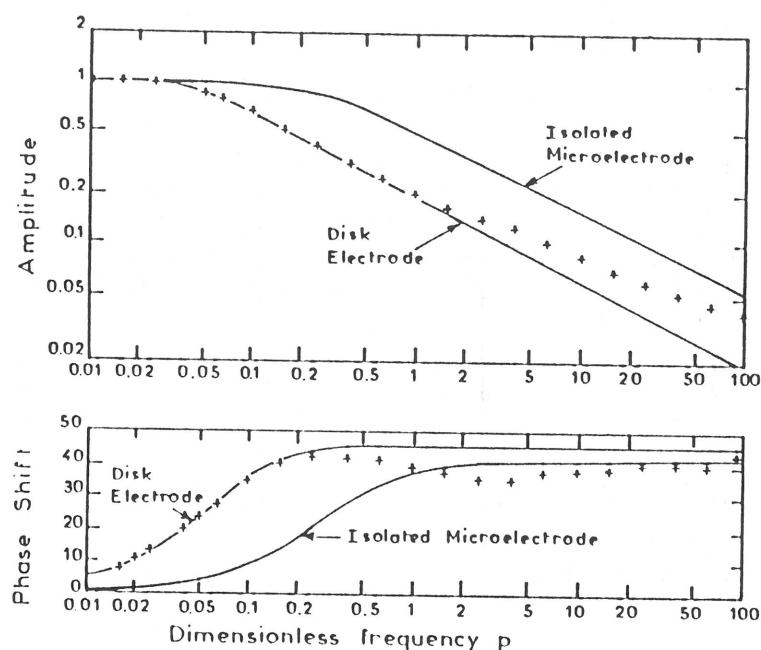


Fig. 8. Numerical integration of the complete mass balance eqn. (3) in the case of diffusion of convective Warburg impedance. (+) Controlled microelectrode with a gap of $40\text{ }\mu\text{m}$.

diffusion layer which is relevant to the long-range concentration distribution, and the other attached to the behaviour of the "microscopic" area on which a discontinuity on the concentration boundary conditions induces a local response from which the characteristic dimension of this area can be deduced. The recent predictions of Lorenz and co-workers [23,24] receive here quantitative support for the convective diffusion case. Indeed, their analysis based on the Gueshi-Tokuda-Matsuda approach [21,22,34] relates the LF and IIF regimes by two impedances:

$$Z_{\text{LF}} = th \{ j\omega l^2 / D \} / \{ j\omega / D \}^{1/2} \quad (15)$$

$$Z_{\text{IIF}} = th \{ (j\omega + w) l^{*2} / D \}^{1/2} / \{ (j\omega + w) / D \}^{1/2} \quad (16)$$

where l represents the Nernst diffusion layer thickness as defined in ref. 23.

This approach therefore requires the determination of additional parameters: the ratio of the inactive to the active area, a rate constant of lateral flux contained in parameter w , and the distance l^* from the wall where radical diffusion becomes effective, the latter two parameters being adjustable ones.

In addition to the fact that the calculated impedances are approximate expressions in the presence of convection since they are based on the Nernst hypothesis [35], it is not obvious that the characteristic frequency of the short-range diffusion

process (eqn. 16) is proportional to the mean angular velocity $\bar{\Omega}$ as substantiated from our analysis (see eqn. 12).

The limit of applicability of our procedure by the EHD impedance, after having withdrawn the influence of \bar{v}_0 at high frequencies, is that the power-law dependence of $|\tilde{J}|$ on ω may be characterized by an exponent lying between -1 and -1.5 instead of -1.5 . The effect is presumed to become meaningful when the dimension d of the active sites is very small. The criterion to fulfil in transient conditions is that $\bar{\alpha}d^2/D > 1000$ [29], but the effect was quantitatively estimated down to $\bar{\alpha}d^2/D \sim 10$ where the ω exponent is close to -1 . In the last (and worst) situation, and by taking $r = 1$ cm, $\Omega = 1000$ rpm and $r = 10^{-2}$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$, $\bar{\alpha} = 8 \times 10^3$ s $^{-1}$, and with $D = 10^{-5}$ cm 2 s $^{-1}$, one finds that $d > 10^{-4}$ cm, which seems to be a lower limit to the technique used.

EXPERIMENTAL

The theoretical analysis reveals that high mechanical frequency modulations are necessary to detect the possible existence of a short-range diffusion domain. The need for some tens of Hz as a usual frequency modulation is a rather difficult task due to the motor inertia. To this end, a very low inertia dc motor (Honeywell 63 VM) was driven by an especially devised servo system "alpha-step" (A-E Co.) so that a mechanical frequency $\omega/2\pi$ of about 100 Hz could be reached [36].

The regulation and measurement set-up, shown schematically in Fig. 9, is organized around a transfer function analyser (Solartron 1174). The electrode arrangement is displayed in Fig. 10, which shows a circular Pt microelectrode ($d \sim 0.105$ mm) embedded in an epoxy resin flush with the disk plane (disk radius

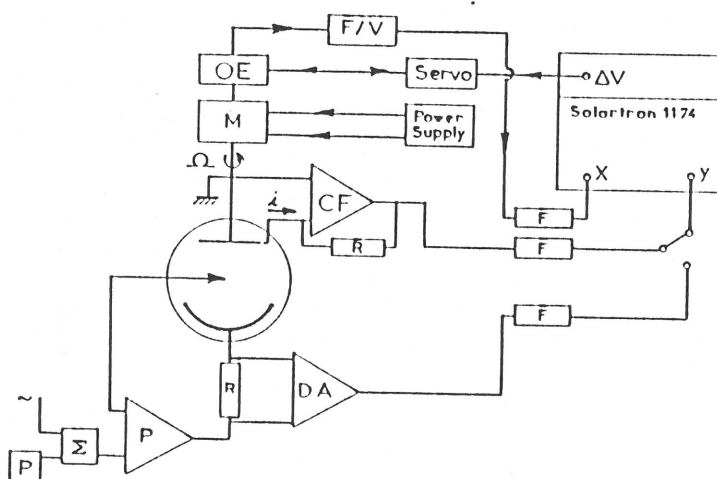


Fig. 9. Scheme of experimental device.

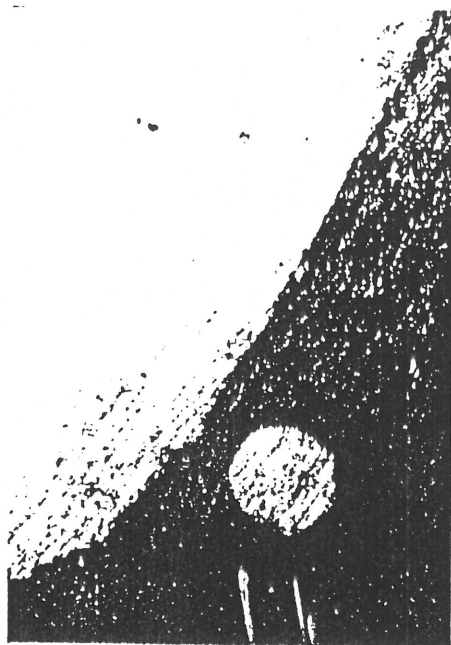


Fig. 10. Photograph of the experimental disk electrode and controlled microelectrode. $d = 105 \mu\text{m}$ and the estimated gap value is $40 \mu\text{m}$.

$R = 5 \text{ mm}$), and from the outer border of which it is separated by around $40 \mu\text{m}$. The two rotating electric connections are ensured by two mercury contractors [37], allowing the impedances to be measured under satisfactory signal-to-noise conditions, particularly the EHD ones for which the response levels may be very small.

Disk [polarization is performed by a potentiostat P with a usual three-electrode regulation. The microelectrode current i is sent to a current follower (CF), which maintains its potential virtually to the disk potential, and is converted into a potential. An optical encoder (OE), coupled to a motor shaft with 500 radial lines engraved regularly, delivers a train of recurrent pulsed which is transformed into a tension proportional to the instantaneous angular velocity by means of a frequency-to-voltage converter, F/V. The resulting signal is sent to the X input of the TFA. The X and Y signals are filtered (F) with 48 dB/o filters.

The system $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in its reduction step was used (equimolar concentrations 10^{-2} M) in KCl (1 M) as the supporting electrolyte.

RESULTS AND DISCUSSION

Steady-state data

The limiting diffusion currents of the disk electrode (Δ and \bigcirc) and of the microelectrode in the controlled (\times and $+$) or isolated (\bullet) situation were recorded

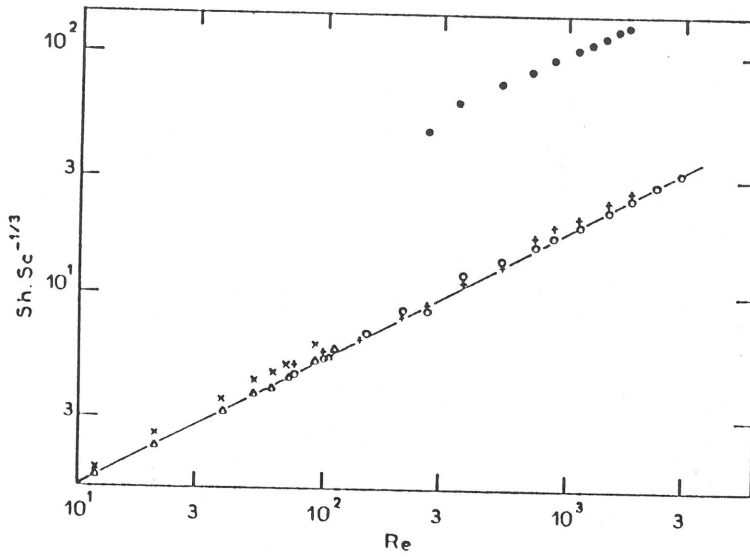


Fig. 11. Steady-state data on the disk electrode (Δ , \circ) and on the same microelectrode, isolated (\bullet) or controlled (\times , $+$). $r_{\text{disk}} = 0.500$ cm; $r_{\text{microelectrode}} = 0.509$ cm.

vs. $\bar{\Omega}$ and are reported in Fig. 11 in terms of dimensionless quantities (Sherwood number Sh vs. Reynolds number Re).

$$Sh = \bar{J} \cdot r / c_{\infty} DA$$

$$Re = \bar{\Omega} \cdot r^2 / \nu$$

where A is the electrode area; $r = 0.5$ and 0.509 cm for the disk electrode and microelectrode, respectively.

The disk data follow to within 5% the Levich relation, which is expressed as [32]

$$Sh_d Sc^{-1/3} = 0.62 Re^{1/2} \quad (17)$$

The best least-squares fit for the controlled microelectrode data gives $Sh_c = 1.2 Sh_d$. Two causes may explain the factor of 1.2: one is due to the uncertainty on the real area of the microelectrode; the other comes from the finite value of the insulating gap which allows a small relaxation of the concentration from the disk surface to that of the microelectrode.

EHD impedance diagrams

In Fig. 12a, the amplitudes, normalized by their value at zero frequency, are plotted vs. The dimensionless frequency p for a mean angular velocity $\bar{\Omega} = 240$ rpm. The reducibility of the data vs. p was verified by repeating the measurements for different $\bar{\Omega}$ values.

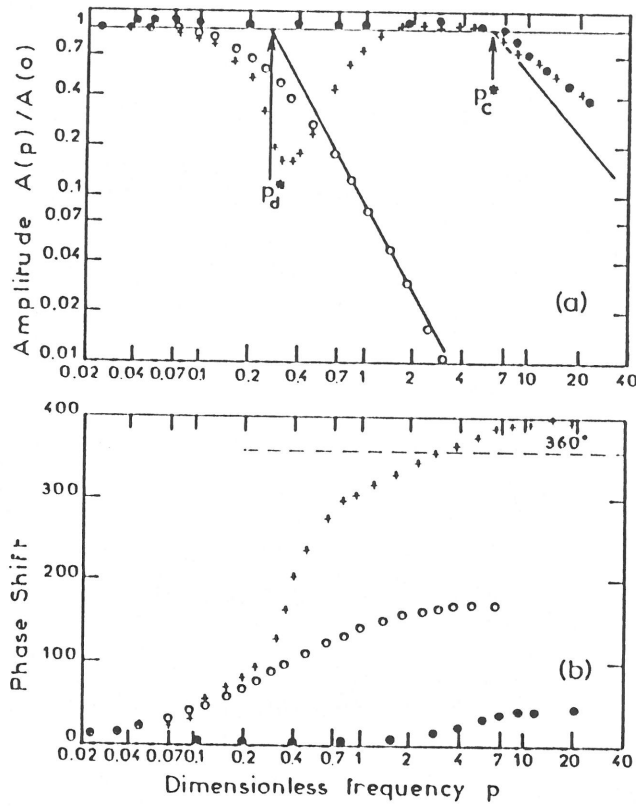


Fig. 12. Experimental EHD impedance in Bode coordinates for the microelectrode shown in Fig. 10. (●) Isolated microelectrode; (+) controlled microelectrode; (○) disk electrode.

The general aspect of these diagrams reproduces the theoretical variations depicted in Fig. 6 remarkably. When the effect of the hydrodynamic transfer function, mainly due to \bar{a}_0 , is removed, the data are affected only at high frequency and are shifted on the solid line which provides, by extrapolation, the p_c^* value. However, this procedure is not completely satisfactory because the slope of the high frequency line is slightly higher than the anticipated theoretical value of -1.5 , as for the disk case. Since the experimental $\bar{a}d^2/D$ value is higher than 1000, as required for a correct application of eqn. (8), a possible explanation of this small divergence is that the calculation of the EHD impedance has been performed for a two-dimensional system, i.e. every variable or derivative with respect to the z coordinate was ignored. In fact, a diffusion term of the form $D(\partial^2 \bar{c}/\partial z^2)$ must be added to the left-hand side of eqn. (3) and a convective term $\bar{\gamma}y(\partial \bar{c}/\partial y)$ to the right-hand side. $\bar{\gamma}y$ represents the projection of v on the z axis and is different from zero for finite values of the modulation frequency [33].

By applying now the p_c^*/P_d^* criterion (eqn. 14), one finds a value of the microelectrode diameter which falls within the range 100–150 μm . This gives a reasonable estimate of the actual diameter value of 105 μm .

The phase shifts are wholly reducible vs. p and are displayed in Fig. 12b. The response of the controlled microelectrode increases monotonically with the frequency and equals the $\pi/4$ limiting value of the isolated microelectrode increased by 2π , a case theoretically predicted for a small gap.

Ac impedance diagrams

The amplitudes and phase shifts of the ac impedance, presented in Fig. 13, were recorded at the half-wave potential of the reduction step. Below a p value of around 10, they follow qualitatively the theoretical predictions of Fig. 8, i.e. the amplitude of the controlled microelectrode is identical to that of the disk below $p = 0.3$ and above $p = 3$ it tends towards that of the isolated microelectrode. In parallel, the phase shifts in the controlled case (+) exhibit two maxima: one, at low frequency, is close to the characteristic frequency of the disk electrode ($p \sim 0.1$); and the other one, at a higher frequency, coincides with the characteristic frequency of the isolated microelectrode ($p \sim 3$). Here again, the p_c^*/P_d^* criterion gives a satisfactory estimate of 90 μm for d .

For p frequencies higher than 30, the phase shifts do not reach $\pi/4$ asymptotically because of the electron-transfer process and the presence of the ohmic drop resistance. This induces significant distortions of the amplitude shapes which could eventually prevent a quantitative analysis of the whole convective-diffusion frequency domain. This is a first reason to prefer the EHD impedance to the ac impedance. A second reason comes from the possible relaxation with potential, in an ac impedance measurement, of adsorbed organic compounds playing the role of the passive sites. Depending on the characteristic frequency of the adsorbate relaxation, the short-range diffusion (IIF) characteristic frequency may be concealed whereas in the EHD impedance measurement the surface relaxation process is virtually "frozen".

APPLICATION: PARTIALLY ACTIVE ELECTRODE WITH A PERIODICAL DISTRIBUTION

A molybdenum grid with a pseudo-hexagonal symmetry was used in order to model a partially blocked electrode. The holes, filled with an epoxy resin, simulated the passive sites. Figure 14 displays the local aspect of the grid with the characteristic dimensions involved (hole diameter $\sim 40 \mu\text{m}$ and spatial period $\sim 50 \mu\text{m}$). Although the active portion of the surface is 39.5%, the steady-state current is only 5 or 6% smaller than the current on the equivalent wholly active surface.

In order to demonstrate up the effect of the hydrodynamic transfer function, the measurements were carried out in a 1 M KCl solution with a low viscosity ($\nu = 0.89 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$), then in a mixture of water + glycerol (30–70%) with a viscosity of $22 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Then the Schmidt number becomes very high and the measured current response does not contain any hydrodynamic contribution of the

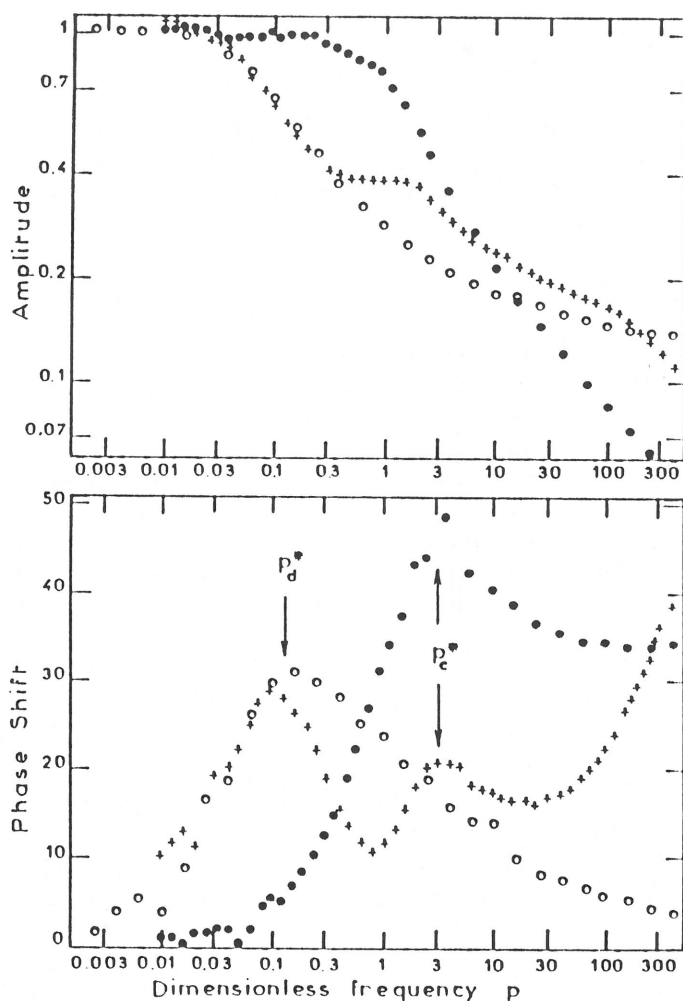


Fig. 13. Experimental ac electrochemical impedance. (●) Isolated microelectrode; (+) controlled microelectrode; (○) disk electrode.

time lag between the wall velocity gradient and the angular velocity. The variations of the amplitude and phase shifts in water vs. p are plotted in Fig. 15. The behaviour is similar to that of one site. The curves of Fig. 16 obtained in the high viscosity solution confirm more clearly that a dimensional array composed of alternate active and passive sites behaves as an active site in the wake of a disk electrode. However, quantitative analysis still remains a challenging task because, on the one hand, the active sites form a continuous path, which does not meet the requirements of the simple macroelectrode-microelectrode model, and, on the other hand, the ratio $(r/d)^{2/3}$ is obviously radially distributed. Therefore it is difficult to

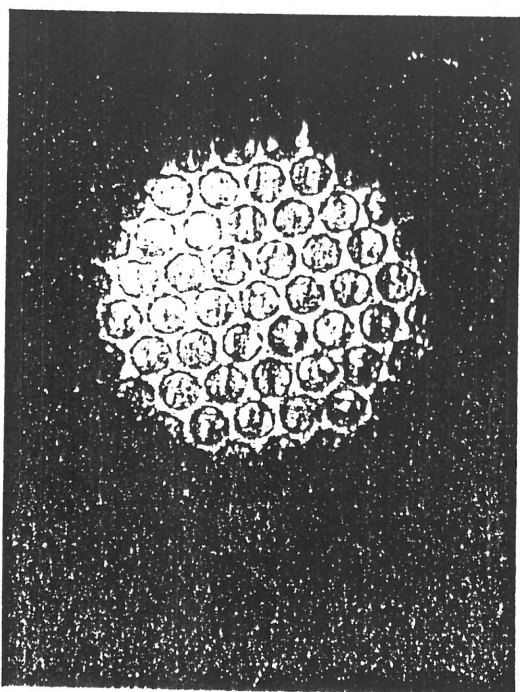


Fig. 14. Photograph of the molybdenum grid. The holes are insulated and their diameter is $\sim 40 \mu\text{m}$.

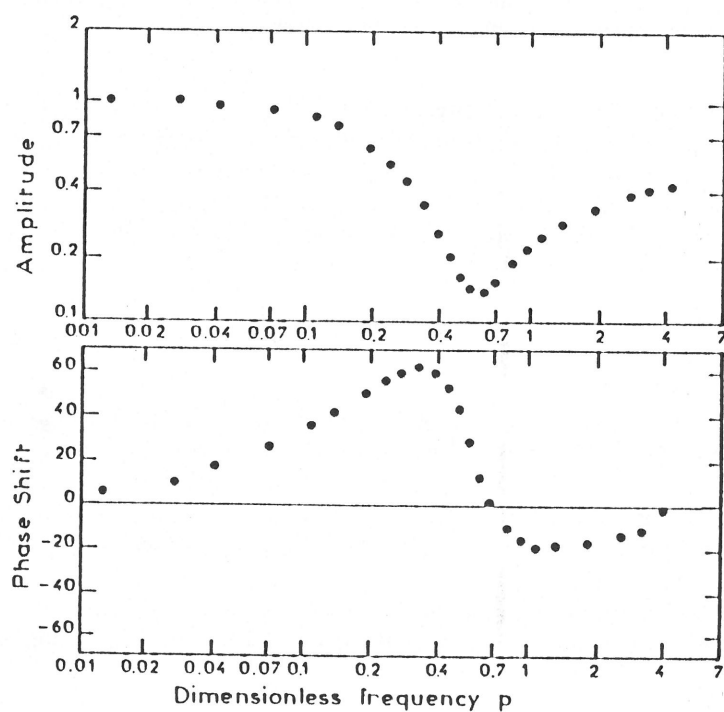


Fig. 15. Experimental EHD impedance for the grid shown in Fig. 14 for a Schmidt number of around 1200. Only the lower frequency part of the curve can be obtained.

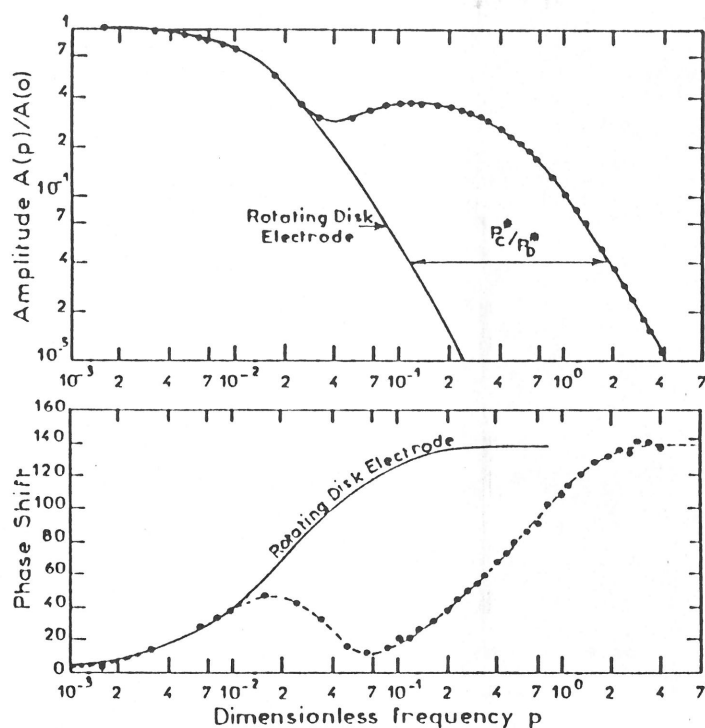


Fig. 16. Experimental EHD impedance for the same grid shown in Fig. 14 but for a very high Schmidt number. Responses at low and high dimensionless frequencies can be obtained.

ascribe a definite value to \bar{r} although it is presumably rather close to the external radius of the grid, since the periphery has more weight in the transient response. Taking $r = R_{\text{ext}}$, d is equal to about $150 \mu\text{m}$, which is much higher than the spatial period of $50 \mu\text{m}$. However, this value may characterize the maximum distance correlation, from the diffusion standpoint, between two points on the electrode surface.

CONCLUSION

This work has demonstrated the advantages offered by transient techniques when studying mass transfer towards electrochemical interfaces with a non-uniform reactivity. Special attention was focused at the so-called electrohydrodynamic impedance, where the flow is sinusoidally modulated with time, the potential being fixed, which avoids the possible potential evolution encountered when a usual impedance measurement is performed.

A quantitative numerical analysis was worked out for the simplest model, approaching the behaviour of an interface of distributed reactivity and consisting of

one microelectrode close to a RDE. The most outstanding results were as follows:

- (1) In the low frequency range, the microelectrode behaves as a disk electrode.
- (2) In the high frequency range, its response is the same as if the disk were insulating. The frequency lag between the two regimes is related to the diameter of the microelectrode and to its radial coordinate.

An experimental study carried out with a disk-microelectrode arrangement or with a periodical array of active sites confirmed the theoretical analysis, and the microelectrode dimensions calculated from the frequency lag were in good agreement with those measured optically.

From a practical viewpoint, this technique provides a means of identifying the existence of partial blocking on an electrochemical interface and to some extent also gives an estimate of the geometrical characteristic involved, such as the average active site dimensions.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to Miss Françoise Haubert for her help in the development of the computer program.

LIST OF SYMBOLS

A	electrode area, cm^2
$A(p)$	amplitude of the EHD impedance at frequency p , C cm^{-2}
c	concentration of the electroactive species, mol cm^{-3}
d	dimension of the active site, cm
D	diffusion coefficient of the electroactive species, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
f^+	dimensionless frequency $= 0.1846 p Sc^{1/3} (d/r)^{2/3}$
g	gap dimension, cm
h	mesh size, cm
I_d	limiting current, A
J	mass-transfer rate, $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
P	dimensionless frequency ($= \omega/\bar{\omega}$)
r	radial coordinate in cylindrical coordinates, cm
R	disk radius, cm
v_x	velocity component parallel to the wall, cm s^{-1}
v_r	velocity component perpendicular to the wall, cm s^{-1}
v_θ	tangential velocity component in cylindrical coordinates, cm s^{-1}
v_r	radial velocity component in cylindrical coordinates, cm s^{-1}
w	parameter defined by eqn. (18)
X_i	coordinate of the disk edge in the local coordinate system, cm
x	coordinates parallel to the streamline in the local system (see Fig. 1), cm
y	coordinates perpendicular to the wall in the local system, cm
z	coordinates parallel to the wall and perpendicular to the streamline in the local system, cm

Greek letters

α	velocity gradient dv_x/dy (see eqn. 2), s^{-1}
β	coefficient of the axial velocity (see eqn. 2), $cm^{-1} s^{-1}$
$\tilde{\gamma}$	unsteady velocity gradient: $d\tilde{v}_z/dy$, s^{-1}
δ_N	Nernst diffusion layer thickness, cm
λ	experimental parameters linked to the clocking couple (ψ , d)
μ	experimental parameters linked to the blocking couple
ψ	blocking ratio
ν	kinematic viscosity, $cm^2 s^{-1}$
Ω	disk rotation speed, $rad s^{-1}$
ω	modulation frequency, $rad s^{-1}$

Dimensionless numbers

Sc	Schmidt number ($= \nu/D$)
Re	Reynolds number ($= \Omega R^2/\nu$)
Sh	Sherwood number ($= \bar{J}r/c_\infty DA$)

Superscripts

-	steady-state component
~	unsteady (fluctuating) component
*	characteristic frequency

*Subscripts**Subscripts*

c	controlled microelectrode
d	disk electrode

REFERENCES

- 1 G. Horanyi, J. Electroanal. Chem., 51 (1974) 163; G. Horanyi and G. Vertes, Ibid., 43 (1973) 441.
- 2 A. Caprani, Appl. Surf. Sci., 2 (1978) 13.
- 3 A.M. Trukhan, Yu. M. Povarov and P.D. Lukovtsev, Elektrokimiya, 6 (1970) 425, 602; 7 (1971) 147.
- 4 Yu.M. Povarov and P.D. Lukovtsev, Electrochim. Acta, 18 (1973) 13.
- 5 R. Landsberg and R. Thiele, Electrochim. Acta, 11 (1966) 1243.
- 6 F. Scheller, S. Müller, R. Landsberg and H.J. Spitzer, J. Electroanal. Chem., 19 (1968) 187.
- 7 F. Scheller, R. Landsberg and S. Müller, J. Electroanal. Chem., 20 (1969) 375.
- 8 W.R. Smythe, J. Appl. Phys., 24 (1953) 70.
- 9 E. Levart, D. Schuhmann, M. Etman and O. Contamin, J. Electroanal. Chem., 70 (1976) 117.
- 10 C. Deslouis, Thesis, No. 11014, Paris, 1975; A. Caprani and Ph. Morel, Proceedings of the 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 1980, p. 471.
- 11 L. Mollet, P. Dumargue, M. Dagueneat and D. Bodiou, Electrochim. Acta, 19 (1974) 841.
- 12 V.Yu. Filinovsky, Electrochim. Acta, 25 (1980) 309.
- 13 A. Caprani, J. Chim. Phys., 72 (1975) 171.
- 14 A. Caprani and Ph. Morel, J. Chim. Phys., 72 (1975) 183.

- 15 A. Caprani and J.P. Frayret, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 155.
- 16 A. Caprani, J.C. Charbonnier and Ph. Morel, *Mét. Corros. Ind.*, 642 (1979) 53.
- 17 A. Caprani, C. Deslouis, M. Keddam, Ph. Morel and B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 1231.
- 18 D.A. Gough and J.K. Leypoldt, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 439.
- 19 J. Lindemann and R. Landsberg, *J. Electroanal. Chem.*, 25 (1970) 20.
- 20 M. Etman, D. Schuhmann and E. Levart, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 141.
- 21 T. Gueshi, K. Tokuda and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 89 (1978) 247.
- 22 T. Gueshi, K. Tokuda and H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 29.
- 23 J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner, W.J. Lorenz and E. Schmidt, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 287.
- 24 E. Schmidt, J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1041.
- 25 W.J. Albery, A.R. Hillman and S. Brückenstein, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 687.
- 26 C. Deslouis, C. Gabrielli, Ph. Sainte Rose Fanchine and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 107.
- 27 E. Levart, *J. Electroanal. Chem.*, 187 (1985) 247.
- 28 J. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1973.
- 29 A. Ambari, C. Deslouis and B. Tribollet, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 29 (1986) 35.
- 30 S.C. Ling, *Trans. Am. Soc. Mech. Eng., Ser. C, J. Heat Transfer*, 85 (1963) 230.
- 31 J. Newman, *Ind. Eng. Chem.*, 7 (1968) 514.
- 32 V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- 33 B. Tribollet and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2017.
- 34 T. Gueshi, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 102 (1979) 41.
- 35 C. Deslouis, I. Epelboin, M. Keddam and J.C. Lestrade, *J. Electroanal. Chem.*, 28 (1970) 57.
- 36 C. Deslouis, C. Gabrielli and B. Tribollet, 164th Meeting of the Electrochemical Society, 1984, Abstract No. 261, p. 365.
- 37 C. Deslouis, I. Epelboin, C. Gabrielli and B. Tribollet, *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 251.