

MESURE SIMULTANEE DE LA CONCENTRATION ET DU GRADIENT PARIETAL DE VITESSE DANS UN ECOULEMENT

H. BEGORRE* et M. LEBOUCHE

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, ERA 893
 2, rue de la Citadelle, B.P. 850, 54011 Nancy Cedex, France

(Reçu le 13 decembre 1979 et version révisée le 6 fevrier 1980)

Résumé—Le principe, la mise en oeuvre et la vérification expérimentale d'une méthode électrochimique de mesure simultanée de la concentration et du gradient pariétal de vitesse (ou de la vitesse locale), dans un écoulement laminaire ou turbulent, sont présentés. On démontre que, dans une certaine gamme de fréquences, l'impédance d'interface ne dépend pas des conditions de l'écoulement. Ainsi, de sa mesure est déduite la concentration des espèces électroactives. En même temps, l'intensité moyenne du courant d'oxydo-réduction permet de déterminer la valeur du gradient pariétal de vitesse (ou la vitesse locale).

NOMENCLATURE

A ,	aire de la micro-électrode;
C_D ,	capacité de double couche;
c_i^∞ , (c_i^{ET}),	concentration de l'espèce i au sein du fluide, (à l'électrode de travail);
D_i ,	coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i ;
F ,	nombre de Faraday;
I , (I_{ii}),	intensité du courant, (limite pour l'espèce i);
I_m ,	intensité maximale du courant alternatif;
i_0 ,	densité de transfert de charge;
j ,	$j^2 = -1$;
l ,	longueur de l'électrode de travail dans le sens de l'écoulement;
n ,	nombre d'électrons en jeu dans la réaction;
R ,	constante des gaz parfaits;
R_d , (R_t),	résistance de diffusion (de transfert de charge);
R_Ω ,	résistance de l'électrolyte indifférent;
S ,	gradient pariétal de vitesse;
t ,	variable temps;
T ,	température absolue;
u , (u^∞),	composante principale de vitesse d'écoulement, (loin de la paroi);
V ,	potentiel;
V_m ,	tension maximale alternative;
X ,	rapport du courant moyen sur le courant limité de la forme oxydée, I/I_0 ;
y ,	distance à la paroi;
y_{pb} ,	échelle de pénétration de l'onde de concentration de l'espèce i ;
Z_d^* , (Z_{cd}^*),	impédance, (complète) de diffusion.

Lettres grecques

α ,	rapport du courant-limite pour la forme oxydée à celui de la forme réduite, I_{10}/I_{1r} ;
β ,	coefficient de transfert de charge;
δ_i ,	échelle de diffusion convective pour l'espèce i ;
Δ_i ,	épaisseur de la couche-limite de concentration de l'espèce i ;
η ,	surtension de transfert de charge;
θ_i ,	constante de temps d'établissement du gradient de concentration de l'espèce i ;
μ ,	coefficient de viscosité;
ν_i ,	coefficient stoechiométrique de l'espèce i ;
τ ,	contrainte de frottement à la paroi;
ω ,	pulsation du courant alternatif.

Indices inférieurs

d ,	phénomène de diffusion;
o ,	forme oxydée;
r ,	forme réduite;
t ,	phénomène de transfert de charge;
$1/2$,	au potentiel de demi-vague.

Indices supérieurs

CE,	contre électrode;
ET,	électrode de travail;
*,	valeur complexe;
∞ ,	valeur au sein du fluide;
$Re()$,	partie réelle;
$Im()$,	partie imaginaire.

1. INTRODUCTION

ON SE propose d'indiquer le principe et la mise en oeuvre d'une méthode électrochimique permettant de mesurer simultanément la concentration d'espèces électroactives au sein d'un fluide, et le gradient pariétal

* Laboratoire d'Electronique, d'Electrotechnique et d'Automatique.

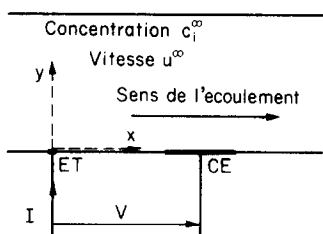


FIG. 1. Cellule électrolyse: CE contre-électrode; ET micro-électrode de travail; c_i^∞ concentration de l'espèce i au sein du fluide.

de vitesse (ou la vitesse locale), en écoulement laminaire ou turbulent.

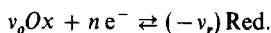
Cette méthode peut être très utile, chaque fois que la concentration des espèces varie dans le temps et dans l'espace: étude des propriétés diffusionnelles des écoulements et problèmes de pollution par exemple.

Partant de la méthode polarographique classique, on indiquera d'abord le principe de la mesure, puis les conditions de sa mise en oeuvre. Enfin on fera état des vérifications expérimentales.

2. LA POLAROGRAPHIE EN CONTINU

La méthode polarographique qui permet de déterminer le gradient pariétal de vitesse (ou la vitesse locale) est désormais classique (entre autres [1, 2]). Ses fondements seront néanmoins rappelés pour bien indiquer les modifications apportées dans le développement actuel.

Pour une réaction d'oxydo-réduction rapide,



dans une cellule d'électrolyse où les deux électrodes sont du même métal inattaquable, la différence de potentiel V entre la contre-électrode CE et l'électrode de travail ET (Fig. 1) s'écrit:

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{CE}} - V_{\text{ET}} \\ &= -\frac{RT}{nF} \left(v_r \text{Log} \frac{c_r^{\text{ET}}}{c_r^\infty} + v_o \text{Log} \frac{c_o^{\text{ET}}}{c_o^\infty} \right) + \eta_i \end{aligned} \quad (1)$$

où v_o est positif et v_r , négatif.

La surtension de transfert de charge η_i est faible, mais non négligeable. La contre-électrode est une plaque plane en platine, de grande dimension (aire de l'ordre de 5 cm^2) pour ne pas limiter le courant; d'où $c_o^{\text{CE}} = c_o^\infty$ et $c_r^{\text{CE}} = c_r^\infty$. L'électrode de travail est une micro-électrode en platine, en général rectangulaire, de longueur l dans le sens de l'écoulement, d'aire A (de l'ordre de 10^{-3} cm^2).

L'existence d'un courant I entraîne une modification des concentrations des formes oxydée et réduite à la micro-électrode, par rapport à celles existant au sein du fluide.

L'adjonction d'un excès d'électrolyte indifférent supprime l'effet de migration. Le courant I est contrôlé par la convection du réactif (diffusion + transport); la diffusion, très à l'intérieur de la sous-couche visqueuse,

est purement moléculaire.

La résolution du système d'équations (première loi de Fick et équation de la diffusion convective), permet d'exprimer la concentration $c_i(x, y)$ près de la micro-électrode, et de calculer l'intensité du courant [3].

On montre l'existence de courants-limites I_{io} et I_{ir} , liés aux concentrations des formes oxydée et réduite; $I_{io}(I_{ir})$ correspond à une concentration nulle de la forme oxydée (réduite) à la micro-électrode.

Pour un courant I donné:

$$c_i^{\text{ET}} = c_i^\infty \left(1 - \frac{I}{I_{io}} \right) \quad (2)$$

et l'équation (1) devient:

$$\begin{aligned} V &= -\frac{RT}{nF} v_r \text{Log} \left(1 - \frac{I}{I_{ir}} \right) \\ &\quad + v_o \text{Log} \left(1 - \frac{I}{I_{io}} \right) + \eta_i(I). \end{aligned} \quad (3)$$

Dimopoulos et Hanratty [4], et Lebouché [5] ont exprimé I_{io} en fonction du gradient pariétal de vitesse

$$S = \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{y=0}$$

où u est la composante principale de vitesse, suivant x

$$I_{io} = -0,807 n F A D_o^{2/3} \left(\frac{S}{l} \right)^{1/3} \frac{c_o^\infty}{v_o} \quad (4)$$

Pour un fluide newtonien, la connaissance de S entraîne celle de la contrainte de frottement à la paroi: $\tau = \mu S$.

La détermination de S , caractéristique locale de l'écoulement, se fait à partir de I_{io} , et de la connaissance de c_o^∞ , actuellement mesurée une fois pour toutes par spectrophotométrie d'absorption.

Il est important d'estimer, quand I vaut l'un des courants-limites, l'épaisseur de la zone siège du flux de matière par convection, et où donc la concentration de chaque espèce varie.

On définit l'épaisseur Δ_i de la couche-limite de concentration de l'espèce i par la relation:

$$\frac{c_i(y = \Delta_i)}{c_i^\infty} = 0,99.$$

En poursuivant les calculs faits par Lebouché [5], on trouve

$$\Delta_i = 2,92 \left(\frac{D_i l}{S} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

Cette épaisseur Δ_i est à rapprocher de l'échelle de diffusion convective, définie par Levich [3].

$$\delta_i = -\frac{n F D_i c_i^\infty A}{v_i I_i}. \quad (6)$$

Avec l'expression (4):

$$\delta_i = 1,24 \left(\frac{D_i l}{S} \right)^{1/3}. \quad (7)$$

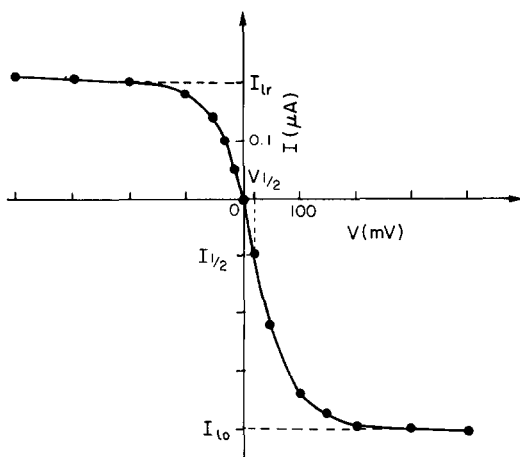
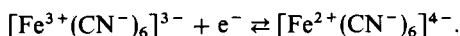


FIG. 2. Polarogramme continu $I = f(V)$, pour $S = 170 \text{ s}^{-1}$, $c_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $c_r = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; I_{l_0} courant limité lié à la forme oxydée; I_r courant limité lié à la forme réduite.

Cette échelle δ_i est plus souvent employée que Δ_i dans la bibliographie.

Le couple électrochimique le plus utilisé est le couple ferri-ferrocyanure de potassium, en présence de chlorure de potassium en excès :



Dans ce cas : $n = 1$, $v_o = +1$ et $v_r = -1$.

C'est ce couple que nous considérerons par la suite.

L'équation (5) s'écrit alors :

$$V = \frac{RT}{F} \log \frac{1 - \frac{I}{I_r}}{1 - \frac{I}{I_{l_0}}} + \eta_t(I) \quad (8)$$

La courbe $I = f(V)$, tracée sur la Fig. 2, présente un point d'inflexion pour le potentiel $V = V_{1/2}$, appelé potentiel de demi-vague; le courant correspondant $I_{1/2}$ est tel que

$$I_{1/2} = \frac{I_{l_0} + I_r}{2}$$

Pour simplifier les calculs on pose

$$X = \frac{I}{I_{l_0}} \text{ et } \alpha = \frac{-I_{l_0}}{I_r} (\alpha > 0)$$

L'équation (8) devient :

$$V = \frac{RT}{F} \text{Log} \left(\frac{1 + \alpha X}{1 - X} \right) + \eta_t(I) \quad (9)$$

Le phénomène de transfert de charge est caractéristique de l'écart à la réversibilité de la réaction électrochimique. Vetter [6] a donné l'expression $\eta_t = f(I)$, qui s'écrit à la micro-électrode avec nos conventions :

$$I = -i_0 A (1 - X)^\beta (1 + \alpha X)^{(1-\beta)}$$

$$\left\{ \exp \frac{\beta F}{RT} \eta_t \right\} - \exp \left[- \frac{(1 - \beta) F}{RT} \eta_t \right] \quad (10)$$

Le coefficient de transfert de charge β est voisin de 0,5. La densité de transfert de charge i_0 est proportionnelle à c_o^∞ ou c_r^∞ , mais elle dépend aussi des vitesses de réaction, de la nature et de l'état de surface de l'électrode. Pour une électrode en platine, l'électrolyte indifférent KCl (1 mol/dm³) et le couple réactif ferri-ferrocyanure de potassium ($c_o^\infty = c_r^\infty = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), i_0 a une valeur assez élevée, 9 mA/cm², et l'influence du transfert de charge est donc faible. Cela se traduit par $\eta_t \ll RT/F$, et autorise un développement limité des exponentielles dans (9) :

$$\eta_t = - \frac{RT}{F i_0 A} \frac{I}{(1 - X)^\beta (1 + \alpha X)^{1-\beta}} \quad (11)$$

3. IMPEDANCE D'INTERFACE—APPLICATION A LA MESURE DE LA CONCENTRATION

1. En quasi stationnaire, les variations de tension, infiniment lentes, provoquent des variations de courant. Par dérivation de l'équation (9) on obtient :

$$\frac{dV}{dI} = -(R_d + R_t)$$

où

$$R_d = \frac{RT}{F(-I_{l_0})} \frac{1 + \alpha}{(1 + \alpha X)(1 - X)} \quad (12)$$

est la résistance de diffusion; R_d est minimale pour $I = I_{1/2}$,

$$\text{soit } X_{1/2} = \frac{\alpha - 1}{2\alpha}$$

$$R_{d1/2} = \frac{RT}{F(-I_{l_0})} \frac{4\alpha}{1 + \alpha} \quad (13)$$

Il apparaît clairement dans l'équation (13) que $R_{d1/2}$ dépend de I_{l_0} et donc des conditions locales de l'écoulement.

La résistance de transfert de charge R_t se calcule à partir de (11), $R_t = -d\eta_t/dI$.

Pour $X = X_{1/2}$,

$$R_t = R_{t1/2} = \frac{RT}{F i_0 A} \frac{2\alpha^\beta}{1 + \alpha} \quad (14)$$

2. Lorsqu'une tension sinusoidale de faible amplitude est superposée à la tension continue : $v^* = V + Vm e^{j\omega t - \phi}$, on observe un courant sinusoidal de même fréquence superposé au courant moyen : $i^* = I + Im e^{j\omega t}$.

Cette excitation crée une onde de concentration. L'expression de $c_i^*(y, t)$ est donnée par Vetter [7], quand le fluide est au repos, et $t = 0$:

$$c_i^*(y, t) = c_i^\infty + \frac{v_i I m}{n F A \sqrt{D_i \omega}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D_i}} y\right) \times \exp j\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D_i}} y - \frac{\pi}{4}\right). \quad (15)$$

Quand le fluide est en mouvement, et $I \neq 0$, cette onde de concentration existe toujours et peut modifier la répartition de concentration dans la couche de diffusion. Or, d'après l'équation (15) l'échelle de pénétration de cette onde, pour l'espèce i , y_{pi} , dépend de la fréquence :

$$y_{pi} = \sqrt{\frac{2D_i}{\omega}}. \quad (16)$$

(a) Pour des fréquences suffisamment hautes, $y_{pi} \ll \delta_i$; l'onde de concentration pénètre à peine la couche de diffusion et ne modifie pas la répartition de concentration dans cette zone. Seules les fluctuations sinusoïdales autour de la concentration moyenne, à l'interface électrolyte-microélectrode, sont induites. L'impédance d'interface peut donc être ainsi calculée :

$$V_m e^{j(\omega t - \phi)} = -(Z_d^* + R_i) I_m e^{j\omega t}. \quad (17)$$

Le phénomène de transfert de charge étant indépendant de la fréquence, R_i se calcule toujours à partir de (11).

Le calcul de l'impédance de diffusion Z_d^* se fait en négligeant η_i , (déjà pris en compte dans R_i).

$$\frac{dv^*}{dt} = -j\omega Z_d^* I_m e^{j\omega t} = \frac{\partial v^*}{\partial c_o^*(0, t)} \times \frac{\partial c_o^*(0, t)}{\partial t} + \frac{\partial v^*}{\partial c_r^*(0, t)} \frac{\partial c_r^*(0, t)}{\partial t} \quad (18)$$

$\frac{\partial v^*}{\partial c_o^*(0, t)}$ et $\frac{\partial v^*}{\partial c_r^*(0, t)}$ sont des caractéristiques cinétiques de la réaction électrochimique, que l'on calcule à partir de (1) et (2) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial v^*}{\partial c_o^*(0, t)} &= \frac{\partial V}{\partial c_o^{ET}} = -\frac{RT}{F} \frac{1}{c_o^{ET}} \\ &= -\frac{RT}{F} \frac{1}{c_o^\infty(1-X)} \\ \frac{\partial v^*}{\partial c_r^*(0, t)} &= \frac{\partial V}{\partial c_r^{ET}} = \frac{RT}{F} \frac{1}{c_r^{ET}} = \frac{RT}{F} \frac{1}{c_r^\infty(1+\alpha X)} \end{aligned} \right\} \cdot (19)$$

En revanche, $\frac{\partial c_o^*(0, t)}{\partial t}$ et $\frac{\partial c_r^*(0, t)}{\partial t}$ sont liées à l'onde de concentration de chaque espèce, et sont calculées à partir de (15)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_o^*(0, t)}{\partial t} &= \frac{I m}{F A} \frac{j\omega}{\sqrt{D_o \omega}} e^{j(\omega t - \pi/4)} \\ \frac{\partial c_r^*(0, t)}{\partial t} &= -\frac{I m}{F A} \frac{j\omega}{\sqrt{D_r \omega}} e^{j(\omega t - \pi/4)} \end{aligned} \right\} \cdot (20)$$

En posant $\alpha' = \frac{c_o^\infty (D_o)}{c_r^\infty (D_r)}^{1/2}$, et reportant (19) et (20)

dans (18), il vient

$$Z_d^* = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{\omega}} \cdot \frac{1}{D_o^{1/2} c_o^\infty} \left[\frac{1}{1-X} + \frac{\alpha'}{1+\alpha X} \right] e^{-j(\pi/4)}. \quad (21)$$

On remarque que α' est très voisin de α . D'après (4)

$$\alpha = \frac{-I_{lo}}{I_{lr}} = \frac{c_o^\infty D_o^{2/3}}{c_r^\infty D_r^{2/3}} \quad \text{d'où} \quad \frac{\alpha}{\alpha'} = \left(\frac{D_o}{D_r}\right)^{1/6}.$$

Pour le couple ferri-ferrocyanure de potassium α et α' diffèrent de moins 2%. On remarque aussi que Z_d^* est, comme R_d , minimale pour $I = I_{1/2}$. Pour cette valeur (21) devient :

$$Z_{d1/2}^* = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{\omega}} \frac{1}{D_o^{1/2} c_o^\infty} \frac{4\alpha}{1+\alpha} e^{-j(\pi/4)}. \quad (22)$$

Supposer que $\alpha = \alpha'$ correspond à une erreur relative inférieure à 1% sur $Z_{d1/2}^*$, plus faible que les incertitudes de mesures de $Z_{d1/2}^*$.

Le résultat fondamental est que $Z_{d1/2}^$ contrairement à $R_{d1/2}$ est indépendante des caractéristiques locales de l'écoulement.*

De sa mesure, on peut déduire la concentration au sein du fluide, quelle que soit la vitesse locale.

(b) Pour des fréquences basses, les échelles y_{pi} et δ_i sont du même ordre de grandeur : R_d liée à la diffusion et Z_d^* liée à l'onde de concentration sont placées en parallèle, mais comme des circuits à constantes réparties. L'impédance complète de diffusion dans cette gamme de fréquence a été calculée par Schuhmann [8] :

$$Z_{cd}^* = R_d \frac{th\left(\frac{j\omega \delta_o^2}{D_o}\right)^{1/2}}{\left(\frac{j\omega \delta_o^2}{D_o}\right)^{1/2}}$$

où

$$\left(\frac{j\omega \delta_o^2}{D_o}\right)^{1/2} = \frac{\delta_o}{y_{po}} (1+j) = \frac{\sqrt{2}\delta_o}{y_{po}} e^{j(\pi/4)}. \quad (23)$$

A partir de (23) on retrouve bien (12) et (21), respectivement en quasi stationnaire et en haute fréquence.

3. Conclusion : à partir de la mesure simultanée, au potentiel de demi vague, de l'impédance de diffusion $Z_{d1/2}^*$ et du courant moyen $I_{1/2}$ peuvent être déduites, séparément, la concentration du réactif c_o^∞ , et le gradient pariétal de vitesse (ou la vitesse locale de l'écoulement). Cela n'est bien sûr possible que si la fréquence d'excitation est telle que $y_{pi} \ll \delta_i$.

4. MISE EN OEUVRE DE LA METHODE

Il convient maintenant de définir les conditions nécessaires à une mesure correcte, puis de décrire le dispositif expérimental qui a permis de vérifier la faisabilité de la méthode.

4.1 Conditions de mesure

Eles portent sur le rapport des concentrations des

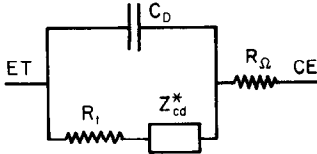


FIG. 3. Impédance totale Z^* entre électrodes, ET microélectrode de travail, CE contre-électrode. Z_{cd}^* impédance complète de diffusion; R_i résistance de transfert de charge (impédance Faradique); C_D capacité de double couche; R_Ω résistance de l'électrolyte.

formes oxydée et réduite, la valeur du potentiel continu appliqué, et la fréquence d'excitation.

4.1.1. L'impédance $Z_{d1/2}^*$ dépend de la concentration des formes oxydée et réduite (c_o^∞ et c_r^∞) au sein du fluide, ou de façon équivalente de c_o^∞ et α . La valeur de α liée au rapport des concentrations doit être constante au cours du temps, et en tout point du fluide. La valeur choisie est $\alpha = 2$.
Il en résulte :

$$X_{1/2} = \frac{\alpha - 1}{2\alpha} = \frac{1}{4} \quad \text{et} \quad I_{1/2} = \frac{I_{lo}}{4}.$$

4.1.2. Entre les deux électrodes doit être appliqué le potentiel de demivague $V_{1/2}$. Les valeurs de α et $X_{1/2}$ sont introduites dans (9) et (11), pour $T = 293$ K, et

$$V_{1/2} = \frac{RT}{F} \ln \alpha + \eta_{t1/2} = 17 \text{ mV} + R_{t1/2} I_{1/2}$$

$I_{1/2}$ est de l'ordre de $1 \mu\text{A}$, mais varie avec les conditions d'écoulement.

$R_{t1/2}$ est de l'ordre de $1 \text{ k}\Omega$, mais varie avec c_o^∞ .

$\eta_{t1/2}$ est donc de l'ordre de 1 mV et ses variations sont du même ordre de grandeur, qui correspond en outre à l'incertitude sur la fidélité du potentiel appliqué. On adoptera donc la valeur :

$$V_{1/2} = 18 \text{ mV}.$$

4.1.3. Dans l'impédance totale Z^* entre les électrodes interviennent R_i et Z_{cd}^* , mais aussi la capacité de double-couche C_D et la résistance de l'électrolyte indifférent R_Ω . La Fig. 3 donne le schéma équivalent de Z^* , et la Fig. 4 indique sa représentation dans le plan complexe pour toutes les pulsations [9, 10].

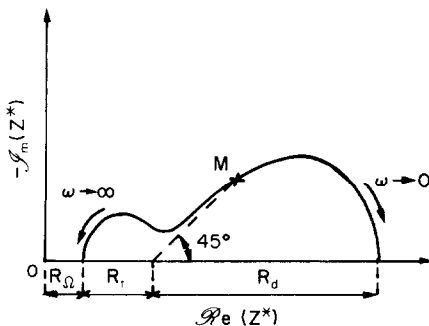


FIG. 4. Représentation de l'impédance Z^* dans le plan complexe pour toutes les fréquences.

Le tracé expérimental de cette dernière représentation donne les valeurs numériques de C_D et R_Ω . Ici R_Ω peut être négligé devant R_i et R_d . C_D vaut environ 25 nF , pour une électrode de 10^{-3} cm^2 .

Pour déterminer la concentration, c'est $\Re(Z^*)$ qu'il faut mesurer. Pour cela on a travaillé à une fréquence fixe qui satisfait les deux conditions :

(a) $y_{pi} \ll \delta_i$ pour que Z_{cd}^* soit identique à Z_d^* et donc ne dépende pas des conditions locales de l'écoulement.

(b) $C_D \omega$ faible de telle façon que cette admittance ait une part faible dans l'admittance totale $1/Z^*$; le point représentatif sur le diagramme complexe de la Fig. 4 doit être proche de M .

Des limites en haute et basse fréquences sont ainsi imposées. La fréquence optimale choisie est la moyenne géométrique de ces limites. Un exemple de calcul est traité en annexe 1. La fréquence optimale est de l'ordre de 100 Hz .

4.1.4. Lorsque les trois conditions sont satisfaites, $\Re(Z_{1/2}^{*-1})$ est proportionnelle à la concentration, et $R_{t1/2}$ est faible devant $\Re(Z_{d1/2}^*)$.

4.2. Réponse aux fluctuations

4.2.1. *Fluctuations de concentration.* Dans le cas d'un champ de diffusion monodimensionnel, Vetter [11] donne l'équation qui régit l'établissement du champ des concentrations dans la couche de diffusion :

$$c_i(0, t) \sim c_i^\infty \left[1 - \frac{I}{I_{li}} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \frac{-t}{4\theta_i} \right) \right] \quad (24)$$

avec $\theta_i = \frac{\delta_j^2}{\pi^2 D_i}$.

Le calcul, fait en annexe 2, indique quelle condition sur la vitesse de variation de concentration au sein du fluide doit être respectée pour qu'une telle fluctuation ne perturbe pas la valeur de $I_{1/2}$:

$$\left| \frac{dc_o^\infty}{dt} \right| \ll \frac{c_o^\infty}{\theta_o} \frac{2X}{\pi^2}.$$

Les fluctuations de concentration doivent être assez lentes, et ce peut être une limitation de la méthode dans certaines applications.

4.2.2. *Largeur du spectre de gradient pariétal S.* La mesure de $I_{1/2}$ se fait par échantillonnage, à la fréquence d'excitation voisine de 100 Hz . Le théorème de Shannon fixe la largeur du spectre de S à la moitié de la fréquence d'échantillonnage, soit 50 Hz .

4.3. Vérification expérimentale

Cette méthode a été testée dans un canal hydraulique où l'écoulement était connu. Ce canal est décrit dans la Fig. 5. En suivant le sens de l'écoulement on trouve :

- un bac tranquilisateur amont équipé de nids d'abeilles pour fractionner les grosses structures tourbillonnaires;
- la veine d'expérience longue de 2 m et de section rectangulaire $20 \times 1,5 \text{ cm}$;
- un bac tranquilisateur aval;

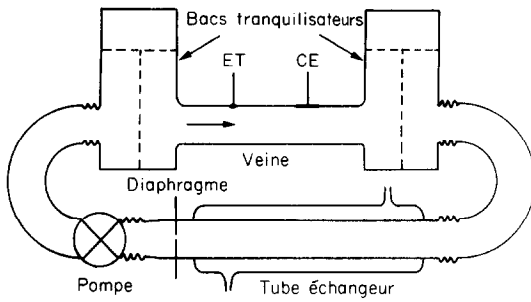


FIG. 5. Schéma du canal hydraulique.

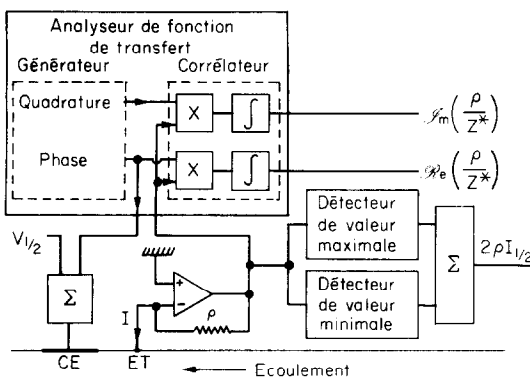


FIG. 6. Chaîne électronique de mesure.

une veine de retour qui comprend un tube échangeur pour la thermostatisation;
une pompe à vitesse variable et un diaphragme permettant de mesurer le débit.

Le profil des vitesses dans la veine est connu.

Le fluide est de l'eau permutée. L'électrolyte indifférent est du chlorure de potassium (1 mol/dm^3). Un barbotage d'azote est effectué pour désoxygéner la solution, et les électrodes sont soigneusement nettoyées avant chaque série de mesures.

La Fig. 6 décrit la chaîne électronique, dont un élément important est l'analyseur de fonction de transfert (Solartron Type 1172). La tension de sortie du générateur est superposée à la tension continue $V_{1/2}$ dans un additionneur à très faible impédance de sortie, pour être appliquée sur la contre électrode. Le potentiel de la micro-électrode est maintenu à la masse par l'amplificateur opérationnel qui convertit le courant en tension. Le corrélateur de l'analyseur permet d'extraire les parties réelle et imaginaire de Z^{*-1} , ($\mathcal{R}e(Z^{*-1})$ est proportionnelle à c_0^2).

Le courant moyen $I_{1/2}$ est extrait par échantillonnage, en additionnant la valeur minimale et maximale du courant converti en tension.

En maintenant $\alpha = 2$, on a fait varier c_0^2 de 0 à $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Pour chaque concentration, et à la fréquence d'excitation optimale, on a vérifié que (Z^{*-1}) ne dépend pas des conditions locales de l'écoulement, et que les valeurs de $I_{1/2}$ correspondent à celles obtenues dans les mêmes conditions en polarographie continue.

Ces résultats sont résumés sur les Figs. 7 et 8. La Fig.

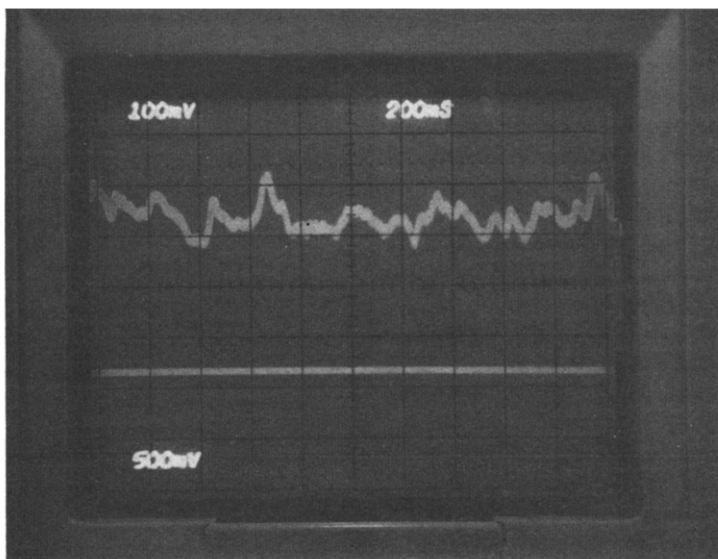


FIG. 7. Visualisation sur l'écran d'un oscilloscope: en haut $2\rho I_{1/2}$ qui donne le gradient pariétal de vitesse S ; en bas $\mathcal{R}e(\rho/Z^*)$ qui donne la concentration c_0^2 .

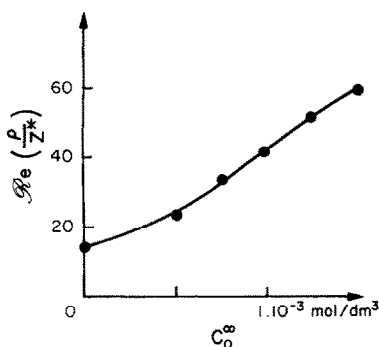


FIG. 8. Evolution de $\Re(\rho/Z^*)$ avec la concentration c_o^∞ , pour $\alpha = 2$.

7 donne $\Re(\rho/Z^*)$ et $2\rho I_{1/2}$, tels qu'ils apparaissent sur l'écran d'un oscilloscope. En régime turbulent, on constate bien que $2\rho I_{1/2}$ varie rapidement au cours du temps, alors que $\Re(\rho/Z^*)$ est constante. Si la fréquence d'excitation est inférieure à celle optimale calculée à la Section 4.1.3, $\Re(\rho/Z^*)$ dépend des conditions locales de l'écoulement.

La Fig. 8 montre bien que $\Re(\rho/Z^*)$ est une fonction linéaire de c_o^∞ .

L'empoisonnement de l'électrode se remarque très facilement si un nettoyage des électrodes n'est pas effectué fréquemment: il correspond à un blocage partiel et modifie la surface active de l'électrode.

5. CONCLUSION

La méthode qui vient d'être présentée permet bien de mesurer simultanément la concentration c_o^∞ et le gradient pariétal de vitesse S . Les conditions d'utilisation sur la vitesse des fluctuations de c_o^∞ et la largeur du spectre de S sont suffisamment larges pour qu'elle puisse être appliquée en laboratoire à bon nombre de cas où la concentration varie dans le temps et dans l'espace. Son utilisation pour d'autres systèmes (problèmes de pollution par exemple) est possible si sont résolues les questions d'empoisonnement des électrodes.

Remerciements—Les auteurs tiennent à remercier particulièrement M. Bessière, Professeur à l'Université de Nancy I pour ses conseils éclairés sur l'électrochimie, ainsi que MM. Bourret, Molleyre et Mme Lesage de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy pour leur aide précieuse en polarographie analytique.

REFERENCES

1. M. Lebouche, Contribution à l'étude des mouvements turbulents des liquides par la méthode polarographique, Thèse, Nancy (1968).
2. G. Cognet, Contribution à l'étude de l'écoulement de Couette par la méthode polarographique, Thèse, Nancy (1968).
3. V. G. Levich, *Physico-chemical Hydrodynamics*, p. 90, Prentice Hall, New York (1962).
4. H. G. Dimopoulos et T. J. Hanratty, Velocity gradients at the wall for flow around a cylinder for Reynolds 60 and 360, *J. Fluid Mech.* **33**, 303–319 (1968).
5. M. Lebouche, Transfert de matière en régime de couche limite bidimensionnelle et à nombre de Schmidt grand, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **270A**, 1757–1760 (1970).

6. K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, p. 342, Academic Press, New York (1967).
7. K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, p. 201, Academic Press, New York (1967).
8. D. Schuhmann, Sur l'impédance de diffusion en basse fréquence, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **262C**, 264–267 (1966).
9. C. Deslouis et B. Tribollet, Non stationary mass transfer in the flow due to a disk rotating in an Ostwald fluid, *Electrochim. Acta* **23**, 935–944 (1978).
10. D. Lelievre et V. Plichon, Mesure de l'impédance faradique pour l'étude de mécanismes E–C, *Electrochim. Acta* **23**, 725–734 (1978).
11. K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, pp. 209–211, Academic Press, New York (1967).

ANNEXE 1

Exemple de calcul numérique de la fréquence d'excitation. Les deux conditions sont:

$$y_{p0} \ll \delta_o \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{1}{C_D \omega} \gg |Z_d^*|. \quad (\text{A.2})$$

Quand S varie de 10 s^{-1} à 10^4 s^{-1} , δ_o passe de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ à $2 \times 10^{-4} \text{ cm}$. On doit se fixer les valeurs minimales de δ_o et c_o^∞ à mesurer, $c_o^\infty \text{ min} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ et $\delta_o \text{ min} = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

Avec les expressions (16) et (22) et $\alpha = 2$ ces conditions s'écrivent:

$$\sqrt{\frac{2D_o}{\omega}} \ll \delta_o \text{ min} \quad \text{et} \quad \frac{RT}{F^2 A} \frac{8}{3\sqrt{(D_o \omega) c_o \text{ min}}} \ll \frac{1}{C_D \omega}$$

d'où

$$\frac{1}{\delta_o \text{ min}} \sqrt{\frac{D_o}{\pi}} \ll f \ll \frac{3c_o \text{ min} F^2 A \sqrt{D_o}}{8\sqrt{(2\pi) C_D R T}}$$

La fréquence optimale choisie est la moyenne géométrique des limites haute et basse:

$$f_{\text{opt}} = \frac{3}{8\sqrt{2\pi}} \times \frac{F^2 A D_o c_o \text{ min}}{R T C_D \delta_o \text{ min}} = 100 \text{ Hz.}$$

ANNEXE 2

Vitesse des fluctuations de concentration

En dérivant (24), pour la forme oxydée, on trouve:

$$\frac{dc_o(0,t)}{dt} = \frac{dc_o^\infty}{dt} \times \frac{c_o(0,t)}{c_o^\infty} - c_o^\infty \frac{2X}{\pi^2 \theta_o} \exp\left(-\frac{t}{4\theta_o}\right). \quad (\text{A.3})$$

Cette dérivée comprend deux termes: le premier correspond aux variations de concentration au sein du fluide, et le second aux variations de concentration à l'électrode liées à l'établissement du champ de concentration et du courant I . Pour que la mesure de I soit instantanée il faut que le premier terme soit, en valeur absolue, faible devant le second, et ceci au moment où se produit une fluctuation de concentration au sein du fluide, c'est à dire pour $t \sim 0$ dans l'équation (A.3). Cela s'écrit:

$$\left| \frac{dc_o^\infty}{dt} \right| \ll \frac{c_o^\infty}{\theta_o} \frac{2X}{\pi^2(1-X)}$$

Pour $X = X_{1/2} = \frac{1}{4}$,

$$\theta_o \frac{\pi^2(1-X)}{2X} = \frac{3\delta_o^2}{D_o}$$

Lorsque δ_o varie de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}$ à $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$, ce temps passe de 16 ms à 1,6 s. Il fixe une limite sur la vitesse admissible des fluctuations de concentration.

SIMULTANEOUS MEASUREMENTS OF CONCENTRATION AND LOCAL WALL VELOCITY GRADIENT INSIDE LIQUID FLOWS

Abstract—The principle, the use and the experimental verification of an electrochemical method for simultaneous measurements of concentration and local wall velocity gradient (or local velocity), in laminar or turbulent flow, are presented. It is demonstrated that in a determined range of frequencies, the interface impedance does not depend on flow conditions. The concentration of electroactive species is deduced from the measure of interface impedance. At the same time, the mean intensity of the oxido-reduction's current may determine the value of the wall velocity gradient (or the local velocity).

DIE GLEICHZEITIGE MESSUNG VON KONZENTRATION UND ÖRTLICHEM WANDGESCHWINDIGKEITS-GRADIENTEN IN FLÜSSIGKEITSSTRÖMUNGEN

Zusammenfassung—Das Prinzip, die Vorteile und die experimentelle Verwirklichung einer elektrochemischen Methode für gleichzeitige Messungen der Konzentration und des Gradienten der örtlichen Wandgeschwindigkeit (oder der Wandgeschwindigkeit selbst) bei laminarer oder turbulenter Strömung werden dargestellt. Es wird gezeigt, daß in einem bestimmten Bereich von Frequenzen die Impedanz der Grenzfläche nicht von den Strömungsbedingungen abhängt. Die Konzentration der elektroaktiven Substanz wird durch Messung der Grenzflächenimpedanz bestimmt. Gleichzeitig läßt sich die Größe des Wandgeschwindigkeits-Gradienten (oder der örtlichen Geschwindigkeit) aus der mittleren Intensität des elektrischen Stroms bestimmen, der als Folge der Sauerstoffreduktion auftritt.

ОДНОВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И ЛОКАЛЬНОГО ГРАДИЕНТА СКОРОСТИ В ПРИСТЕННОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ

Аннотация — Описаны принцип, применение и экспериментальная проверка электрохимического метода одновременного измерения концентрации и локального градиента скорости на стенке (или локальной скорости) при ламинарном и турбулентном течении жидкости. Показано, что в определенном диапазоне частот сопротивление на границе раздела не зависит от условий течения. Концентрация реагентов определяется по величине сопротивления на границе раздела. В то же самое время величину градиента скорости на стенке (или локальную скорость) можно определить по среднему значению силы тока, возникающего при окислительно-восстановительной реакции.