



HAL
open science

Application des méthodes électrochimiques à l'étude de l'interaction entre hydrodynamique et la dynamique des polymères en écoulement élongationnel. Interaction hydrodynamique entre particules solides en régime de Stokes

Abdelhak Ambari

► To cite this version:

Abdelhak Ambari. Application des méthodes électrochimiques à l'étude de l'interaction entre hydrodynamique et la dynamique des polymères en écoulement élongationnel. Interaction hydrodynamique entre particules solides en régime de Stokes. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 1986. Français. NNT : 1986PA066006 . tel-04495221

HAL Id: tel-04495221

<https://theses.hal.science/tel-04495221>

Submitted on 8 Mar 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.

THESE de DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- Paris 6 -

par Monsieur AMBARI Abdelhak

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES Physiques

Sujet de la thèse :

Application des méthodes électrochimiques à l'étude de l'interaction entre l'hydrodynamique et la dynamique des polymères en écoulement élongationnel. Interaction hydrodynamique entre particules solides en régime de Stokes.

soutenuë le 17 janvier 1986

devant le jury composé de :

MM. P.G. DE GENNES, Membre de l'Institut

P. GERMAIN, Membre de l'Institut

E. GUYON, Professeur à l'E.S.P.C.I.

E.J. HINCH, Professeur à l'Université de Cambridge (UK)

C. QUIVORON, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie

G. COGNET, Professeur à l'E.N.S.E.M. (Nancy)

C. DESLOUIS, Chargé de Recherche au C.N.R.S.

R. AUDEBERT, Directeur de Recherche

*A la mémoire de ceux qui ont lutté pour
l'abolition de l'ignorance dans les
pays sous-développés.*

A mes parents.

A Safia, Abdellatif, Abdelouahed, Abdelghani.

A Anik qui m'a toujours soutenu.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (Laboratoire Propre n° 15 du C.N.R.S.) et au Laboratoire d'Hydrodynamique et Mécanique Physiques à l'E.S.P.C.I.

Ce travail doit beaucoup à M. le Professeur P.G. DE GENNES, à qui je tiens particulièrement à exprimer ma plus haute estime et ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli en tant qu'assistant à l'E.S.P.C.I., et pour m'avoir permis de préparer cette thèse, sous sa direction, en m'aidant par ses conseils et ses suggestions, avec efficacité et bienveillance. Par ses cours du Collège de France j'ai pu apprendre ce qu'est la Physique.

J'exprime ma profonde gratitude et ma grande estime au Professeur P. GERMAIN qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du Jury.

E. GUYON, dont j'ai eu la chance d'être l'assistant, a toujours su trouver le temps nécessaire pour m'aider, me conseiller et m'encourager tout au long de ce travail, malgré les lourdes responsabilités scientifiques et humaines qu'il assure avec un dynamisme surhumain. Travailler auprès de lui sans attraper la rage de vouloir comprendre toute la Physique relève du miracle. A cette occasion, je lui exprime ma profonde gratitude car je lui dois beaucoup.

Durant ce travail j'ai eu la chance de discuter à plusieurs reprises avec le Professeur E.J. HINCH à qui j'adresse mes plus vifs remerciements pour avoir bien voulu se déplacer pour faire partie du Jury.

J'ai été très touché de l'amabilité et de la disponibilité du Professeur C. QUIVORON qui a bien voulu examiner mon travail et faire partie du Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Je suis également très reconnaissant au Professeur R. AUDEBERT pour son aide généreuse ainsi que pour les nombreuses discussions sur la physicochimie

des polymères. Ces conseils et renseignements nous ont permis de gagner un temps considérable sur la recherche bibliographique.

Je suis particulièrement reconnaissant au Professeur G. COGNET d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et faire partie du Jury en tant que rapporteur.

J'exprime ma gratitude à M. M. FROMENT, Directeur du Laboratoire Propre n° 15 du C.N.R.S., qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et a veillé au bon déroulement de ce travail.

Je remercie chaleureusement C. DESLOUIS pour son aide amicale et permanente et pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Je tiens également à remercier B. TRIBOLLET et F. HUET pour la précieuse et sympathique collaboration qu'ils m'ont apportée lors de ce travail. Toute la partie traitement du signal n'a été rendue possible que par la collaboration généreuse de F. HUET.

En plus de l'amitié que j'ai pour E. WESFRED, j'ai dû profiter de ses très nombreux conseils efficaces. Qu'il trouve ici l'expression de ma très grande sympathie. Je lui dois beaucoup de renseignements sur les instabilités.

Que B. GAUTHIER-MANUEL, dont j'ai dû apprécier depuis le début de sa thèse l'inaltérable amitié et la très agréable collaboration à différentes occasions, trouve ici l'expression de ma parfaite sympathie.

Ma grande sympathie va aussi à mon ami J.F. JOANNY pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui sur les polymères.

Ma grande sympathie va également à mon ami M. BENHAMOU pour les longues discussions sur l'application de la théorie des champs aux polymères.

Je ne pourrais oublier de remercier M. CLEMENT dont j'ai dû apprécier la générosité, mettant à la disposition de nous tous sa très grande compétence de la Mécanique, ainsi que son grand génie de la conception des manipes.

Il m'est très agréable d'adresser ici mes vifs remerciements à tous les membres du LP 15 du CNRS : MM. M. KEDDAM, C. GABRIELLI, G. MAURIN, L. BEAUNIER, H. CACHET, Mme CACHET, MM. BADIALI, S. ROBIN, ..., pour leur aide constante et efficace.

Je remercie particulièrement M. R. VAESKEN pour son souci constant de veiller au bon déroulement technique de ce travail. Mes remerciements vont aussi à tous les techniciens, et particulièrement MM. LEHOUX, S. MAURO, BULLIER et PERNIERE. Mme SAUVINET et J.P. TOQUE m'ont toujours aidé avec beaucoup de gentillesse, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.

Je suis très heureux de témoigner ma grande reconnaissance à Madame DULICE dont le dévouement et l'efficacité sont sans égal. Mes remerciements vont aussi à P. JENFER, ainsi qu'à tous les techniciens du Labo. HMP.

Ma grande reconnaissance va aussi à Mme GUILBERT qui par sa patience et sa grande compétence a assuré la frappe de cette thèse. Mes remerciements vont aussi à Mme CHEVANNE et à Melle LEFEBVRE.

La préparation de cette thèse n'a été rendue financièrement possible que grâce à M. FASSI-FIHRI, Directeur de l'Ecole Hassania. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance et toute ma sympathie. Ma reconnaissance va également à M. AIT HMIDA pour toutes les facilités qu'il m'a toujours apportées.

Je tiens cependant à affirmer que je n'ai reçu aucune aide financière pour la préparation de cette thèse d'aucun laboratoire.

INTRODUCTION

I. L'EMPLOI DES METHODES ELECTROCHIMIQUES EN HYDRODYNAMIQUE	1
II. INTERACTION ENTRE LES ECOULEMENTS ELONGATIONNELS ET LA DYNAMIQUE DES MACROMOLECULES	75
III. REDUCTION DE LA TURBULENCE	141
IV. INTERACTION HYDRODYNAMIQUE ENTRE PARTICULES SOLIDES EN REGIME DE STOKES	148

CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

La dynamique des macromolécules -à chaînes linéaires et flexibles- en écoulement élongationnel, concerne de nombreuses applications : soit au niveau de la physicochimie, soit au niveau de l'hydrodynamique par l'interaction avec le changement de conformation de ces macromolécules.

En hydrodynamique on lui trouve un rôle important dans le phénomène de la réduction de la turbulence, aussi bien que dans la récupération assistée de pétrole, etc.

Pour étudier cette dynamique à l'échelle d'une macromolécule nous avons dû utiliser essentiellement des solutions diluées et des écoulements à de faibles nombres de Reynolds.

L'utilisation de différentes géométries d'écoulements élongationnels (écoulement à travers une fente ou un orifice, écoulement autour d'un cylindre, et enfin écoulement engendré par un disque tournant) nous a permis de bien mettre en évidence le changement brutal de la forme pelote à la forme étirée ($P \leftrightarrow E$), prévue théoriquement par De Gennes et par Hinch, cela, indépendamment de la géométrie choisie.

L'étude de la dynamique de ces macromolécules et son interaction avec ces différents écoulements a été effectuée par l'utilisation de deux méthodes de mesure différentes (cf. § II et III) :

- L'une basée sur la mesure directe de la dissipation viscoélastique qui accompagne le changement de conformation de ces macromolécules (fente et orifice).

- L'autre basée sur les effets de cette transition ($P \rightleftharpoons E$) sur le transfert massique et sur l'hydrodynamique, au niveau d'un cylindre, d'une électrode à disque tournant, et finalement, au niveau d'une microsonde circulaire, placée d'une façon excentrée sur le même disque tournant.

Dans le cas de la première méthode, on mesure simplement la perte de charge qui accompagne l'écoulement de ces solutions diluées à travers les contractions en fonction de leur débit volumique. Dans le cas de la deuxième, nous avons eu recours à la méthode électrochimique dont nous rappelons le principe au Chapitre I.

Comme nous avons été amenés à étudier des fluctuations hydrodynamiques (c'est-à-dire celles du gradient de vitesse à la paroi), nous avons dû mener une étude fondamentale au niveau de la méthode électrochimique qui, en régime instationnaire, ne permettait que des mesures des fluctuations du flux de matière au niveau des sondes électrochimiques.

Dans le Chapitre I, il est indiqué comment nous avons pu mesurer, pour la première fois, avec une grande précision, la fonction de transfert flux-hydrodynamique $H(f)$ (liée au filtre que constitue la couche limite de diffusion), qui permet de remonter aux fluctuations du gradient de vitesse pariétal par la mesure du flux massique. La détermination de cette fonction de transfert a été rendue possible par la mesure expérimentale de la fonction de transfert hydromécanique $G(f)$ (liée au filtre que constitue la couche limite hydrodynamique). A la suite de ces résultats, la méthode électrochimique permet, dorénavant, d'avoir accès aux fluctuations hydrodynamiques.

Les résultats du Chapitre I nous ont permis enfin d'effectuer une analyse spectrale des fluctuations du flux de matière et de celles du gradient de vitesse pariétal, qui accompagnent la transition $P \rightleftharpoons E$, dont nous expliquons l'origine aux Chapitres II et III.

L'ensemble des résultats obtenus sur la dynamique des macromolécules en écoulement élongationnel, ainsi que l'analyse spectrale des fluctuations du gradient de vitesse pariétal au niveau de la sonde excentrée, en régime turbulent, nous a permis de proposer une explication du processus qui pourrait conduire à la réduction de la turbulence par l'adjonction d'une très faible quantité de polymère. Cette explication est corroborée par les résultats que nous avons obtenus antérieurement à l'E.S.P.C.I. par une mesure du coefficient de la diffusivité turbulente par une méthode de diffusion Rayleigh forcée. En effet, celle-ci nous a permis de noter une nette réduction du coefficient de diffusion turbulente par l'adjonction d'une très faible quantité de polymère.

Nous avons enfin été conduits à l'étude de la transition laminaire turbulent dans le cas d'une fluide Newtonien comme en "réduction de frottement". Cette étude a été rendue possible par l'avantage considérable qu'a le disque tournant d'avoir une couche limite hydrodynamique constante sur tout le disque, permettant une transition très bien définie entre le régime laminaire et le régime pleinement turbulent.

Outre l'approche de la dynamique des macromolécules et la réduction de la turbulence en passant par une étude de la méthode électrochimique, nous nous sommes intéressés à l'hydrodynamique des suspensions de particules rigides et sphériques, à cause de l'intérêt croissant de ce domaine.

Une première étape dans la compréhension de cette hydrodynamique passe nécessairement par une étude des interactions hydrodynamiques entre particules et celles entre une particule et une ou plusieurs parois. En effet, ces interactions sont de longue portée car elles varient comme l'inverse de la distance à chacune des particules.

Le Chapitre IV, présenté sous forme de publications, est consacré entièrement à ce problème. Les résultats obtenus sont très originaux et se caractérisent principalement par la mise en évidence expérimentale d'une nouvelle brisure de symétrie, lors de l'étude du déplacement d'une sphère dans un tube cylindrique, parallèlement à son axe de symétrie. En effet, il s'est avéré que dans une telle situation la position de moindre résistance hydrodynamique n'est pas du tout l'axe de symétrie du cylindre.

L'EMPLOI DES METHODES ELECTROCHIMIQUES
EN HYDRODYNAMIQUE

	<u>Page</u>
1. INTRODUCTION	3
2. LA METHODE ELECTROCHIMIQUE	6
3. APPLICATION AU DISQUE TOURNANT	11
3.1. Résolution du problème hydrodynamique	11
3.1.1. Régime stationnaire	11
3.1.2. Régime de modulation de la vitesse de rotation	16
3.2. Transfert massique vers une électrode à disque tournant	19
3.2.1. Régime stationnaire	19
3.2.2. Régime dû à la modulation de la vitesse de rotation du disque	21
a) Fonction de transfert hydromécanique	22
b) Fonction de transfert massique	23
c) Fonction de transfert électrochimique	27
3.3. Transfert massique dans le cas d'une microélectrode circulaire excentrée sur un disque tournant	28
3.3.1. Régime stationnaire	29
3.3.2. Régime dû à la modulation de la vitesse de rotation du disque	31
a) Fonction de transfert hydromécanique	31
b) Fonction de transfert massique	34
4. DENSITE SPECTRALE DE PUISSANCE (d.s.p.) ET FONCTION DE TRANSFERT	38
5. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES FONCTIONS DE TRANSFERT	41
5.1. Dispositif expérimental	41
5.2. Méthodes de mesure et résultats expérimentaux	45
5.2.1. Modulation harmonique	45
a) "Electrode à disque"	45
b) Microélectrode circulaire excentrée	45
5.2.2. Méthode par analyse spectrale	47
a) "Electrode à disque"	49
b) Microélectrode circulaire excentrée	54
6. CONCLUSION	57
BIBLIOGRAPHIE	60
ANNEXE 1	65

I. INTRODUCTION

Les méthodes électrochimiques utilisant le transfert massique constituent un moyen d'investigation pour un grand nombre de problèmes hydrodynamiques [1-2]. Ces méthodes analogues à celles utilisant le transfert thermique (fil ou film chaud [3-4]), permettent de mesurer des grandeurs vectorielles ou tensorielles à partir de la mesure des flux pariétaux de la grandeur scalaire choisie au préalable : la concentration C dans le cas massique et la température T dans le cas thermique. En mécanique des fluides ces techniques trouvent une place de plus en plus importante en tribométrie et en vélocimétrie [1-2,5]. La similitude entre les deux méthodes trouve son origine dans l'analogie formelle entre l'équation du transfert de masse par diffusion convective en l'absence de réaction chimique en masse :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C = D \nabla^2 C \quad (1.1)$$

et l'équation d'énergie dans laquelle la dissipation visqueuse $\phi = \text{tr}(\underline{\underline{\Sigma}} \cdot \underline{\underline{D}})$ est négligeable ($\underline{\underline{\Sigma}}$: tenseur des contraintes, $\underline{\underline{D}}$: tenseur taux de déformation) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = D_{th} \nabla^2 T \quad (1.2)$$

où D et $D_{th} = \lambda / \rho C_p$ sont respectivement les coefficients de diffusion massique et thermique.

Ainsi deux problèmes hydrodynamiquement semblables, ayant des conditions aux limites analogues, ont des solutions adimensionnelles identiques (dans le cas où la dissipation $\phi \ll 1$). Par suite de cette similitude, beaucoup de résultats obtenus dans le cas du transfert thermique peuvent être transposés en massique et vice-versa. Comme l'objet de notre propos est le transfert massique, nous ne discuterons plus le cas thermique par la suite. A noter que par rapport à ce dernier le transfert de masse présente certains avantages comme la facilité de mise en oeuvre des sondes massiques, l'absence

de problèmes liés aux pertes thermiques au travers du support de la sonde rencontrés dans le cas des films chauds, la simplicité de l'électronique utilisée et la non perturbation des propriétés thermodynamiques locales au niveau des sondes de mesure. A noter aussi que ce dernier avantage trouve toute son importance dans le cadre de la Rhéologie.

La première technique qui fut utilisée pour la mesure du flux de matière transférée au niveau d'une interface solide-liquide est la technique dite de dissolution. Celle-ci utilise la dissolution dans le liquide d'un corps tels que l'acide benzoïque ou cinnamique dans l'eau, etc. [6-8]. Basée sur la mesure de la perte de masse, elle ne permet naturellement pas des mesures instationnaires. A cause d'un grand nombre d'inconvénients elle est complètement abandonnée et est supplantée actuellement par la méthode électrochimique [1-2, 9-18]. Cette dernière méthode très simple à utiliser permet, par une miniaturisation des sondes, d'effectuer une mesure locale du flux de matière J qui conduit à une mesure indirecte du gradient de vitesse pariétal $\gamma = \partial v_x / \partial z$ et par conséquent la contrainte de cisaillement à la paroi depuis que Levêque (1928) a montré que $J \propto \gamma^{1/3}$ [19]. Différentes configurations géométriques des microélectrodes, dont la liste est encore ouverte, permettent d'effectuer des mesures des différentes composantes du gradient de vitesse pariétal ainsi que leurs signes [1,20,21]. Si la réaction électrochimique mise en jeu est suffisamment rapide, les sondes électrochimiques permettent d'effectuer aussi des mesures instationnaires (fluctuations du gradient de vitesse pariétal en régime turbulent [12] ou en régime d'instabilité). Cependant, nous mesurons le flux de matière par le biais de la mesure du courant électrique engendré par un transfert électronique au niveau de l'interface de la sonde pariétale : $I = nFSJ$, où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique utilisée, $F = 96.500 \text{ C/mol}$ est le nombre de Faraday, et S la surface de la sonde. Cette mesure indirecte du gradient de vitesse pariétal γ par le biais de la mesure d'un courant électrique I ne pose aucun problème en régime stationnaire ; cependant, en régime instationnaire, il est nécessaire de tenir compte des différentes fonctions de transfert permettant de relier les différentes densités spectrales de puissance (d.s.p.) de chacune des grandeurs entrant en jeu. En effet, la perturbation hydrodynamique (celle du gradient de vitesse) $\delta\gamma$ se traduit en une perturbation du flux de matière δJ .

à laquelle correspond une perturbation du courant limite de diffusion δI . Ainsi, de la mesure de δI , on peut remonter à $\delta \gamma$, sachant que :

$$\delta \gamma = \frac{\hat{\delta \gamma}}{\hat{\delta J}} \times \frac{\hat{\delta J}}{\hat{\delta I}} \times \delta I \quad (1.3)$$

Cette relation simple fait donc intervenir deux fonctions de transfert :

$$\frac{\hat{\delta \gamma}}{\hat{\delta J}} \text{ et } \frac{\hat{\delta J}}{\hat{\delta I}}$$

que l'on peut physiquement décrire d'une manière très simple. En ce qui concerne la première, il est à se rappeler que la couche limite de diffusion (Fig. 2.1) se comporte comme un filtre au travers duquel toute perturbation hydrodynamique (celle du gradient pariétal $\delta \gamma$: c'est-à-dire celle de la couche limite hydrodynamique) se traduit en une perturbation δJ du flux de matière (Fig. 1.1).

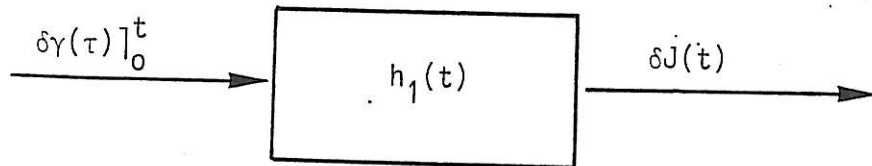


Fig. 1.1

Ce filtre, dont la réponse impulsionnelle est $h_1(t)$, se caractérise par une fonction de transfert $H_1(f)$ qu'il est nécessaire de bien connaître, du moins dans la gamme de fréquences, f , prospectées. Ainsi la connaissance de la densité spectrale de puissance du flux de matière $S_{\delta J}(f)$ suffit pour déterminer la d.s.p. du gradient de vitesse pariétal :

$$S_{\delta\gamma}(f) = |H_1(f)|^{-2} S_{\delta J}(f)$$

Par ailleurs, comme la perturbation du flux de matière δJ se mesure par celle du courant électrique δI , nous sommes amenés à considérer, en toute rigueur, l'interface et tous les processus électrochimiques comme un filtre dont il faut tenir compte. Ceci s'impose par exemple lorsque la vitesse de réaction utilisée n'est pas suffisamment rapide pour les fréquences des perturbations hydrodynamiques prospectées.

Nous reviendrons à ces considérations pour plus de détails dans la suite. Pour l'instant une présentation de la méthode électrochimique, suffisamment complète, sera donnée afin d'alléger les autres chapitres des rappels pour les focaliser principalement sur les résultats physiques des quelques problèmes hydrodynamiques abordés lors de cette étude

2. LA METHODE ELECTROCHIMIQUE

Utilisée depuis 1951 par LIN et al [9], dans le cadre de l'hydrodynamique, la méthode électrochimique est basée sur le principe d'une réaction électrochimique dont la vitesse est contrôlée par la "diffusion convective". Dans la cellule hydrodynamique on place une électrode (disque ou microélectrode) à l'endroit voulu, 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. Cette contre-électrode est placée à l'aval, loin de la sonde de mesure. L'électrode et la contre-électrode sont choisies dans un métal inattaquable (ce sera du platine lors de cette étude). Après avoir mis en solution dans la cellule d'écoulement un couple oxydo-réducteur ($Ox + ne \rightleftharpoons Red$) en très faibles concentrations $[Ox]_0$ et $[Red]_0$, l'électrode prend le potentiel d'équilibre défini par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \quad (2.1)$$

où 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, T la température (K), et F le nombre de Faraday (96500 C). Si l'on impose à l'électrode de travail un potentiel $E \neq E_{eq}$, l'équilibre se déplace de manière à ce que les concentrations au niveau de l'électrode vérifient :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Ox]_e}{[Red]_e} \quad (2.2)$$

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 (2.2). Ce courant est assuré au niveau de l'électrode par un transfert de charge électronique 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 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.
- iii) En présence d'une convection hydrodynamique, la diffusion se couple à celle-ci en une diffusion convective.

Le flux de l'ion actif a ainsi pour expression :

$$\vec{J} = \frac{nF}{RT} D C \vec{\nabla} \phi - D \vec{\nabla} C + C \vec{v} \quad (2.3)$$

où ϕ est le potentiel électrique. En pratique, le flux J transféré au niveau de l'électrode est réduit à celui dû à la diffusion convective de l'ion actif par l'élimination presque totale de la part de la migration par l'adjonction à la solution d'un excès d'électrolyte "indifférent", inactif dans les conditions du potentiel imposé 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), on assiste à l'établissement d'un champ électrique très fort à la surface de l'électrode qui conduirait à une migration des ions actifs. L'adjonction

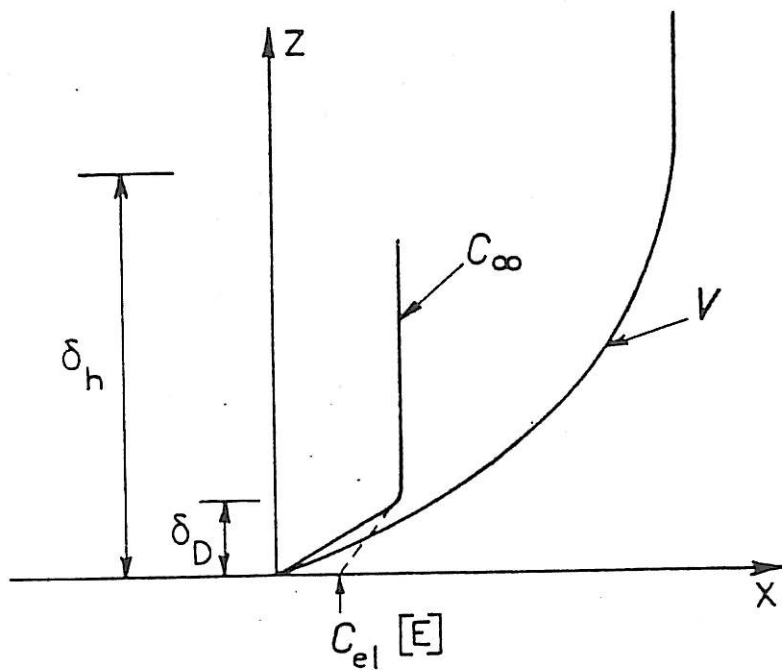


Fig. 2.1 : Champs de vitesses V et de la concentration au voisinage de la paroi. $C_{el}(E)$ est la concentration au niveau de l'électrode, E le potentiel de polarisation.

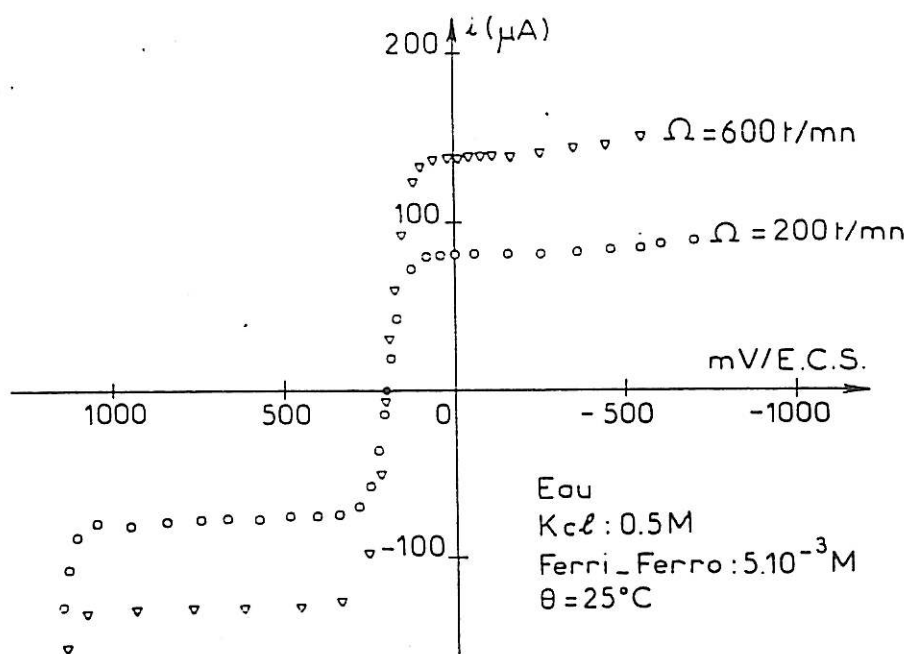


Figure 2.2 : Courbe courant-tension dans le cas d'une électrode à disque obtenue avec l'utilisation d'une électrode de référence au calomel.

d'un électrolyte support conduit à une diminution substantielle de ce champ électrique particulièrement à la surface de l'électrode.

Rappelons, par ailleurs, que le processus de diffusion a lieu dans une couche d'épaisseur δ_D (appelée couche de diffusion), qui s'avère être très petite par rapport à la couche limite hydrodynamique $\delta_h = Sc^{1/3} \delta_D$, où $Sc = \nu/D$ ($\sim 10^3$ pour l'eau) est le nombre de Schmidt, équivalent au nombre de Prandtl $Pr = \nu/D_{th}$ dans le cas thermique. Ne pas oublier que ces nombres représentent physiquement le rapport entre les temps de diffusion massique ou thermique et le temps de diffusion de la quantité de mouvement. Dans ces conditions ($Sc \gg 1$), un profil de concentration linéaire constitue une très bonne approximation (Fig. 2.1), et le flux \dot{j} peut ainsi s'exprimer :

$$\dot{j} = \frac{D}{\delta_D} (C_{e1} - C_\infty) \quad (2.4)$$

où C_{e1} et C_∞ sont respectivement la concentration au niveau de l'électrode et celle loin de l'interface (en volume). L'intensité du courant traversant l'électrode a alors pour expression :

$$i = nF \iint_{e1} \frac{D(C_{e1} - C_\infty)}{\delta_D} ds \quad (2.5)$$

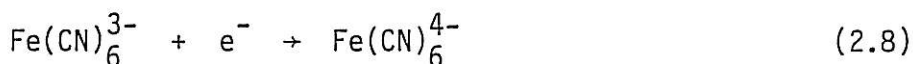
Comme la concentration C_{e1} dépend du potentiel imposé E , la relation (2.5) montre que lorsque on dépasse une certaine tension permettant une consommation globale et "instantanée" de l'ion actif au niveau de l'électrode ($C_{e1} = 0$), la courbe $i(E)$ présente un palier (en régime cathodique ou anodique), voir Figure 2.2 . La valeur du courant sur le palier est appelée courant limite de diffusion I . Celui-ci constitue une mesure du flux de matière dans des conditions de "diffusion convective" et ne dépend que de l'hydrodynamique et des propriétés physiques de la solution. La dépendance de l'hydrodynamique est obtenue par la détermination de δ_D , par la résolution de l'équation de diffusion convective (1.1) avec les valeurs aux limites définies par le problème. Ceci ne pouvant se faire qu'après la détermination du champ de vitesse par la résolution de l'équation de Navier-Stokes et celle de continuité avec les conditions aux limites hydrodynamiques :

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = \nu \nabla^2 \vec{V} \quad (2.6)$$

$$\text{div } \vec{V} = 0 \quad (2.7)$$

A noter que pratiquement seul le champ de vitesses au voisinage immédiat de l'électrode est nécessaire car la couche de diffusion est très faible par rapport à la couche hydrodynamique dans le cas des solutions liquides. Ceci introduit donc une grande simplification dans les calculs.

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 a pour conséquence de voir intervenir cette vitesse de réaction pour des gradients de vitesse très élevés ou leurs fluctuations de très hautes fréquences. Ceci impose donc le choix d'un couple Red-Ox ayant une vitesse de réaction très rapide et c'est ainsi que, dans le cadre de ce travail, nous avons choisi comme couple : (ferri-ferro)cyanure en très faibles et égales concentrations : $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 10^{-2} \text{M}$, en présence de KCl (M) comme électrolyte support. La réaction choisie au niveau de l'électrode est la réduction cathodique de l'ion ferricyanure :



Cette réaction a été utilisée par de nombreux auteurs [9-18] et notamment dans notre laboratoire depuis déjà un certain nombre d'années. Cette réaction est considérée comme très rapide en présence d'un grand nombre d'électrolytes supports, et ne présente pas d'inconvénients si l'expérience est effectuée avec des solutions "fraîches" de quelques jours au plus. En effet, après plusieurs jours d'irradiation de la solution par la lumière du jour, une photolyse du ferricyanure de potassium peut conduire à l'apparition tout à la fois du ferriaquapentacyanure et du ferrocyanure ; le premier résultant d'une réaction de substitution, le second d'une réaction d'oxydo-réduction [22-23]. A noter que sans les problèmes de stabilité chimique du polymère, étudié, dans l'iodure de potassium, il est possible d'utiliser la réduction cathodique de l'iode : $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$ [24-26], car il a été bien montré que cette réaction est un peu plus rapide que la réduction du ferricyanure [27].

3. APPLICATION AU DISQUE TOURNANT

Au cours de ce travail nous avons étudié quelques problèmes hydrodynamiques engendrés par la rotation d'un disque. Cette étude a été menée d'une part par l'utilisation d'une électrode circulaire insérée dans l'axe à la surface du disque tournant (Fig. 3.3 bis) (ce système est appelé couramment "électrode à disque tournant") et d'autre part par l'utilisation d'une microélectrode excentrée de forme circulaire. Comme nous le montrerons par la suite, celle-ci présente certains avantages sur "l'électrode à disque" pour l'étude du régime instationnaire et pour l'étude de la transition laminaire-turbulent. Dans le but de démontrer l'indépendance du phénomène observé de la géométrie de l'écoulement, nous avons été conduits à utiliser une géométrie d'écoulement différente, constituée par un cylindre placé transversalement à un écoulement uniforme. L'électrode cylindrique constitue l'analogue massique du fil (ou film) chaud. Pour plus de clarté, ce problème sera traité dans un chapitre à part.

3.1. Résolution du problème hydrodynamique

3.1.1. Régime stationnaire

Auparavant il faut noter que le résultat physique le plus important qui a fait du disque tournant un système adéquat pour l'étude des problèmes de diffusion est que la couche limite hydrodynamique (et par conséquent la couche de diffusion) a une épaisseur $\delta_h = 3,6 (v/\Omega_0)^{1/2}$ constante sur tout le disque qui tourne à la vitesse Ω_0 . Ce résultat fait que les électrochimistes l'utilisent de plus en plus à la place de la goutte de mercure [31]. Il est intéressant de montrer comment on peut retrouver ce résultat par des considérations purement physiques. En effet, le disque tournant agit comme un ventilateur centrifuge, rejetant radialement le fluide qu'il aspire axialement. On écrit l'équilibre hydrodynamique d'un élément de volume de la couche de fluide d'épaisseur $\delta_h(r)$ entraînée par friction visqueuse par le

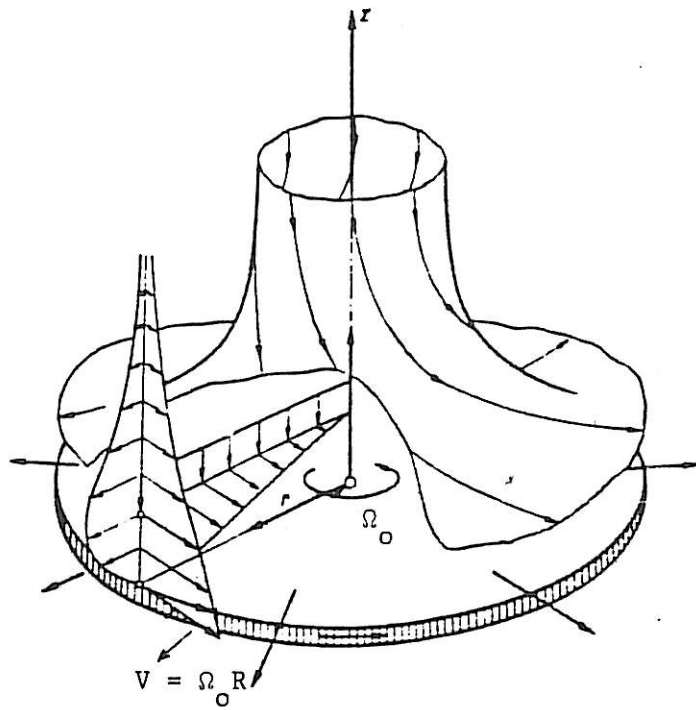


Fig. 3.1 : Ecoulement au voisinage d'un disque tournant dans un fluide visqueux au repos (d'après H. Schlichting [28]).

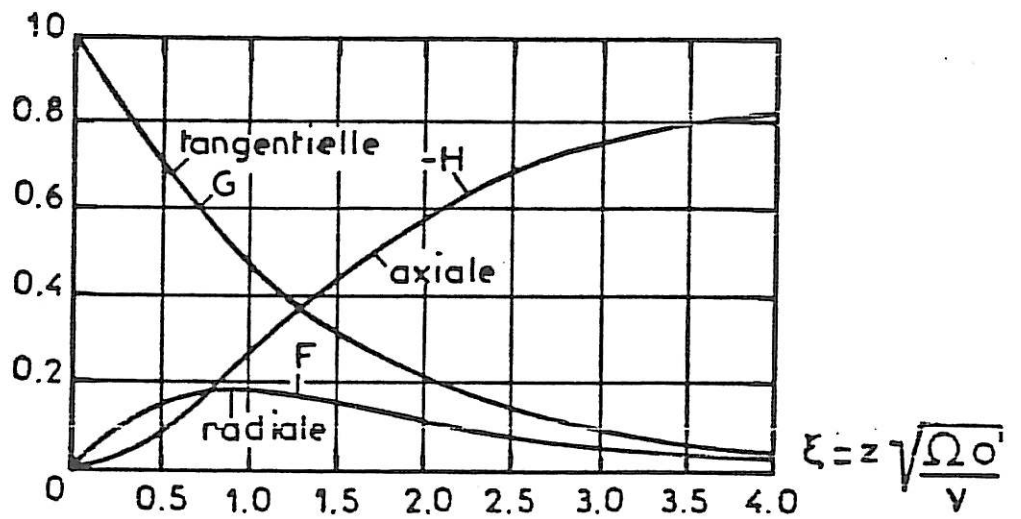


Fig. 3.2 : Vitesses réduites d'après [28]. $v_r = r\Omega_0 F(\xi)$,
 $v_\theta = r\Omega_0 G(\xi)$, $v_z = \sqrt{\Omega_0\nu} H(\xi)$.

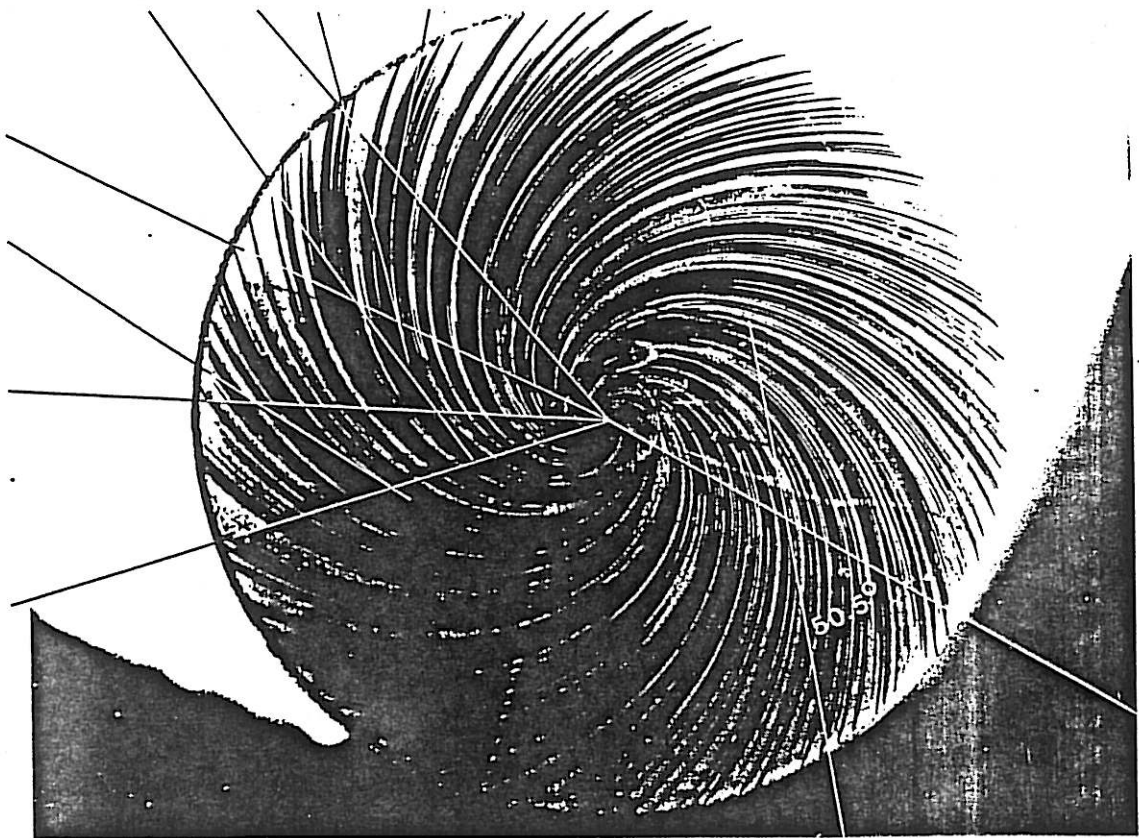


Figure 3.3 : Nous avons obtenu cette visualisation des lignes de courant à la paroi d'un disque tournant par un dépôt électrochimique de cuivre à partir d'une solution de CuSO_4 et par l'utilisation de la thiourée comme inhibiteur. Le disque en laiton a la forme d'une trempette. L'angle théorique $\frac{\pi}{2} - \theta = 50,4$ [28].

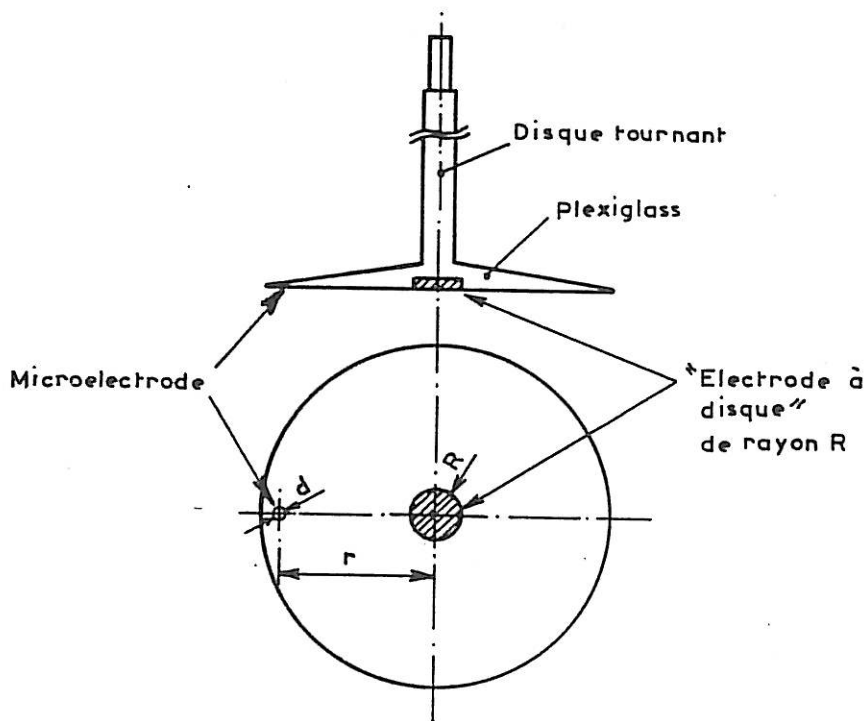


Figure 3.3 bis :
Schéma du système
disque-électrodes
utilisées.

disque. Cet élément de volume : $r d\theta dr \delta_h(r)$ est en équilibre radial sous l'action de la force centrifuge et sous l'action de la composante radiale de la force visqueuse à la paroi ($\tau_0 r d\theta dr$) :

$$\rho r \Omega_0^2 \delta_h r d\theta dr = \tau_0 r d\theta dr \sin \theta \quad (3.1)$$

où θ est l'angle que forme τ_0 avec la direction circonférentielle en repère mobile. Par ailleurs, la composante circonférentielle $\tau_{z\theta}$ peut se calculer simplement car, au voisinage de $z = 0$, il est possible d'écrire :

$\partial V_\theta / \partial z \sim r \Omega_0 / \delta_h$ (V_θ varie linéairement en $z = 0$), d'où :

$$\tau_0 \cos \theta \sim \eta \frac{r \Omega_0}{\delta_h} \quad (3.2)$$

En éliminant τ_0 entre (3.1) et (3.2), on arrive à $\delta_h^2 \sim (v/\Omega_0) \operatorname{tg} \theta$. Si l'on admet que les lignes de courant sont des spirales logarithmiques, ce qui est bien vérifié par l'expérience (Fig. 3.3), on obtient une épaisseur de la couche hydrodynamique $\delta_h \propto (v/\Omega_0)^{1/2}$ constante sur tout le disque.

Cette propriété s'avère aussi être très intéressante dans l'étude fondamentale de la transition vers la turbulence en fluide Newtonien comme en réduction de frottement qui sera discuté plus tard.

Ainsi, lorsqu'un disque indéfini de faible épaisseur tourne autour de l'axe oz avec une vitesse angulaire constante Ω_0 (cf. Fig. 3.1), le mouvement engendré dans un fluide purement visqueux incompressible est alors un mouvement pseudo-de révolution de deuxième espèce. Soit $\vec{V}(v_r, v_\theta, v_z)$ la vitesse du fluide exprimée en coordonnées cylindriques. Les conditions aux limites sont en $z = 0$: $\vec{V} = \Omega_0 \vec{k} \wedge \vec{r}$, et en $z = \infty$: $\vec{V} = -v_{z\infty} \vec{k}$ (\vec{k} vecteur unitaire de l'axe oz).

Ce problème avait été résolu pour la première fois par Von-Kármán [28] en supposant que v_z ne dépend pas de r . La condition ainsi introduite et celle exprimant l'adhérence conduisent à la recherche d'une solution à variables séparées :

$$\begin{aligned}v_{r0} &= r \Omega_0 F(\xi) \\v_{\theta 0} &= r \Omega_0 G(\xi) \\v_{z0} &= \sqrt{\nu \Omega_0} H(\xi) \\P_0 &= \mu \Omega_0 P(\xi)\end{aligned}\tag{3.3}$$

où $\xi = z(\nu/\Omega_0)^{-1/2}$: cette variable adimensionnelle se justifie par le fait que l'épaisseur de la couche hydrodynamique $\delta_h \sim (\nu/\Omega_0)^{1/2}$. Avec ces nouvelles notations on est ramené à résoudre le système d'équations, à une seule variable ξ , suivant :

$$\begin{aligned}F'' - HF' + G^2 - F^2 &= 0 \\G'' - HG' - 2FG &= 0 \\H'' - HH' - P' &= 0 \\H' + 2F &= 0\end{aligned}\tag{3.4}$$

avec comme conditions limites :

$$\begin{aligned}F(0) &= H(0) = 0, \quad G(0) = 1 \\F(\infty) &= G(\infty) = 0\end{aligned}\tag{3.5}$$

Une solution de ce système a été obtenue par V. Kármán [28] en adoptant la méthode employée par Polhausen dans la théorie de la couche limite. A la suite d'une erreur de calcul de V.K., Cochran [29] a repris ces calculs en utilisant une méthode d'intégration numérique. Il obtient une solution au voisinage de $\xi = 0$, et une autre au voisinage de l'infini par un développement asymptotique des fonctions F , G et H ; ces deux solutions sont ensuite raccordées. Rappelons aussi qu'une solution globale a été obtenue par Benton [30] qui utilisa un développement des fonctions F , G et H en série des puissances de $e^{-k\xi}$. Le résultat obtenu pour les fonctions F , G et H est donné sur la figure 3.2, et ci-dessus nous rappelons la solution au voisinage de la paroi du disque qui est suffisante pour résoudre tous les problèmes de transfert de masse qui nous concernent.

$$\begin{aligned} F(\xi) &= a \xi - \frac{1}{2} \xi^2 - \frac{1}{3} b \xi^3 \\ G(\xi) &= 1 + b \xi + \frac{1}{3} a \xi^3 \\ H(\xi) &= -a \xi^2 + \frac{1}{3} \xi^3 \end{aligned} \quad (3.6)$$

avec $a = F'(0) = 0,51023$ (3.7)

$$b = G'(0) = -0,61592$$

et $v_{z\infty} = 0,88447 \sqrt{v\Omega_0}$

3.1.2. Régime de modulation de la vitesse de rotation

L'étude du régime de modulation de la vitesse de rotation par une perturbation harmonique de faible amplitude $\tilde{\Omega}$ s'impose pour la détermination des fonctions de transfert en régime linéaire entre la perturbation de la vitesse de rotation du disque et celle du champ de vitesse au voisinage de ce dernier. Cette fonction de transfert hydrodynamique entre en jeu dans la détermination expérimentale de la fonction de transfert électrohydrodynamique qui nous est nécessaire pour remonter aux densités spectrales de puissance des fluctuations hydrodynamiques à partir de la mesure de d.s.p. des fluctuations du courant mesurées expérimentalement.

Pour déterminer ces fonctions de transfert, il est d'abord utile de résoudre le problème hydrodynamique lié à la modulation de la vitesse de rotation du disque.

Ce problème consiste à imposer une vitesse de rotation du disque : $\Omega = \Omega_0 (1 + \epsilon_M e^{j\omega t})$, où $\epsilon_M = \tilde{\Omega}/\Omega_0$ (dans ce qui suit, il est sous entendu que les solutions physiques sont les parties réelles des variables complexes introduites).

En régime linéaire ($\epsilon_M \ll 1$) la solution du problème peut s'exprimer en terme de perturbation de la solution obtenue précédemment dans le cas stationnaire, d'où on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 v_r &= r\Omega_0 [F(\xi) + \epsilon_M \tilde{F} e^{j\omega t}] \\
 v_\theta &= r\Omega_0 [G(\xi) + \epsilon_M \tilde{G} e^{j\omega t}] \\
 v_z &= \sqrt{\nu\Omega_0} [H(\xi) + \epsilon_M \tilde{H} e^{j\omega t}] \\
 P_m &= r\Omega_0 [P(\xi) + \epsilon_M \tilde{P} e^{j\omega t}]
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

Alors que F , G , H et P sont donnés par (3.6), \tilde{F} , \tilde{G} , \tilde{H} et \tilde{P} sont des fonctions complexes dépendant de ξ et de la fréquence réduite $p = \omega/\Omega_0$, qui est égale au carré du rapport de la profondeur de pénétration $\delta_p = (\nu/\omega)^{1/2}$ sur l'épaisseur de la couche hydrodynamique.

En injectant ces nouvelles variables (3.8) dans l'équation de Navier Stokes (2.6) et de continuité (2.7), tout en négligeant les termes quadratiques, on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
 jp\tilde{F} + 2F\tilde{F} - 2G\tilde{G} + H\tilde{F}' + F'\tilde{H} &= \tilde{F}'' \\
 jp\tilde{G} + 2G\tilde{F} + 2F\tilde{G} + H\tilde{G}' + G'\tilde{H} &= \tilde{G}'' \\
 jp\tilde{H} + H'\tilde{H} + H\tilde{H}' + \tilde{P}' &= \tilde{H}'' \\
 2\tilde{F} + \tilde{H}' &= 0
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

avec les conditions aux limites : $\forall p$

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}(0,p) = \tilde{H}(0,p) = 0, \quad \tilde{G}(0,p) = 1 \\
 \tilde{F}(\infty,p) = \tilde{G}(\infty,p) = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

(Les dérivations introduites dans (3.9) sont par rapport à ξ). Comme $\tilde{F} = f_r + jf_i$, $\tilde{G} = g_r + jg_i$, $\tilde{H} = h_r + jh_i$ et $\tilde{P} = P_r + jP_i$, on arrive, après substitution de ces expressions dans (3.9) et (3.10), à un système d'équations en f_r , f_i , g_r , g_i , h_r , h_i , P_r et P_i . Tenant compte des conditions aux limites, on a (les dérivées sont toujours par rapport à ξ) :

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}(\xi, p) &= \tilde{F}'(0, p) \xi - \xi^2 + \mathcal{O}(\xi^3) \\
 \tilde{G}(\xi, p) &= 1 + \tilde{G}'(0, p) \xi - j \frac{p}{2} \xi^2 + \mathcal{O}(\xi^3) \\
 \tilde{H}(\xi, p) &= -\tilde{F}'(0, p) \xi^2 + \frac{2}{3} \xi^3 + \mathcal{O}(\xi^4)
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Sharma [32] avait utilisé une méthode analogue que celle développée par Lighthill [33] pour donner des solutions asymptotiques du problème précédent. Sa solution basse fréquence est fautive car une erreur s'est introduite dans ces calculs (formule 4.13 dans [32]). Par contre, sa solution haute fréquence peut ainsi s'exprimer :

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}'(0, p) &= \frac{1}{2\sqrt{p}} - j \left(\frac{1}{2\sqrt{p}} + \frac{b}{2p} \right) \\
 \tilde{G}'(0, p) &= -\sqrt{\frac{p}{2}} - j \left(\sqrt{\frac{p}{2}} - \frac{3}{4} \frac{a}{p} \right)
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Par ailleurs, Sparrow et Gregg [34] avaient résolu le cas instationnaire en régime basses fréquences, pour une perturbation de nature quelconque. En appliquant leur résultat à une perturbation sinusoïdale et en utilisant les valeurs des coefficients qu'ils ont obtenus numériquement, on arrive à :

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}'(0, p) &= \frac{3}{2} a - 0,023112 p^2 - j 0,204835 p \\
 \tilde{G}'(0, p) &= \frac{3}{2} b - 0,021185 p^2 - j 0,36922 p
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Récemment, une solution numérique du système d'équations (3.9) a été obtenue par Tribollet et Newman [35] en utilisant une méthode de différences finies adaptée à ce genre de problème par Newman [36-37]. Leurs résultats sont donnés sous forme d'une tabulation de $\tilde{F}'(0, p)$ et $\tilde{G}'(0, p)$ pour différentes valeurs de p : $0,5 \leq p \leq 10$ (Table I de [35]). Ces calculs numériques confirment la validité des résultats asymptotiques obtenus par Sparrow et al [34] en basses fréquences (3.13), et ceux obtenus par Sharma [32] en hautes fréquences (3.12) à partir de $p = 8$.

Toutes ces solutions seront utilisées dans la suite pour chacun des cas traités.

3.2. Transfert massique vers une "électrode à disque tournant"

Nous considérons une électrode circulaire, de rayon R , placée axialement à la surface d'un disque tournant, électrochimiquement inerte, de faible épaisseur et de diamètre beaucoup plus grand que celui de l'électrode afin que les effets hydrodynamiques de bord soient négligeables (cf. Fig. 3.3 bis).

3.2.1. Régime stationnaire

Dans le cas où le disque tourne à la vitesse constante Ω_0 , l'équation de diffusion convective (1.1) se réduit à l'équation suivante :

$$v_z(z) \frac{dC}{dz} = D \frac{d^2C}{dz^2} \quad (3.14)$$

pour des conditions limites $C = C_\infty$ pour $z \rightarrow \infty$ et $C = 0$ en $z = 0$ (conditions du courant limite de diffusion) ; la solution de cette équation a été obtenue par Levitch [31, p. 68]. Celui-ci a utilisé l'hypothèse qui consiste à ne conserver dans l'expression de $v_z(z)$ que le terme d'ordre le plus faible car les processus diffusionnels ont lieu dans une couche d'épaisseur très faible.

D'après les relations (3.6) :

$$v_z(z) = -\alpha_0 z^2 + \mathcal{O}(z^3) \quad (3.15)$$

avec $\alpha_0 = a \Omega_0^{3/2} \nu^{-1/2}$

(Afin de simplifier l'écriture des expressions analytiques, nous ferons intervenir au fur et à mesure des paramètres adimensionnels bien connus en mécanique des fluides).

Dans ces conditions la solution de (3.14) peut s'écrire :

$$C_s = C_\infty \frac{\int_0^{z/\phi} \exp(u^{-3}) du}{\int_0^\infty \exp(u^{-3}) du} \quad (3.16)$$

avec $\phi = \left(\frac{3}{a}\right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\Omega_0}\right)^{1/2} Sc^{-1/3}$

la densité de flux de matière J au niveau du disque :

$$j = D \left. \frac{\partial C_s}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{D C_\infty}{\Gamma(4/3) \phi} \quad (3.17)$$

et, d'après la relation (2.4), nous avons une épaisseur de la couche de diffusion :

$$\delta_D = \Gamma(4/3) \phi$$

ou encore, comme $\Gamma(4/3) = 0,890$ et $a = 0,51023$:

$$\delta_D = 1,61 \cdot \left(\frac{\nu}{\Omega_0}\right)^{1/2} Sc^{-1/3} \quad (3.18)$$

Le courant limite de diffusion est obtenu en utilisant la relation (2.5) :

$$I = \frac{\pi n F}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{a}{3}\right)^{1/3} D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega_0^{1/2} R^2 C_\infty \quad (3.19)$$

A noter finalement que si l'on tient compte des termes d'ordre supérieurs en z dans l'expression de v_z , on obtient un terme correctif qui décroît lorsque le nombre de Schmidt augmente [38-39].

3.2.2. Régime dû à la modulation de la vitesse de rotation du disque

Ce régime instationnaire trouve des applications en électrochimie telle l'étude de la cinétique électrochimique ou la mesure du coefficient de diffusion moléculaire. Cette méthode a été utilisée auparavant par Miller et al [40] et Tokuda et al [41], et depuis largement développée dans notre laboratoire [43-44]. En ce qui nous concerne, comme nous ne nous intéressons qu'à la modulation du courant limite de diffusion, nous ne discuterons que le cas où la concentration au niveau de l'électrode est maintenue égale à zéro à tout instant.

Le régime étudié se décompose en réalité en deux :

i) Une modulation de la vitesse de rotation du disque

$\Omega = \Omega_0 (1 + \epsilon_M e^{j\omega t})$, qui se traduit au niveau de l'hydrodynamique ($\epsilon_M = \tilde{\Omega}/\Omega_0 \ll 1$) par une modulation du champ de vitesse et en particulier :

$$\begin{aligned} v_z &= v_{z0} + \epsilon_M \tilde{v}_z e^{j\omega t} \\ &= -(\alpha_0 + \epsilon_M \tilde{\alpha} e^{j\omega t}) z^2 + \mathcal{O}(z^3) \\ &= -\alpha_0 (1 + \epsilon_{HM} e^{j\omega t}) z^2 + \mathcal{O}(z^3) \end{aligned} \quad (3.20)$$

ii) La modulation du champ hydrodynamique au niveau de l'interface se traduit à son tour par une modulation du profil de concentration : $C = C_s + \tilde{C} \epsilon_M e^{j\omega t}$, et plus précisément du gradient de concentration à la paroi, c'est-à-dire du flux de matière transféré. En fait, l'équation instationnaire de diffusion convective se réduit dans ce cas à :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.21)$$

qui ne fait intervenir que v_z .

a) Fonction de transfert hydromécanique

Comme seule v_z intervient dans (3.21), nous n'aurons besoin que de la fonction de transfert entre la perturbation mécanique $\delta\Omega = \tilde{\Omega} e^{j\omega t}$ et celle récupérée hydromécaniquement δv_z , c'est-à-dire : $\delta\alpha = \tilde{\alpha} \epsilon_M e^{j\omega t}$. Ainsi, d'après (3.6), (3.11) et (3.20) :

$$\epsilon_{HM}(p) = \frac{\tilde{v}_z}{v_{z0}} \epsilon_M = \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha_0} \epsilon_M = \frac{\tilde{F}'(0,p)}{F'(0)} \epsilon_M \quad (3.22)$$

Or, pour les basses fréquences $\epsilon_{HM}(p) \rightarrow \frac{3}{2} \epsilon_M$. Ce résultat se déduit du fait que $\alpha_0 \propto \Omega_0^{3/2}$ (cf. 3.15). D'où la normalisation de $\epsilon_{HM}(p)$ par sa valeur basse fréquence :

$$\hat{\epsilon}_{HM}(p) = \frac{\epsilon_{HM}(p)}{\epsilon_{HM}(0)} = \frac{2}{3} \frac{\tilde{F}'(0,p)}{F'(0)} \quad (3.23)$$

D'après les valeurs numériques de $\tilde{F}'(0,p)$ tabulées dans la référence [35] et ces comportements asymptotiques (3.12) (3.13), il est possible d'obtenir la figure 3.4 représentant le module de $\hat{\epsilon}_{HM}(p)$ (la phase de $\hat{\epsilon}_{HM}(p) \rightarrow 45^\circ$ en HF). Nous avons représenté le module seul car c'est unique-

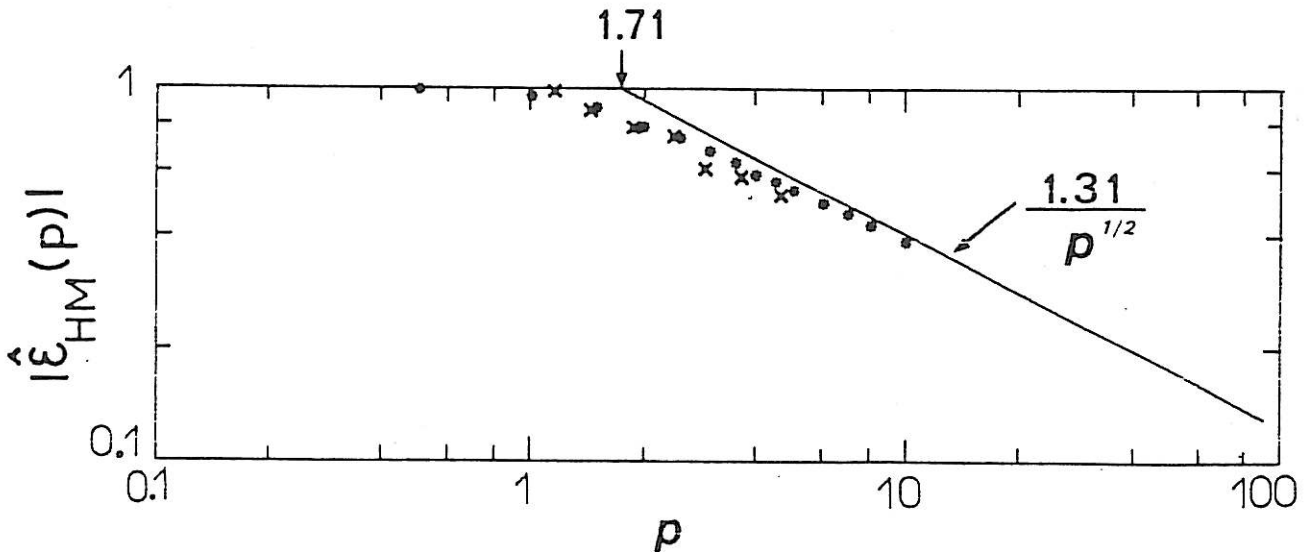


Figure 3.4 : Fonction de transfert hydromécanique entre la perturbation de la vitesse normale δv_z et celle de la vitesse de rotation du disque $\delta\Omega$. Comportement asymptotique (Cf. 3.12), résultats numériques [35] (*), nos résultats expérimentaux (X).

ment celui-ci qui intervient dans la détermination des densités spectrales de puissance comme nous le montrerons par la suite.

Ainsi, lorsque on impose une perturbation mécanique $\delta\Omega = \tilde{\Omega} e^{j\omega t}$ à la vitesse de rotation du disque, nous récupérons une perturbation hydrodynamique $\delta\alpha = \tilde{\alpha} \epsilon_M e^{j\omega t}$. Ces deux perturbations sont alors reliées par la fonction de transfert hydromécanique :

$$\delta\alpha = \frac{3}{2} \frac{\alpha_0}{\Omega_0} \hat{\epsilon}_{HM}(p) \delta\Omega \quad (3.24)$$

A noter qu'en HF, d'après (3.12) et (3.23) :

$$|\hat{\epsilon}_{HM}(p)| \sim \frac{1,31}{\sqrt{p}} \quad (3.25)$$

ce qui conduit à une fréquence de coupure correspondant à $p_c = 1,71$ et nous donne le comportement asymptotique.

b) Fonctions de transfert massique

L'équation (3.21) se réduit en régime linéaire à :

$$j\omega\tilde{C} + v_{z0} \frac{\partial\tilde{C}}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial C_s}{\partial z} = D \frac{\partial^2\tilde{C}}{\partial z^2} \quad (3.26)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\tilde{C} = 0 \text{ pour } z = 0, \infty \quad \text{et } \forall \omega$$

En utilisant commè échelle de longueur :

$$\phi = (3 D/\alpha_0)^{1/3} = \delta_D/\Gamma(4/3)$$

et en posant $\chi = z/\phi$ et $k = \omega\phi^2/D = (3/a)^{2/3} p.Sc^{1/3}$, l'équation (3.26) prend la forme suivante :

$$\frac{\partial^2\tilde{C}}{\partial\chi^2} + 3\chi^2 \frac{\partial\tilde{C}}{\partial\chi} - jk\tilde{C} = -3 \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha_0} \chi^2 \frac{\partial C_s}{\partial\chi} \quad (3.27)$$

avec, d'après (3.16) : $\frac{\partial C_s}{\partial \chi} = \frac{C_\infty}{\Gamma(4/3)} \exp(-\chi^3)$.

L'équation (3.27) a été résolue de différentes façons par différents auteurs tels que Albery et al [46], et Tokuda et al [41]. Cependant, utilisant une méthode développée par Filinovskii et Kir'Yanov [42], une solution semi-analytique a été donnée par C. Deslouis et al [47-Table I] sous forme d'un tableau de valeurs normalisées de $\alpha_0(\partial\tilde{C}/\partial z)_{z=0}/\tilde{\alpha}$ pour différentes valeurs de $pSc^{1/3}$ comprises entre 0,1 et 50. Ces derniers résultats sont reportés sur la figure 3.5. Tenant compte d'un terme d'ordre supérieur en z dans l'expression de v_z , Tribollet et al [35] ont obtenu par une méthode de différence finie [36] une solution numérique venant se superposer à celle obtenue avec l'ordre le plus bas de v_z , et ceci pour les grands nombres de Sc et pour les hautes fréquences. Enfin, des solutions asymptotiques de l'équation (3.27) viennent d'être données récemment par Deslouis et al [45]. En effet, comme :

$$C = C_s + \epsilon_M \tilde{C} e^{j\omega t} \quad (\delta C = \epsilon_M \tilde{C} e^{j\omega t})$$

on obtient :

$$D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = D \frac{\partial C_s}{\partial z} \Big|_{z=0} + \epsilon_m D \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} \Big|_{z=0} e^{j\omega t} \quad (3.28)$$

$$J = J_s + \delta J$$

avec $\delta J = \epsilon_M \tilde{J} e^{j\omega t}$

La solution très basse fréquence de δJ peut être obtenue par une simple différentiation de J_s par rapport à α_0 ($J_s \propto \alpha_0^{1/3}$), d'où :

$$\frac{\delta J}{J_s} \Big|_{BF} = \frac{1}{3} \frac{\delta \alpha}{\alpha_0} \Big|_{BF} = \frac{1}{2} \epsilon_M$$

La solution haute fréquence d'après [45] est :

$$\frac{\delta J}{J_s} \Big|_{HF} = \frac{6}{(jK)^{3/2}} \frac{\delta \alpha}{\alpha_0} \Big|_{HF}$$

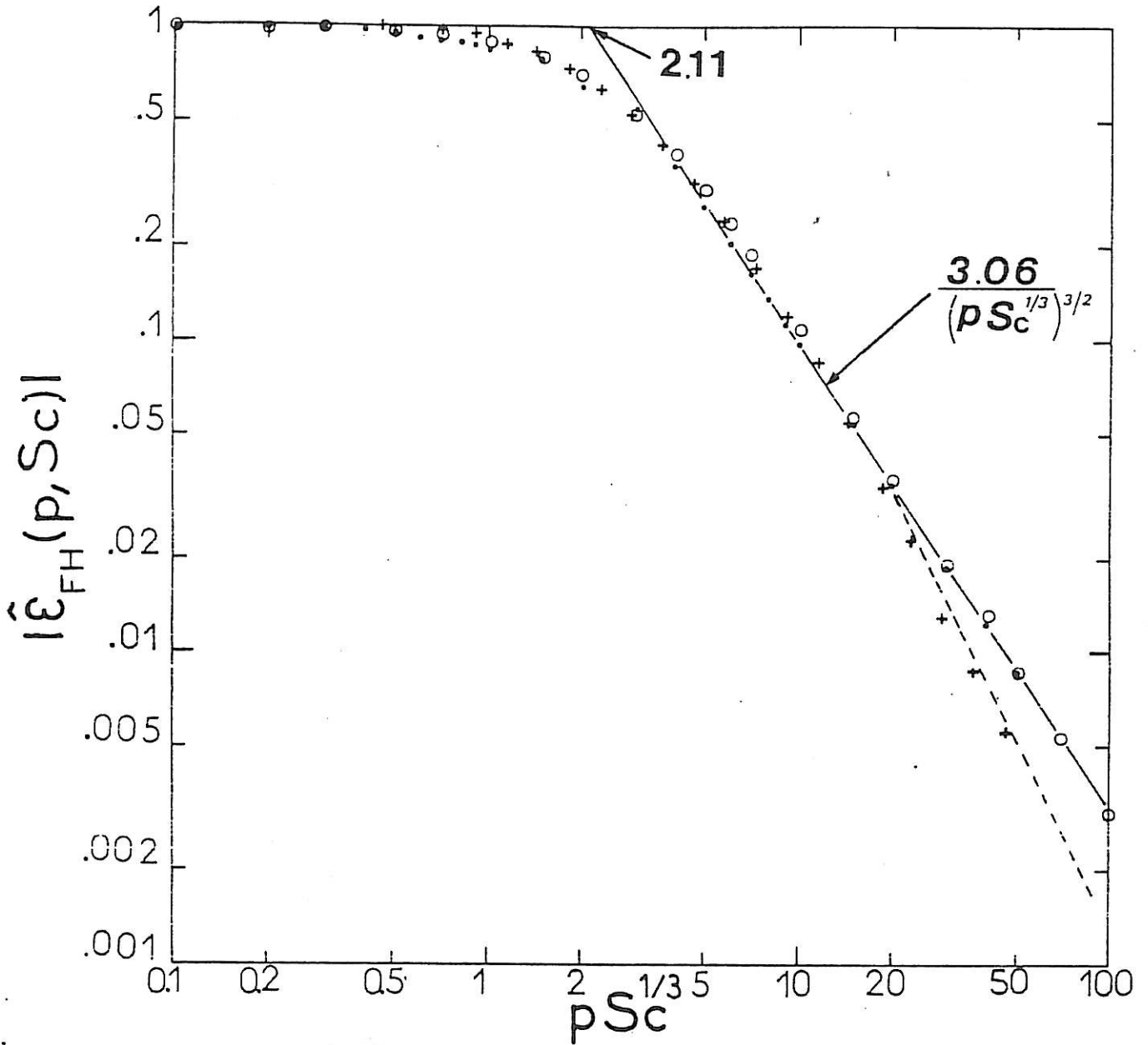


Figure 3.5 : Fonction de transfert flux-hydrodynamique entre la perturbation du flux de matière δJ et la perturbation hydrodynamique. Calculs théoriques [47][35] (●,○). Nos résultats expérimentaux (+) ($\hat{\epsilon}_{FHM}$) avec contribution de la fonction de transfert hydromécanique (cf. Fig. 3.4) pour $pSc^{1/3} > 20$, --- (courbe théorique de cette contribution).

c'est-à-dire :

$$\hat{\epsilon}_{FHM}|_{HF} = \frac{\delta J_{HF}}{\delta J_{BF}} = \frac{18}{(jk)^{3/2}} \hat{\epsilon}_H(p) \quad (3.29)$$

d'où

$$\hat{\epsilon}_{FH}|_{HF} = \frac{\frac{\delta J}{\delta \alpha}|_{HF}}{\frac{\delta J}{\delta \alpha}|_{BF}} = \frac{18}{(jk)^{3/2}} \quad (3.30)$$

Rappelons que ϵ_M est l'amplitude réduite de la perturbation mécanique. $\hat{\epsilon}_{HM}$, $\hat{\epsilon}_{FH}$ et $\hat{\epsilon}_{FHM}$ sont les amplitudes complexes, normalisées par leurs valeurs basses fréquences, des perturbations respectivement hydromécanique, "flux-hydrodynamique" et "flux-hydromécanique".

La formule (3.30) donne le comportement HF de $\hat{\epsilon}_{FH}$ dont le module (3,06 = 6 F'(0)) :

$$|\hat{\epsilon}_{FH}| = \frac{3,06}{(p Sc^{1/3})^{3/2}} \quad (3.31)$$

est représenté dans la figure 3.5, montrant un très bon accord avec les autres résultats obtenus précédemment. La formule (3.31) conduit à une fréquence de coupure correspondant à :

$$p_C = 2,11 Sc^{-1/3} \quad (3.32)$$

A noter que $\hat{\epsilon}_{HM}$, $\hat{\epsilon}_{FH}$ et $\hat{\epsilon}_{FHM}$ peuvent être vues comme les fonctions de transfert normalisées. A savoir aussi que :

$$\hat{\epsilon}_{FHM} = \hat{\epsilon}_{FH} \cdot \hat{\epsilon}_{HM} \quad (3.33)$$

c'est-à-dire :

$$\frac{\hat{\delta J}}{\delta \Omega} = \frac{\hat{\delta J}}{\delta \alpha} \times \frac{\hat{\delta \alpha}}{\delta \Omega}$$

Ainsi, pour une perturbation mécanique $\delta \Omega$, on récupère une perturbation hydrodynamique $\delta \alpha$ donnée par la relation (3.24) et, à une perturbation hydrodynamique $\delta \alpha$, nous récupérons une perturbation du flux δJ :

$$\delta J = \frac{1}{3} \frac{J_S}{\alpha_0} \hat{\epsilon}_{FH} \delta\alpha \quad (3.34)$$

En définitive la perturbation $\delta\Omega$ conduit à :

$$\delta J = \frac{1}{2} \frac{J_S}{\Omega_0} \hat{\epsilon}_{FHM} \delta\Omega \quad (3.35)$$

La relation (3.34) nous permet, connaissant $\hat{\epsilon}_{FH}$, de remonter aux perturbations hydrodynamiques ($\delta\alpha$) par la mesure de δJ . Alors que la relation (3.35) nous montre que si on module la vitesse de rotation du disque et que l'on mesure δJ , on peut expérimentalement obtenir $\hat{\epsilon}_{FHM}$.

c) Fonction de transfert "électrohydrochimique"

En réalité, ce qu'on mesure ce sont les perturbations du courant limite de diffusion et non directement celles du flux de matière. Ceci doit faire rentrer en compte la fonction de transfert ($\delta I/\delta J$) qui est un réel pur, uniquement, en régime stationnaire. La proportionnalité, à chaque instant, entre I et J qui reste valable aux basses fréquences risque de ne plus l'être lorsque les différents temps caractéristiques propres aux processus électrochimiques, qui ont lieu au niveau de l'interface, ne restent plus négligeables devant les temps caractéristiques convectifs (Ω_0^{-1} et ω^{-1}). Néanmoins, en présence d'un électrolyte support en excès et par l'utilisation d'une réaction électrochimique très rapide, la "coloration" du spectre de la fonction de transfert $\delta I/\delta J$ ne se fait sentir qu'aux très hautes fréquences, ce qui se traduit expérimentalement par une déviation de la courbe théorique lors de la mesure de $\hat{\epsilon}_{FHM}$.

Traduit en terme d'impédances et tenant compte des différents processus électrochimiques entrant en jeu au niveau de l'interface, nous pouvons rappeler à titre indicatif que $\delta I/\delta J$, dans le cas d'une électrode à disque tournant, prend la forme suivante [35] :

$$\frac{\delta I}{\delta J} = \frac{I_S}{J_S} \frac{1}{1 + j\omega C(R_t + Z_D)} \cdot \frac{Z_D}{Z} \quad (3.36)$$

où C ($\sim 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) est la capacité de double couche, R_t est la résistance

de transfert de charge, Z_D l'impédance de diffusion et $Z = (\delta E / \delta I)_{\delta \Omega = 0}$ est l'impédance électrochimique [46-49]. Suivant un modèle couramment adopté par les électrochimistes, Z a pour expression :

$$Z = R_e + \frac{R_t + Z_D}{1 + j\omega C(R_t + Z_D)} \quad (3.37)$$

où R_e est la résistance de l'électrolyte. Se rappeler aussi qu'en présence d'une réaction électrochimique très rapide et en se plaçant en courant limite de diffusion, $Z \rightarrow \infty$ par le biais de Z_D . Tout cela nous conduits à écrire dans la suite :

$$I = n F J \quad (3.38)$$

d'où (3.34) et (3.35) deviennent respectivement :

$$\delta I = \frac{1}{3} \frac{I_s}{\alpha_0} \hat{\epsilon}_{EH} \delta \alpha, \quad \text{avec } \hat{\epsilon}_{EH} = \hat{\epsilon}_{FH} \quad (3.39)$$

$$\delta I = \frac{1}{2} \frac{I_s}{\Omega_0} \hat{\epsilon}_{EHM} \delta \Omega, \quad \text{avec } \hat{\epsilon}_{EHM} = \hat{\epsilon}_{FHM} \quad (3.40)$$

Ces deux relations justifient la dénomination de fonction de transfert électrohydrodynamique pour $\hat{\epsilon}_{FH}$ et celle de électrohydromécanique pour $\hat{\epsilon}_{FHM}$.

3.3. Transfert massique dans le cas d'une microélectrode circulaire excentrée sur un disque tournant

Nous considérons une microélectrode de centre 0 et de diamètre d ($\sim 50 \mu\text{m}$) insérée à la surface d'un grand disque circulaire, électrochimiquement inerte, à une distance radiale r (cf. Fig. 3.3 bis). d est supposé suffisamment petit pour considérer que le gradient de vitesse à la paroi, γ , est constant sur toute la surface de la microélectrode. Nous utiliserons, dans tout ce qui suit, le repère de coordonnées curvilignes locales : ox (ligne de courant), oy (perpendiculaire à ox dans le plan du disque), oz (perpendiculaire au disque). Pour une étude détaillée, se reporter à Ambari et al [57] (voir annexe n° 1).

3.3.1. Régime stationnaire

Pour calculer le flux sur une microélectrode circulaire, on décompose celle-ci en petites bandes rectangulaires, de largeur dy , et on intègre sur la surface de chaque bande la valeur du flux dj . La couche de diffusion étant suffisamment faible par rapport à la couche hydrodynamique ($\delta_D \ll \delta_h / Sc^{1/3}$), on peut se contenter d'utiliser dans l'équation de diffusion convective les approximations suivantes : $v_x \approx \gamma_0(r)z$ et $v_z \approx -\alpha_0 z^2$. On peut aussi négliger le terme diffusif le long de l'axe ox par rapport à celui suivant z , dans les conditions où $\delta_D \ll d$ ($\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial x^2} \ll \frac{\partial}{\partial z^2}$). Finalement, l'approximation $v_z \frac{\partial}{\partial z} \ll v_x \frac{\partial}{\partial x}$, c'est-à-dire : $\alpha_0 \delta_D^2 / \delta_D \ll \gamma_0 \delta_D / d$, est bien vérifiée dans les conditions où $\alpha_0 d / \gamma_0 \ll 1$. Comme toutes ces conditions sont couramment vérifiées expérimentalement, nous sommes conduits à résoudre l'équation :

$$\gamma_0 z \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.41)$$

avec les conditions limites suivantes :

$$C = C_0 \quad \text{pour } z = \infty$$

$$C = 0 \quad \text{pour } -ly/2 \leq x \leq ly/2 .$$

La résolution de l'équation (3.41) est due à Levêque (1928) [19, p. 285] . (Ce résultat a été aussi obtenu par [13,50-52]). En utilisant le changement de variable $\chi = \frac{z}{\phi(x)}$ avec $\phi(x) = (9Dx/\gamma_0)^{1/3}$, l'équation (3.41) se simplifie et on obtient :

$$C_s = \frac{C_\infty}{\Gamma(4/3)} \int_0^{z/\phi(x)} \exp(-u^3) du \quad (3.42)$$

La densité de flux est alors :

$$j = \frac{D C_\infty}{\Gamma(4/3) \phi(x)} \quad (3.43)$$

qui est à rapprocher de la formule (3.17) montrant que l'épaisseur de la couche de diffusion dans le cas d'une microélectrode est :

$$\delta_D(x) = \Gamma(4/3) \phi(x) \quad (3.44)$$

Le flux sur la bande de largeur dy et de longueur l_y est :

$$dJ = d_z l_y \frac{3}{2\Gamma(4/3)} \frac{D C_\infty}{\phi(l_y)} \quad (3.45)$$

d'où le flux total sur la microélectrode circulaire [13, 53-55] :

$$J_s = \frac{3}{4} \frac{B(1/2, 4/3)}{\Gamma(4/3)} d^2 \frac{D C_\infty}{\phi(d)} \quad (3.46)$$

$$= 0,678 C_\infty D^{2/3} d^{5/3} \gamma_0^{1/3} \quad (3.47)$$

($B(x,y)$ est la fonction Bêta [68]).

Le courant limite de diffusion peut alors être aisément calculé à partir de la relation $I_s = nFJ_s$.

Rappelons que γ_0 est le gradient de vitesse pariétale le long de la ligne de courant et peut se calculer en se référant au chapitre 3.1 :

$$\gamma_0 = \sqrt{F'(0)^2 + G'(0)^2} r \Omega^{3/2} \nu^{-1/2} \quad (3.48)$$

Le résultat final tient compte des hypothèses citées ci-dessus. Celle qui consiste à négliger la diffusion le long de la ligne de courant conduit à une épaisseur de la couche de diffusion nulle au bord d'attaque (ce qui peut être source d'ennuis dans certains calculs en régime instationnaire). En fait, ceci n'a rien de physique et il est important de souligner qu'à cause de la diffusion longitudinale δ_{DA} n'est pas nulle mais a une valeur finie d'autant plus faible que le nombre de Peclet $Pe = \gamma_0 l_y^2 / D$ est grand ($\Leftrightarrow \delta_D \ll l_y$). Quand on tient compte de la diffusion longitudinale, une estimation de l'épaisseur de la couche de diffusion le long d'une microélectrode de longueur l_y , a été obtenue numériquement par Ling [52]. En particulier, comme épaisseur au bord d'attaque :

$$\delta_{DA} = 3,7 \cdot l_y \cdot Pe^{-1/2} \quad (3.49)$$

Toujours à cause de la diffusion longitudinale, ses résultats numériques montrent que l'épaisseur au bord de fuite est plus faible que celle obtenue avec le profil en $x^{1/3}$ qui ne tient pas compte de cette diffusion longitudinale. Les effets de bords se traduisent par une sous-estimation du flux de matière lorsque on utilise la formule (3.46) pour $Pe < 500$. D'autres calculs numériques effectués par Py et al [56] confirment ce résultat.

3.3.2. Régime dû à la modulation de la vitesse de rotation du disque

Dans ce qui suit, nous utiliserons la même démarche que celle développée au chapitre 3.2.2. L'utilisation des sondes électrochimiques en tribométrie, en régime instationnaire, nécessite la connaissance de la fonction de transfert entre les fluctuations du courant limite de diffusion que l'on mesure et les fluctuations des gradients de vitesse à la paroi que l'on veut mesurer en hydrodynamique.

Pour déterminer expérimentalement cette fonction de transfert, nous sommes conduits à moduler mécaniquement la vitesse de rotation du disque, ce qui introduit la fonction de transfert hydromécanique entre la perturbation du gradient de vitesse à la paroi et celle de la vitesse de rotation du disque.

a) Fonction de transfert hydromécanique [57]

Nous utiliserons les données des chapitres précédents. La modulation de la vitesse de rotation du disque $\Omega = \Omega_0(1 + \epsilon_H e^{j\omega t})$ conduit à la modulation du champ de vitesse et particulièrement celui de $v_x(z)$:

$$v_x(z) = (\gamma_0 + \epsilon_H \tilde{\gamma} e^{j\omega t})z + \mathcal{O}(z^2) \quad (3.50)$$

Comme $v_x^2(z) = (v_\theta - r\Omega)^2 + v_r^2$, on obtient une fonction de transfert hydromécanique qui a pour expression :

$$\epsilon_{HM}(p) = \frac{\tilde{\gamma}}{\gamma_0} \epsilon_M = \frac{F'(0) \tilde{F}'(0,p) + G'(0) \tilde{G}'(0,p)}{F'(0)^2 + G'(0)^2} \epsilon_M \quad (3.51)$$

Quand $p \rightarrow 0$, $\epsilon_{HM}(p) \rightarrow \frac{3}{2} \epsilon_M$, d'où :

$$\hat{\epsilon}_{HM}(p) = \frac{2}{3} \left[\frac{a}{a^2 + b^2} F'(0,p) + \frac{b}{a^2 + b^2} G'(0,p) \right] \quad (3.52)$$

D'après les comportements asymptotiques (3.13) et (3.12), on obtient respectivement pour les basses fréquences :

$$\hat{\epsilon}_{HM}(p) \simeq 1 + 0,00131 p^2 + 0,12808 pj \quad (3.53)$$

et pour les hautes fréquences :

$$\hat{\epsilon}_{HM}(p) = (0,4539 \sqrt{p} + \frac{0,3760}{\sqrt{p}}) + j(0,4539 \sqrt{p} - \frac{0,3760}{\sqrt{p}}) - \frac{0,3247}{p} \quad (3.54)$$

A noter que :

$$|\hat{\epsilon}_{HM}(p)| \sim 0,642 \sqrt{p} \quad (3.55)$$

ce qui conduit à une fréquence de coupure telle que $p_c = 2.43$.

A partir des valeurs numériques de $\tilde{F}'(0,p)$ et $\tilde{G}'(0,p)$ tabulées dans la référence [35] et les comportements asymptotiques (3.53) et (3.54), on obtient la figure 3.6 et la figure 3.7 représentant respectivement le module et la phase de $\hat{\epsilon}_{HM}(p)$.

La fonction de transfert hydromécanique normalisée $\hat{\epsilon}_{HM}(p)$ nous permet d'obtenir :

$$\delta\gamma = \frac{3}{2} \frac{\gamma_0}{\Omega_0} \hat{\epsilon}_{HM}(p) \delta\Omega \quad (3.56)$$

avec γ_0 donnée par (3.47).

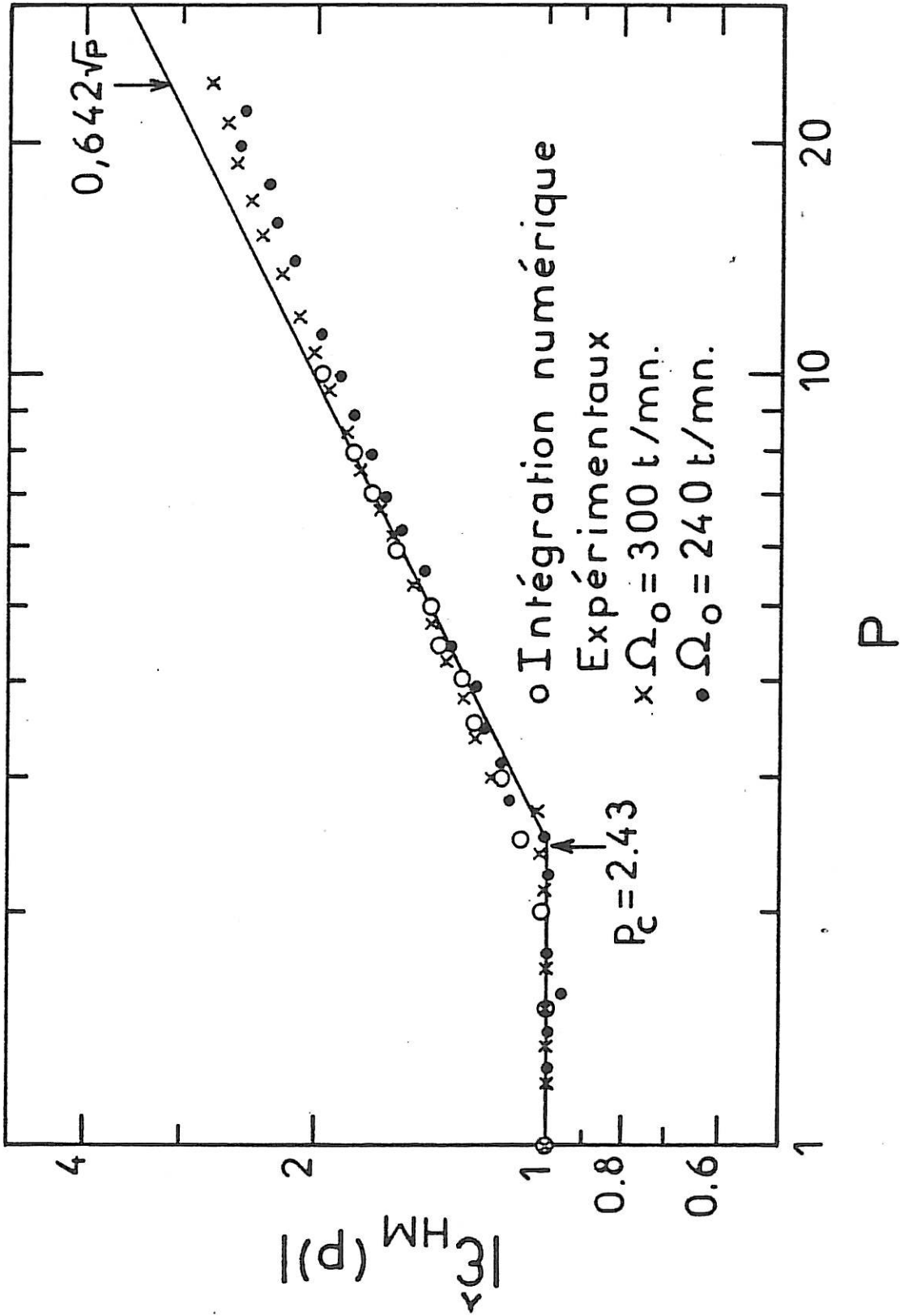


Figure 3.6 : Fonction de transfert hydromécanique entre la perturbation de gradient de vitesse pariétal $\delta\gamma$ et la perturbation de la vitesse de rotation du disque $\delta\Omega$.

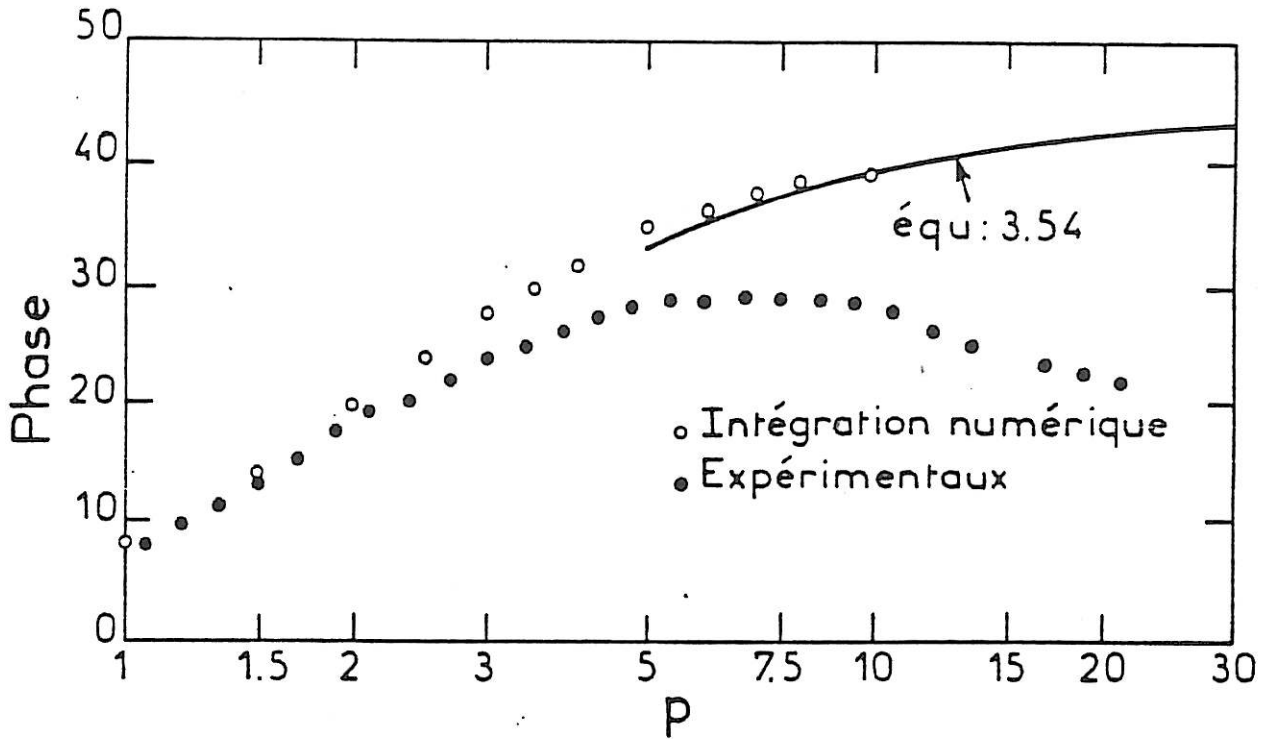


Figure 3.7 : ○ Résultats théoriques représentant la phase de la fonction de transfert hydromécanique ϵ_{HM} .
● Résultats expérimentaux dans les conditions où ϵ_{HM} est prédominante.

b) Fonctions de transfert massique

La microélectrode est divisée en bandes rectangulaires, de largeur dy . L'équation de diffusion convective, dans les conditions où $\alpha_0 d / \gamma_0 \ll 1$, se réduit en régime linéaire à :

$$j\omega\tilde{C} + \gamma_0 z \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} + \tilde{\gamma} z \frac{\partial C_s}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial z^2} \right) \quad (3.57)$$

avec $\tilde{C} = 0$ pour $z = 0$ et $-ly/2 < x < ly/2$

$\tilde{C} = 0$ pour $z = \infty$ et $\forall x$.

Dans les conditions où on néglige la diffusion longitudinale par rapport à la diffusion normale, l'équation précédente peut s'écrire sous une

forme analogue à celle de l'équation (3.27) en utilisant le changement de variable $\chi = z/\phi(x)$ et en posant $k(x) = \omega\phi^2(x)/D$.

$$\frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \chi^2} + 3\chi^2 \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \chi} - jk(x)\tilde{C} = -3 \frac{\tilde{\gamma}}{\gamma_0} \chi^2 \frac{\partial C_s}{\partial \chi} \quad (3.58)$$

La solution de l'équation (3.57) ou de (3.58) nous conduits à une fonction de transfert flux-hydrodynamique et flux-hydrromécanique pour chacune des bandes rectangulaires (A noter que ce sont des moyennes spatiales des fonctions de transfert locales). Différentes solutions ont été obtenues, soit par voie analytique approchée, dans le cas des basses fréquences, en utilisant un développement limité de $\tilde{C}(\omega)$ [58-61]. Mitchell et al [58] obtiennent ainsi pour une micro-sonde rectangulaire de largeur l :

$$|\hat{\epsilon}_{FH}|^{-2} \simeq 1 + 0,060 (2\pi f_+)^2 \quad (3.59)$$

$$\text{avec } f_+ = \frac{f}{D^{1/3}} \frac{l^{2/3}}{\gamma_0^{2/3}} \quad (f = \omega/2\pi) \quad (3.59 \text{ bis})$$

Bogolyubov et al [61] obtiennent avec plus de précision :

$$|\hat{\epsilon}_{FH}|^{-4} \simeq [1 + 0,060(2\pi f_+)^2]^2 + [0,003(2\pi f_+)^3]^2 \quad (3.60)$$

Mais ces expressions approximatives ne restent valables que pour des fréquences pas trop élevées. D'autres solutions ne tenant aussi pas compte de la diffusion longitudinale ont été obtenues numériquement [62-65]. Cependant, prenant en compte la diffusion longitudinale, une solution numérique (différences finies) a été obtenue [57], dans le cas d'une microélectrode rectangulaire, montrant une forte influence de cette diffusion longitudinale aux faibles Pe . Pour $Pe > 1000$, le comportement asymptotique H.F de la fonction de transfert a pour expression :

$$|\hat{\epsilon}_{FH}(f^+)| = \frac{0,66}{f_+^{3/2}} \quad (3.61)$$

Dans le cas de la microélectrode circulaire insérée dans le disque, le comportement asymptotique H.F de la fonction de transfert flux-hydrodynamique a pu être aussi obtenu numériquement (voir annexe 1) :

$$\begin{aligned}
 |\hat{\epsilon}_{FH}(f^+)| &= \frac{0,8719 D^{1/2} \gamma_0}{f^{3/2} d} & (3.62) \\
 &= \frac{0,697}{f_+^{3/2}}
 \end{aligned}$$

avec $f_+ = \frac{P}{2\pi} Sc^{1/3} \left(\frac{d}{r}\right)^{2/3}$

Sur la figure 3.8, nous avons représenté $|\hat{\epsilon}_{FH}(f_+)|$ obtenue expérimentalement, ainsi que son comportement asymptotique représenté par la formule (3.62), ($f_{+c} = 0,79$). En se rappelant que le comportement basse fréquence de ϵ_{FH} peut être obtenu par une simple différentiation par rapport à γ_0 , on est conduit à :

$$\delta J = \frac{1}{3} \frac{J_s}{\gamma_0} \hat{\epsilon}_{FH} \delta \gamma \quad (3.63)$$

et

$$\delta J = \frac{1}{2} \frac{J_s}{\Omega_0} \hat{\epsilon}_{FH} \hat{\epsilon}_{HM} \delta \Omega \quad (3.64)$$

ou encore à :

$$\delta I = \frac{1}{3} \frac{I_s}{\gamma_0} \hat{\epsilon}_{EH}(f) \delta \gamma, \quad \text{avec } \hat{\epsilon}_{EH} = \hat{\epsilon}_{FH} \quad (3.65)$$

et

$$\delta I = \frac{1}{2} \frac{I_s}{\Omega_0} \hat{\epsilon}_{EH}(f) \hat{\epsilon}_{HM}(f) \delta \Omega \quad (3.66)$$

Ces formules sont à rapprocher respectivement de (3.34), (3.35), (3.39) et (3.40), obtenues dans le cas de l'électrode à disque tournant. A noter que nous avons fait les mêmes hypothèses concernant la fonction de transfert "électrohydrochimique" que précédemment (3.2.2.c).

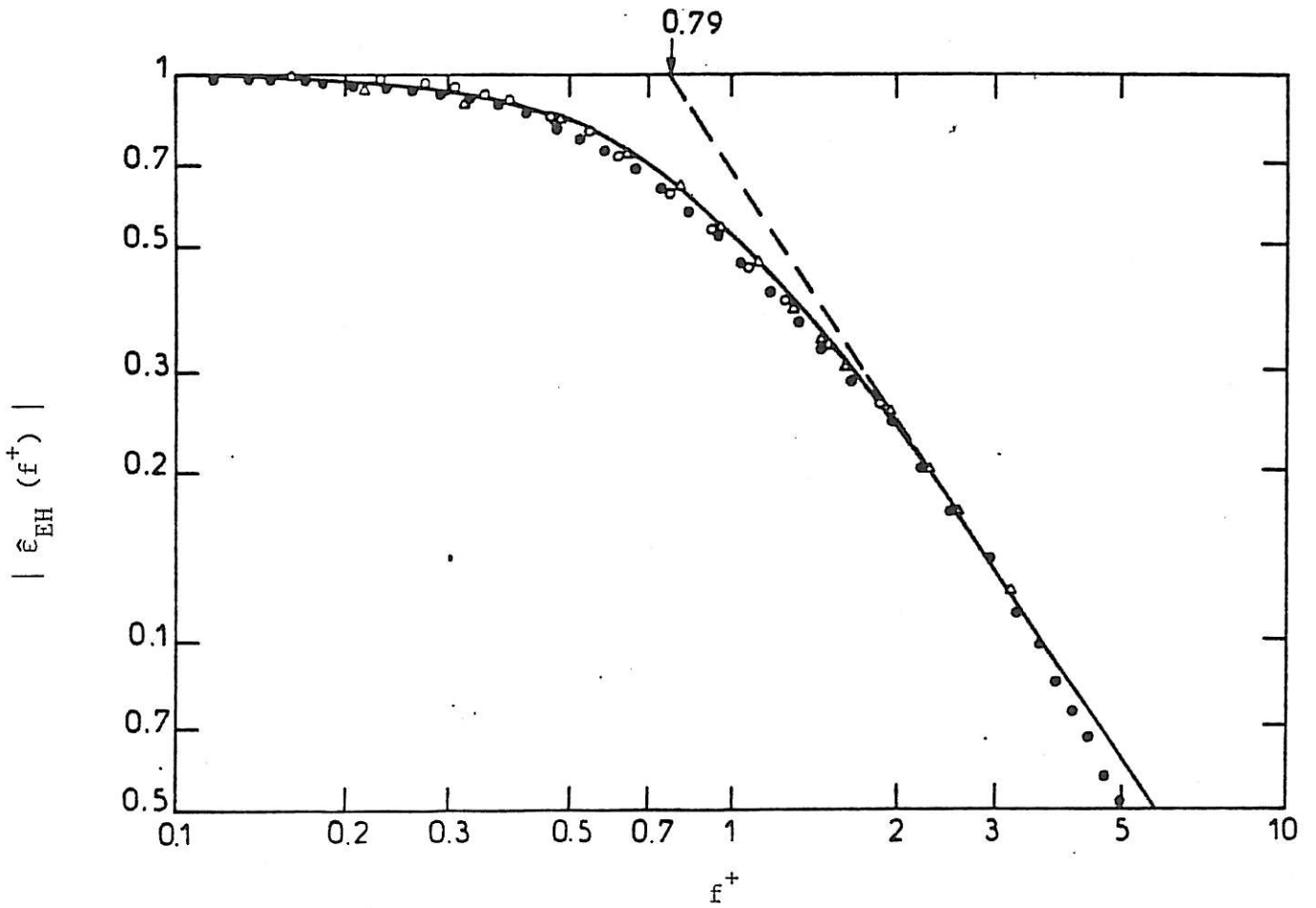


Figure 3.8 : Fonction de transfert électrohydrodynamique d'après Ambari et al [57].

— Courbe théorique de $\hat{\epsilon}_{FH}$

Résultats expérimentaux :

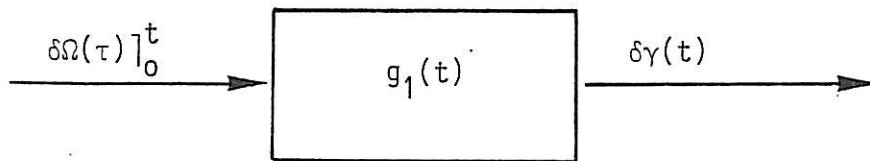
o $d = 0.050$ mm, $R = 27$ mm, $Sc = 22\ 000$

o $d = 0.150$ mm, $R = 1.5$ mm, $Sc = 22\ 000$

Δ $d = 0.110$ mm, $R = 1.75$ mm, $Sc = 1\ 300$.

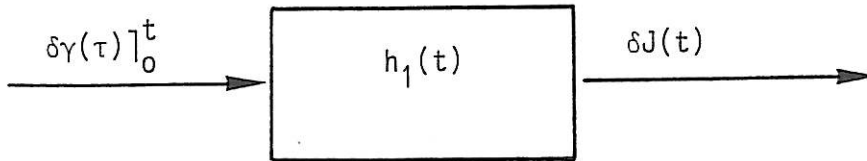
4. DENSITE SPECTRALE DE PUISSANCE (dsp) ET FONCTION DE TRANSFERT

Ce que nous avons décrit en terme de fonction de transfert à partir de perturbations harmoniques au Chapitre 3, pourrait être décrit physiquement d'une façon plus générale en considérant, d'une part, la couche limite hydrodynamique au voisinage de la sonde comme un filtre dont la réponse impulsionnelle à un "Dirac" de la vitesse de rotation est $g_1(t)$. La fréquence de coupure de ce filtre est dans tous les cas : $f_h^* \sim v/\delta_h^2 \sim \Omega$ (remarquer que cette fréquence de coupure ne dépend que de la vitesse de rotation Ω , parce que $\delta_h \sim \sqrt{v/\Omega}$ est constante sur tout le disque !).



Filtre schématisant la couche limite hydrodynamique

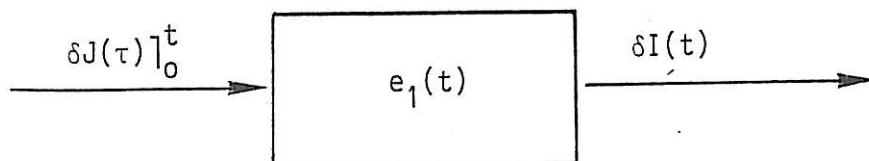
La réponse de la couche hydrodynamique à la perturbation de la vitesse de rotation du disque $\delta\Omega$ est traduite directement en terme du gradient de vitesse à la paroi $\delta\gamma$ dans le cas de la microsonde ; ou en terme du coefficient $\delta\alpha$ de la perturbation de la vitesse normale au disque $\delta v_z(g_2(t))$ dans le cas de "l'électrode à disque tournant". D'autre part, nous pouvons considérer la couche de diffusion au voisinage de la sonde comme un filtre dont la réponse impulsionnelle à un "Dirac" du gradient de vitesse à la paroi est $h_1(t)$. La fréquence de coupure de ce filtre est $f_m^* \sim D/\delta_D^2$. Dans le cas de "l'électrode à disque tournant" ($h_2(t)$), $f_m^* \sim \Omega Sc^{-1/3}$, car $\delta_D \sim \delta_h Sc^{-1/3}$ est indépendant de la taille de l'électrode. Par contre, dans le cas de la microélectrode où $\delta_D \sim (9Dx/\gamma_0)^{1/3}$ (cf. I.3.44), $f_m^* \sim D^{1/3} \gamma_0^{2/3}/d^{2/3}$, où d est la longueur caractéristique de la sonde (ici, son diamètre).



Filtre schématisant la couche de diffusion

La réponse de la couche de diffusion est traduite directement en terme de flux de matière totale au niveau de la sonde. A noter que d'une façon analogue, à $\delta\alpha(t)$ correspond $h_2(t)$; ce qui nous conduits dans la suite à ne discuter que le cas de la microsonde, sachant que les mêmes résultats sont applicables dans le cas de "l'électrode à disque tournant" (indice 2).

Expérimentalement, nous mesurons un courant électrique ; nous sommes donc amenés à considérer l'interface et tous les processus électrochimiques (double couche, transfert électronique ...) comme un filtre électrochimique dont la réponse impulsionnelle à un "Dirac" du flux de matière est $e_1(t)$:



Filtre schématisant les processus électrochimiques à l'interface

Tout cela nous conduits dans les hypothèses de linéarité de chacun des systèmes ci-dessus aux équations de convolutions suivantes :

$$\begin{aligned} \delta\gamma(t) &= \int_0^t g_1(t) \delta\Omega(t - \tau) d\tau \\ &= g_1(t) * \delta\Omega(t) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\delta J(t) = h_1(t) * \delta\gamma(t) \quad (4.2)$$

$$\delta I(t) = e_1(t) * \delta J(t) \quad (4.3)$$

Dans l'hypothèse de stationnarité et d'ergodicité des fluctuations de chacune des quantités scalaires définies ci-dessus, on peut introduire leurs fonctions d'autocorrélation :

$$C_{XX}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) x(t - \tau) dt$$

dont la transformée de Fourier nous donne la densité spectrale de puissance $S_X(f)$, de chacune des quantités, d'après le théorème de Wiener-Kintchine [66-67] :

$$S_X(f) = F [C_{XX}(\tau)] \quad (4.4)$$

Ce qui nous conduit à écrire dans l'espace de Fourier (en appliquant le théorème de Plancherel) :

$$S_{\delta\gamma}(f) = |G_1(f)|^2 S_{\delta\Omega}(f) \quad (4.5)$$

$$S_{\delta J}(f) = |H_1(f)|^2 S_{\delta\gamma}(f) \quad (4.6)$$

et
$$S_{\delta I}(f) = |E_1(f)|^2 S_{\delta J}(f) \quad (4.7)$$

où les fonctions de transfert $H_1(f)$, $G_1(f)$ et $E_1(f)$ sont respectivement les transformées de Fourier de $h_1(t)$, $g_1(t)$ et $e_1(t)$. D'où, d'après (4.5), (4.6) et (4.7); on a :

$$S_{\delta J}(f) = |H_1(f)|^2 |G_1(f)|^2 S_{\delta\Omega}(f) \quad (4.8)$$

et
$$S_{\delta I}(f) = |H_1(f)|^2 |G_1(f)|^2 |E_1(f)|^2 S_{\delta\Omega} \quad (4.9)$$

Or, comme nous utilisons une réaction électrochimique très rapide, nous pouvons nous attendre à ce que $E_1(f)$ garde une valeur constante réelle, dans la gamme des fréquences prospectées expérimentalement (d'après les éléments que nous avons développés au chapitre 3.2.2.c). Néanmoins, une légère "coloration" de $E_1(f)$ peut être attendue aux très hautes fréquences.

Le rapprochement entre les relations (3.56) et (4.5) ; (3.63) et (4.6) ; (3.64) et (4.8) ou (3.66) et (4.9), nous permet de bien voir que : $\hat{\epsilon}_{HM}(f)$ n'est rien d'autre que $\hat{G}_1(f) = G_1(f)/G_1(o)$ et que $\hat{\epsilon}_{FH} = \hat{H}_1(f) = H_1(f)/H_1(o)$.

Dans ce qui suit nous utiliserons indifféremment l'une ou l'autre des représentations, suivant la méthode utilisée pour déterminer chacune des fonctions de transfert.

5. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES FONCTIONS DE TRANSFERT

Nous avons utilisé deux méthodes pour la détermination des fonctions de transfert électrohydrodynamiques. La première, déjà utilisée dans notre laboratoire [43] dans le cas de "l'électrode à disque", consiste à utiliser une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation. Nous avons utilisé cette méthode dans le cas de la microélectrode, obtenant ainsi pour la première fois la fonction de transfert hydrodynamique et électrohydrodynamique. La deuxième méthode consiste à utiliser un bruit blanc pour perturber la vitesse de rotation du disque et obtenir ainsi les fonctions de transfert concernées. Nous l'avons appliquée pour la première fois à ce genre de problème [69].

5.1. Dispositif expérimental

Une description détaillée du dispositif expérimental initial est donnée dans la référence [43]. Tout en rappelant les éléments essentiels, nous décrirons les modifications qui lui ont été apportées. Ce montage est

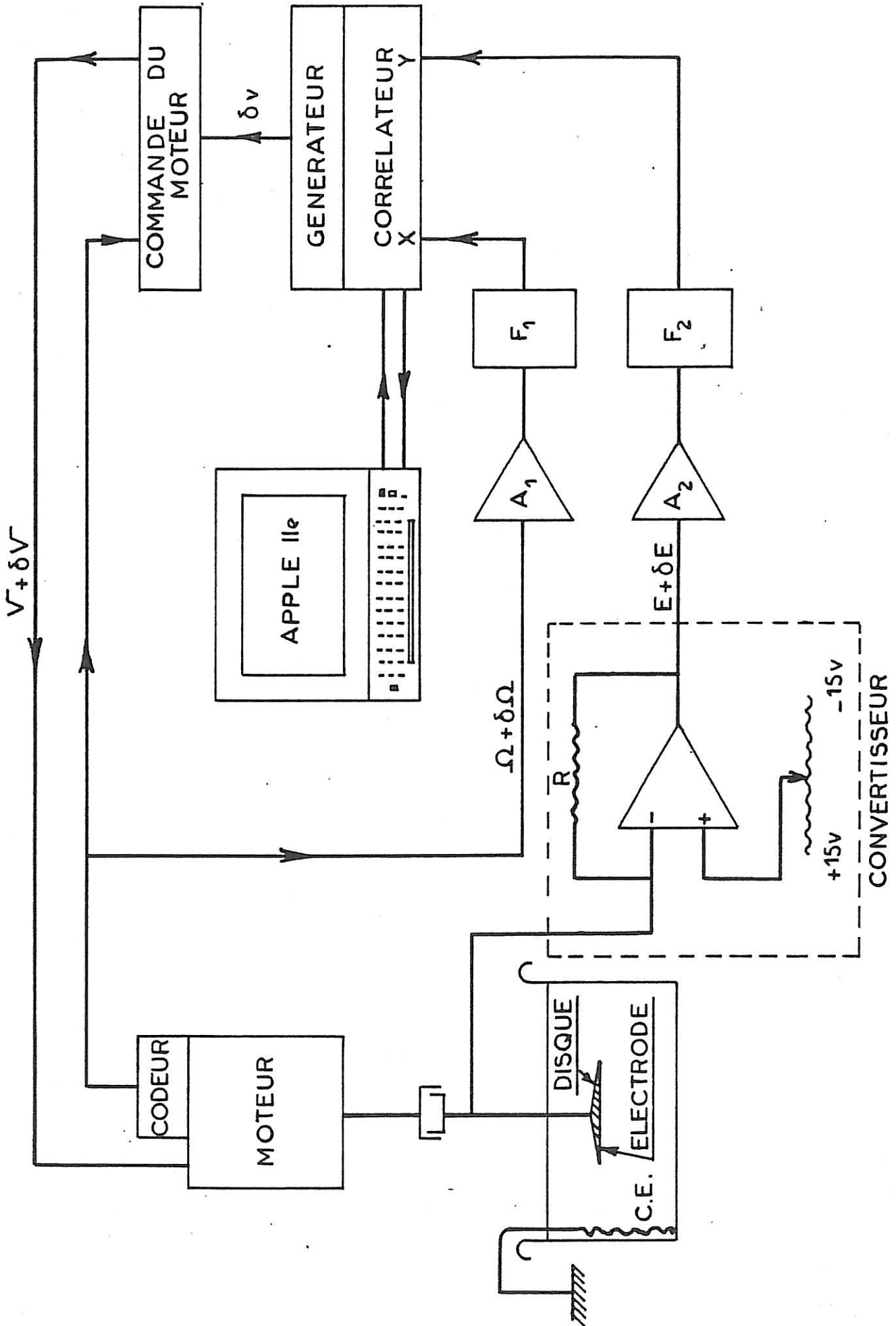


Figure 5.1 : Schéma des différents éléments du montage expérimental pour la mesure des fonctions de transfert électrohydraulique.

constitué de différents éléments (Fig. 5.1), dont un dispositif mécanique comprenant un moteur (Honeywell 63 VM) asservi, auquel est accouplé un codeur incrémental (500 trous/tour). La vitesse de rotation est réglée par un asservissement de phase. La fréquence des signaux émis par le codeur est proportionnelle à la vitesse de rotation du moteur. Un convertisseur fréquence-tension permet une lecture directe de la vitesse de rotation. Cette dernière est définie indépendamment du convertisseur par le biais d'un oscillateur de référence. La comparaison des phases entre les signaux de ce dernier et ceux du codeur permet une très bonne régulation éliminant toute fluctuation instantanée de vitesse. Une disposition coaxiale de tous les éléments électromécaniques, ainsi qu'une transmission par des éléments rigides bien centrés, permettent une minimisation des bruits dus aux vibrations engendrées par les transmissions mécaniques. Le contact électrique est assuré à l'aide d'un contacteur à mercure qui s'est avéré être, jusqu'à présent, le meilleur type de contacteur permettant de prélever le courant traversant la sonde de mesure avec un minimum de bruit. Nous avons préféré au potentiostat utilisé initialement un simple convertisseur courant-tension, évitant ainsi l'utilisation d'une électrode de référence qui introduit un bruit supplémentaire. Après avoir mis au point ce système, nous l'avons définitivement adopté dans toute la suite de ce travail, d'une part parce que les courants mesurés sont suffisamment faibles (parfois du même ordre de grandeur que les courants de fuite dans le cas du potentiostat) et parce que, d'autre part, des essais comparatifs entre le potentiostat classique et ce convertisseur montrent que ce dernier réduit nettement le bruit en courant. Ce nouveau système nous permet donc par le biais d'une alimentation stabilisée (ou des accumulateurs), d'une part d'assurer une polarisation stable de la microsonde (la contre-électrode est à la masse), et d'autre part de prélever le courant traversant l'interface de l'électrode avec un minimum de courant de fuite. Le courant prélevé est alors préamplifié puis décalé (on élimine la composante continue) à l'aide d'un amplificateur différentiel qui permet une amplification supplémentaire si cela est nécessaire, après quoi il est filtré. Rappelons que la mesure de la vitesse de rotation est effectuée à l'aide d'un codeur, optique, suivi d'un convertisseur fréquence-tension, d'une façon indépendante du système d'asservissement ; le signal de mesure ainsi obtenu est amplifié et décalé à l'aide d'un deuxième amplificateur différentiel, puis filtré, ces opérations ayant pour but d'améliorer le rapport signal sur bruit de la chaîne de mesure.

La perturbation de la vitesse autour d'une vitesse moyenne Ω_0 est obtenue en alimentant le moteur par une tension v_0 à laquelle on superpose une perturbation δv . La vitesse de rotation sera donc $\Omega = \Omega_0 + \delta\Omega$ avec $\delta\Omega = M(f) \delta v$, où $M(f)$ est la fonction de transfert du système de régulation électromécanique. Comme cette fonction de transfert accuse un fort affaiblissement au-delà de quelques dizaines de Hz, l'accès direct à la vitesse de rotation par le codeur optique se trouve justifié. Choissant une fréquence de coupure (P.B) suffisamment élevée pour les amplificateurs (AM502, Tektronix) et pour les filtres (Rockland), les signaux mesurés ne se trouvent donc pas affectés. Ces derniers, qui correspondent respectivement à la perturbation de la vitesse et à celle du courant limite de diffusion, sont ensuite envoyés dans un analyseur de fonction de transfert à deux voies (Schlumberger Solartron 1170). La modulation sinusoïdale de la tension est assurée à l'aide d'un générateur incorporé à l'analyseur qui, dans la version actuelle, est complètement piloté par un logiciel compatible avec un micro-ordinateur (Apple IIe). On s'assure que l'on se trouve en régime linéaire en mesurant la valeur de la fonction de transfert pour des signaux de mesure d'amplitudes différentes afin de définir l'amplitude maximum au-delà de laquelle la réponse en courant est distordue. Dans le cas de la méthode utilisant le bruit blanc, le générateur est remplacé par un générateur de bruit binaire pseudoaléatoire (JM 1861 Solartron). Celui-ci génère une tension δv , ayant un spectre de bruit blanc, laquelle est injectée dans la commande du moteur. La modulation de la vitesse de rotation $\delta\Omega$ qui en est obtenue est affectée par la fonction de transfert électromécanique $M(f)$. Une méthode basée sur la mesure de l'interspectre permet de déterminer aisément l'amplitude et la phase des fonctions de transfert discutées ci-dessus. Pour cela un enregistrement sur bandes magnétiques (Enregistreur Multicanaux EMI, SE 7000 M, 14 pistes, fonctionnant en modulation de fréquence pour améliorer la dynamique) des signaux mesurés chacun à l'aide de deux chaînes de mesure identiques permet de les traiter ultérieurement à l'aide d'un analyseur de spectre à transformée de Fourier rapide (Hewlett Packard 5451 C).

5.2. Méthodes de mesure et résultats expérimentaux

5.2.1. Modulation harmonique

a) "Electrode à disque"

La première méthode consiste à moduler d'une façon harmonique la vitesse de rotation et à mesurer par le biais d'un corrélateur, pour chaque fréquence, l'amplitude et la phase de la fonction de transfert électrohydro-mécanique. Les résultats expérimentaux relatifs à cette fonction de transfert obtenus dans le cas de "l'électrode à disque" sont représentés sur la figure 3.5 (+). Ces résultats sont obtenus avec une électrode circulaire, de diamètre $2R = 5\text{mm}$, insérée dans un disque très fin en plexiglass, de diamètre 30 mm. La cellule de mesure est constituée d'un grand cristalliseur (diamètre 30 cm) rempli d'une solution de Ferri-Ferrocyanure de potassium (10^{-3}M , 10^{-3}M) comme couple redox, et de chlorure de potassium (1M) comme électrolyte support. Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les différents calculs théoriques. Pour $pSc^{1/3} > 20$, c'est-à-dire $p > p_c = 1,71$ ($Sc \simeq 1300$), nous pouvons voir intervenir, expérimentalement, l'influence de $\hat{\epsilon}_{EH}$ conformément à la relation (3.33). L'accord avec la théorie est encore parfait. La relation (3.33) nous permet de remonter aux valeurs expérimentales concernant la fonction de transfert hydromécanique $\hat{\epsilon}_{HM}(p)$ que nous donnons sur la figure 3.4 (X).

b) Microélectrode circulaire excentrée

Toujours en utilisant la méthode de modulation harmonique, nous avons pu déterminer la fonction de transfert électrohydro-mécanique d'une microsonde circulaire de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre, insérée dans un disque très fin en plexiglass, de diamètre 60 mm, et à la distance $r = 27\ \text{mm}$ de l'axe. La cellule de mesure et la solution utilisée sont identiques à celles utilisées dans le cas de "l'électrode à disque". Dans les conditions d'une solution aqueuse à la température de 20° ($Sc \simeq 1300$), la fonction électrohydro-mécanique normalisée $\hat{\epsilon}_{EHM}$ se trouve confondue avec la fonction de transfert hydromécanique $\hat{\epsilon}_{HM}$ pour des fréquences réduites inférieures à la fréquence de coupure p_c de la fonction de transfert électrohydrodynamique ($\hat{\epsilon}_{EH}$), qui

est donnée par la formule (3.62). : $p_c = 2\pi \cdot 0,79 \cdot Sc^{-1/3} \left(\frac{r}{d}\right)^{2/3} \approx 30$. D'où les résultats expérimentaux reportés sur les figures 3.6 et 3.7 montrant un très bon accord avec la théorie ; néanmoins la phase Fig. 3.7 semble être plus affectée par $\hat{\epsilon}_{EH}$ que ne l'est l'amplitude $|\hat{\epsilon}_{EH}|$ (Fig. 3.6). A noter que nous venons d'obtenir pour la première fois $\hat{\epsilon}_{EH}$ et de vérifier la validité des calculs théoriques (3.3.2). Par ailleurs, en conservant la même géométrie et en augmentant le nombre de Schmidt on diminue la fréquence de coupure de $\hat{\epsilon}_{EH}$, d'où les résultats expérimentaux de la figure 5.2 obtenus avec une solution aqueuse à 50 % de Glycérine ($Sc \approx 22000$). Ainsi, après avoir divisé $|\hat{\epsilon}_{EHM}|$ (mesuré directement) par $|\hat{\epsilon}_{HM}|$ (très bien déterminé par ailleurs), on obtient la fonction de transfert électrohydrodynamique $|\hat{\epsilon}_{EH}|$. Cette dernière, après avoir été obtenue par différentes électrodes et différentes solutions, a été reportée sur la figure 3.8 en fonction de la fréquence réduite f_+ . La comparaison avec les calculs théoriques (formule 3.62) montre un très bon accord sauf en très hautes fréquences où l'influence de la fonction de transfert "électrohydrochimique" $\delta I/\delta J$ commence à intervenir.

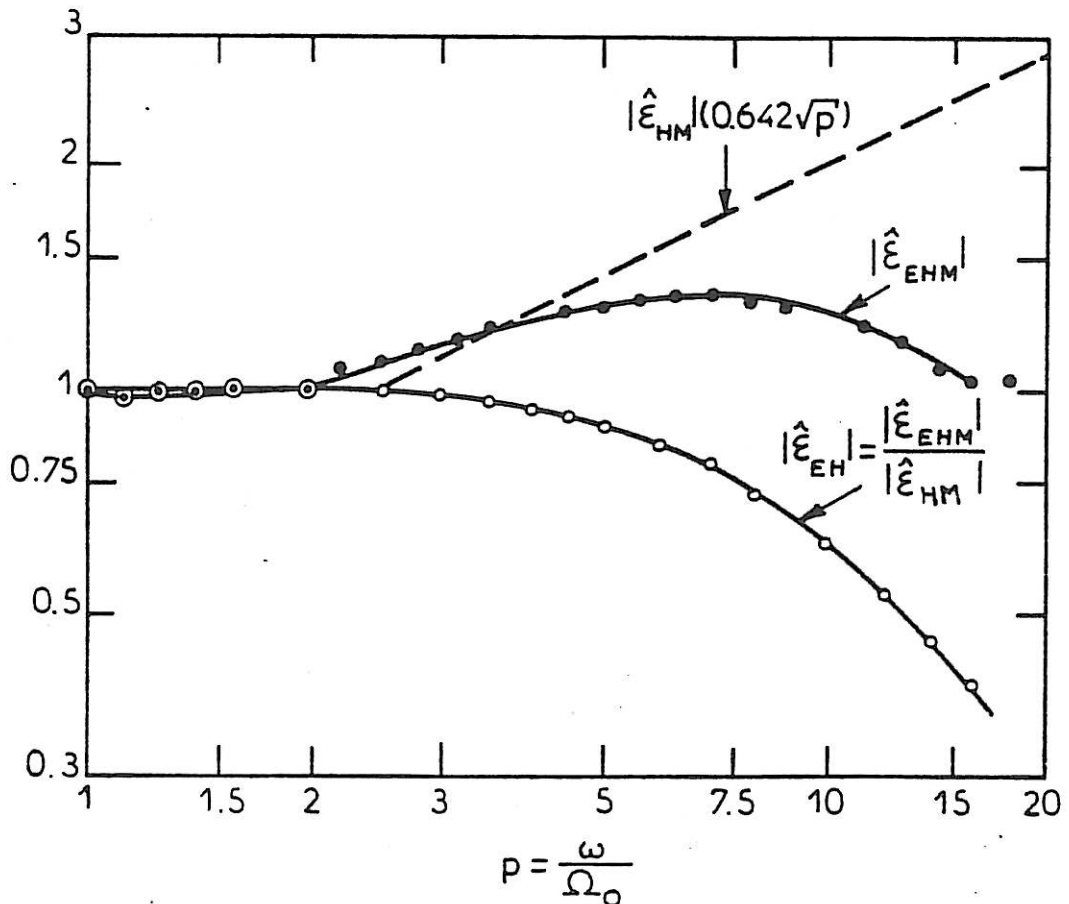


Figure 5.2 : Détermination de la fonction de transfert électrohydrodynamique à partir de la mesure expérimentale de la fonction de transfert électrohydrodynamique.

5.2.2. Méthode par analyse spectrale

Le principe de cette méthode consiste à superposer à la tension de consigne du moteur v un bruit (blanc) $\delta v = b(t)$ tel, celui obtenu par un générateur de bruit binaire pseudoaléatoire. L'amplitude de ce signal est choisie suffisamment faible pour rester en régime linéaire. Le moteur, dont la fonction de transfert électromécanique est $M(f)$, accuse alors une perturbation de la vitesse de rotation $\delta\Omega(t)$ que l'on peut mesurer directement à la sortie du convertisseur fréquence-tension décrit ci-dessus. Sachant par ailleurs que [66-67] (cf. Fig. 5.1 bis) :

$$S_{\delta v, \delta\Omega}(f) = M(f) \cdot S_{\delta v} \quad (5.1)$$

La connaissance de l'autospectre du signal d'entrée $S_{\delta v}$ et celui du spectre croisé de l'entrée avec la sortie $S_{\delta v, \delta\Omega}$ permet donc d'obtenir la fonction de transfert $M(f)$ du système électromécanique. Ainsi les signaux entrée sortie, après avoir été enregistrés simultanément sur bandes magnétiques (enregistreur multicanaux), sont envoyés sur un analyseur de Fourier Hewlett Packard 5451 C. Ce dernier, à l'aide d'un convertisseur analogique-numérique, échantillonne ces signaux à la fréquence f_e (0,2 Hz à 100 Hz) pendant un temps d'acquisition élémentaire Δt . Ces échantillons sont mémorisés dans des blocs de taille $M = 2048$ (conversion en mots de 12 bits). Un programme implanté dans l'analyseur [70] permet d'obtenir les densités spectrales par un calcul de la transformée de Fourier discrète d'un bloc d'échantillons pour chaque voie par F.F.T. (Fast Fourier Transform). Un interspectre élémentaire est alors obtenu par la multiplication de la T.F. d'un bloc d'échantillons d'une voie par le conjugué de la T.F. du bloc de l'autre voie (théorème de Wiener Kintchine). A noter que même les autospectres sont déterminés par une analyse spectrale croisée effectuée sur le même signal enregistré sur deux voies provenant de deux chaînes de mesure identiques et indépendantes afin d'éliminer les bruits en tension de la chaîne de mesure (amplificateurs ...). L'opération décrite ci-dessus est répétée N fois, conduisant à un spectre moyen dont l'erreur d'estimation due au temps fini d'acquisition des signaux $N\Delta t$ est [70] :

$$\epsilon_{\text{inter}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(1 + \frac{1}{\eta} + \frac{1}{2\eta^2} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

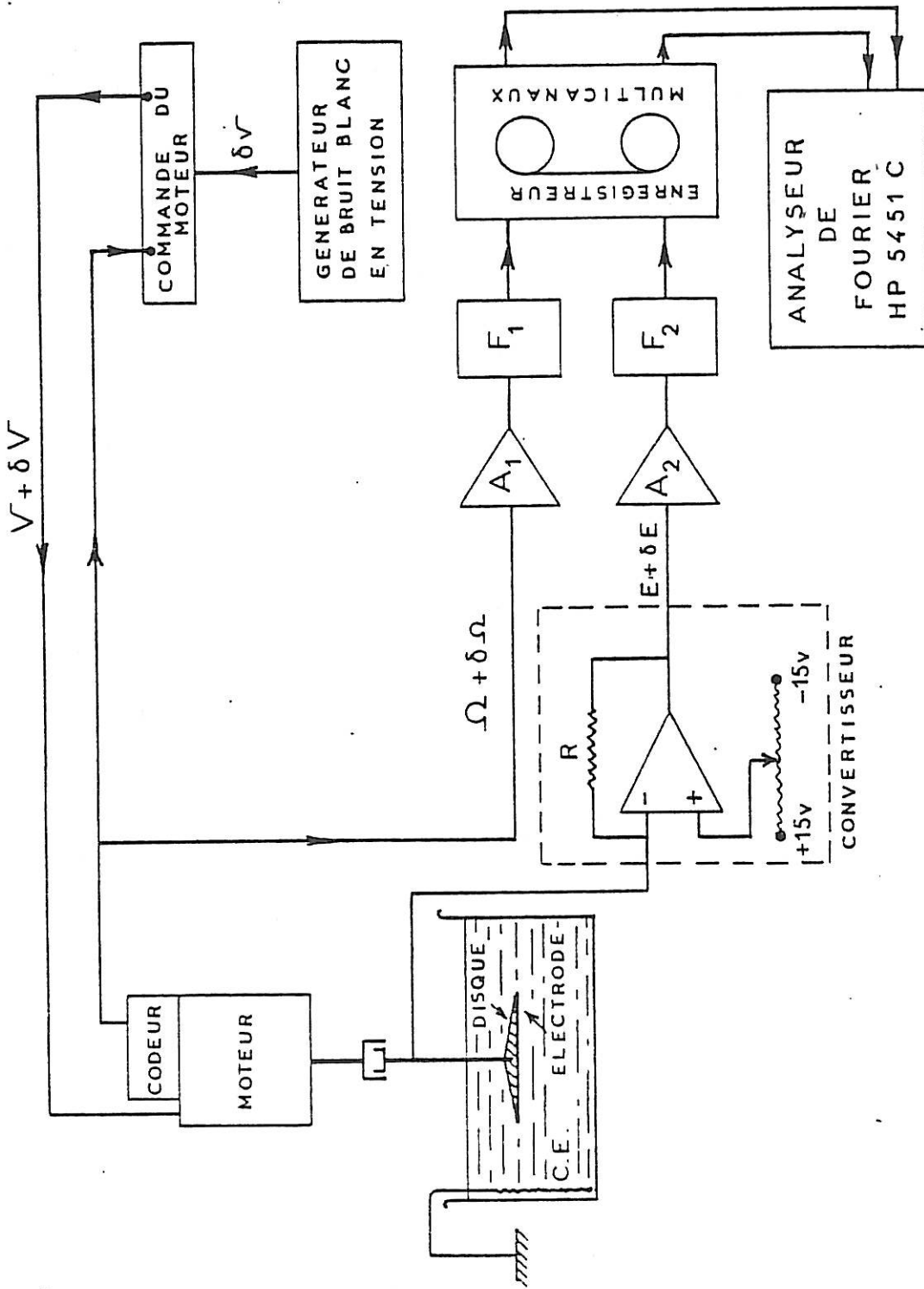


Figure 5.1 bis : Schéma des différents éléments du montage expérimental pour la mesure des fonctions de transfert électromécanique par analyse spectrale.

où η est le rapport signal sur bruit. Les spectres sont ainsi obtenus pour $M/2 = 1024$ points (théorème de Shannon).

Cette méthode nous permet de bien déterminer l'amplitude et la phase de la fonction de transfert $M(f)$ du moteur utilisé que nous donnons à titre d'exemple sur la figure 5.3 et la figure 5.4. La fonction de cohérence $\Gamma_{\delta v \delta \Omega}$ est aussi donnée sur la figure 5.5. [67] :

$$\Gamma_{\delta \Omega \delta v}(f) = \frac{|S_{\delta v \delta \Omega}(f)|^2}{S_{\delta v}(f) \cdot S_{\delta \Omega}(f)} \quad (5.3)$$

Cette méthode nous a aussi permis de mesurer les fonctions de transfert électrohydro-mécanique relatives à "l'électrode à disque" et à la microélectrode, déjà discutées au § 5.2.1. En effet de façon identique à ce qui a été dit précédemment nous procédons à une mesure de l'interspectre entre les fluctuations du flux de matière δJ mesurées par le biais des fluctuations du courant limite de diffusion et les fluctuations de la vitesse de rotation du disque $\delta \Omega$ qui cette fois-ci joue le rôle du signal d'entrée. Ainsi, comme pour la formule 4.9, il est facile d'établir avec la même hypothèse que précédemment sur la fonction de transfert "électrohydrochimique" $E_i(f)$ que :

$$\hat{S}_{\delta I \delta \Omega}(f) = \hat{H}_i(f) \cdot \hat{G}_i(f) \cdot \hat{S}_{\delta \Omega}(f) \quad (5.4)$$

L'excitation du moteur se faisant toujours à l'aide d'un bruit binaire pseudoaléatoire

a) "Electrode à disque"

Afin d'établir la validité de cette méthode que nous venons d'adopter pour la première fois dans la mesure des fonctions de transfert électrohydro-mécaniques, nous avons repris le système déjà étudié dans le § 5.2.1.a, tout en se plaçant dans des conditions idéales qui permettent d'éliminer l'influence de la fonction de transfert hydro-mécanique $G_1(f)$ dans la gamme de fréquences prospectées : solution aqueuse $S_c = 1300$ ($D = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $v = 0,90 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ; vitesse de rotation : $\Omega_0 = 600 \text{ t/mn}$. Dans ces condi-

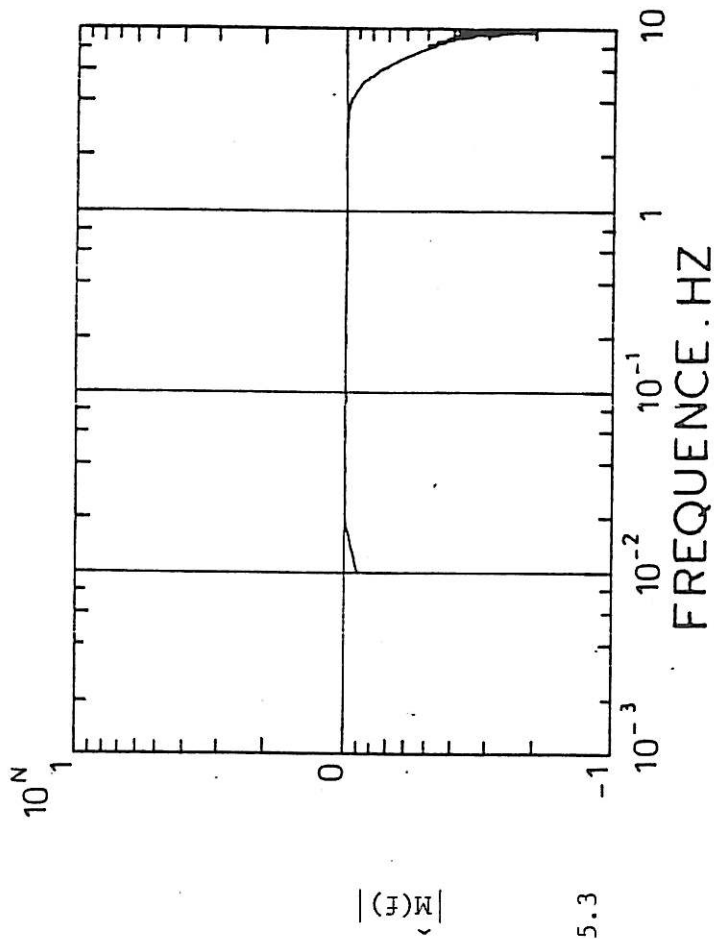


Figure 5.3

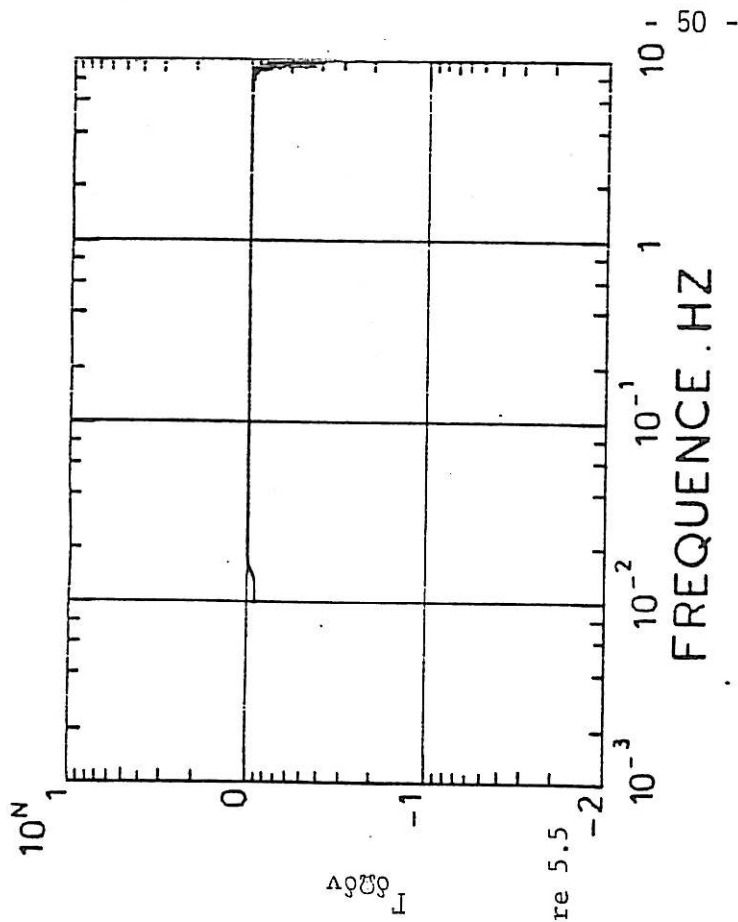


Figure 5.5

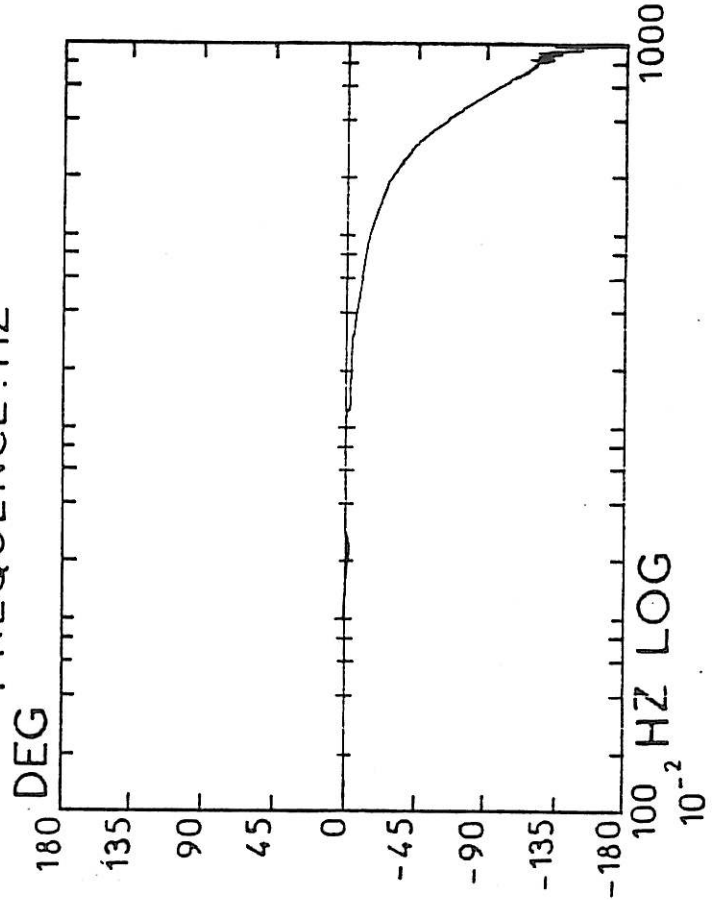


Figure 5.4

Figure 5.3 : Fonction de transfert électromécanique.

Figure 5.4 : Phase de M(f).

Figure 5.5 : Fonction de cohérence :

$$\Gamma_{\delta v \delta r} = \frac{|S_{\delta v \delta \Omega}(f)|^2}{S_{\delta v}(f) \cdot S_{\delta \Omega}(f)}$$

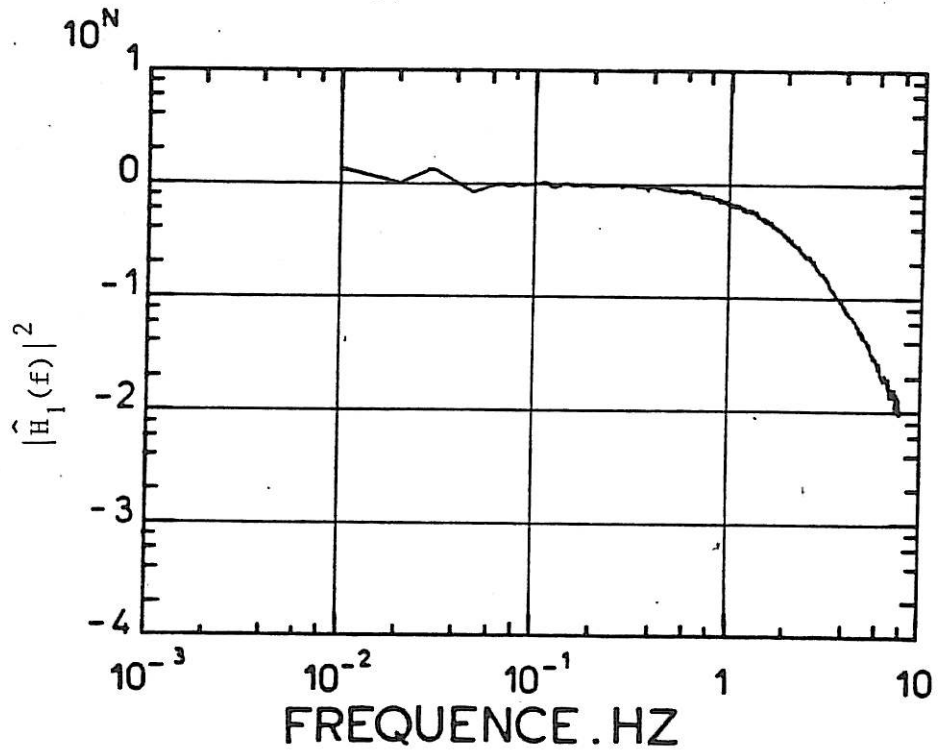


Figure 5.6

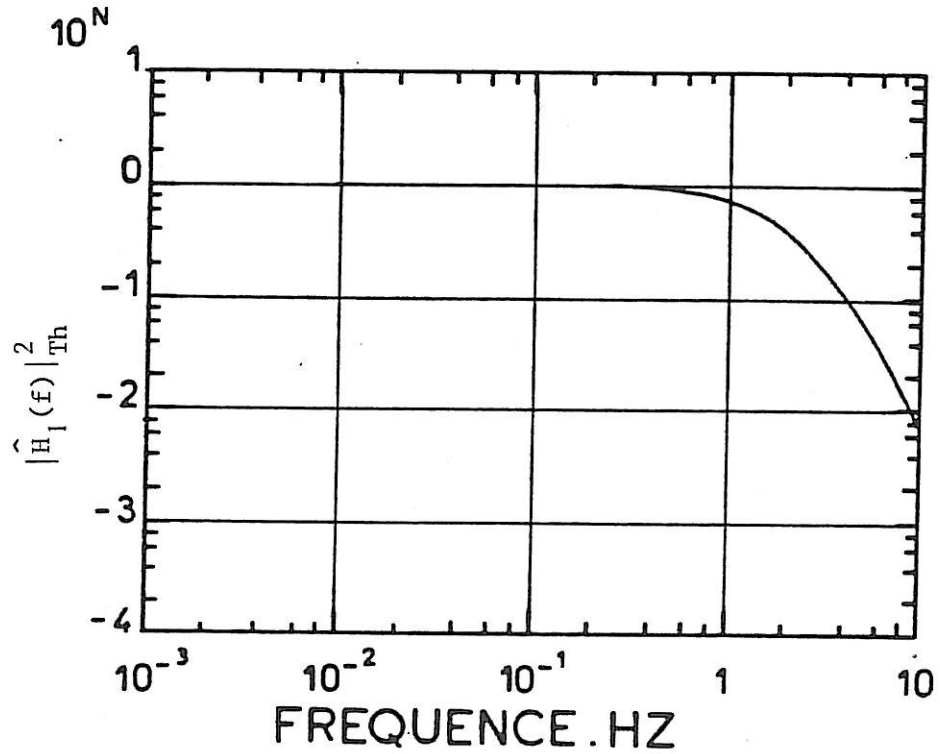


Figure 5.7

Figure 5.6 : Carré du module de la fonction de transfert électrohydrodynamique normalisé, déterminée par analyse spectrale.

Figure 5.7 : Résultats théoriques correspondants aux mêmes conditions que ceux de la Figure 5.6.

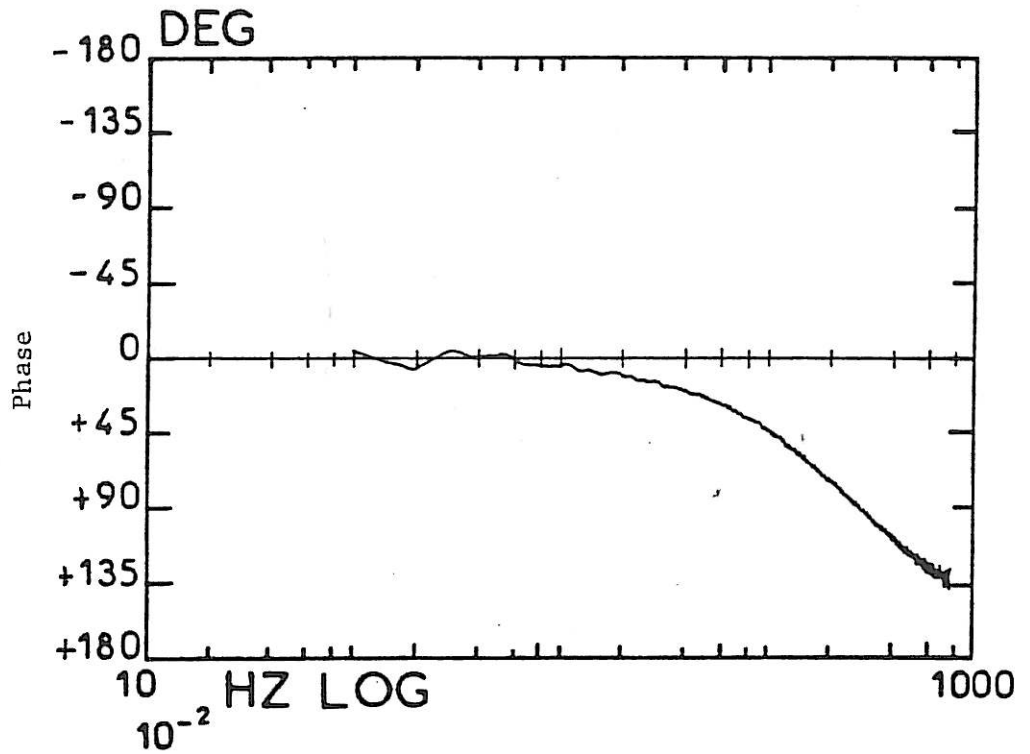


Figure 5.8

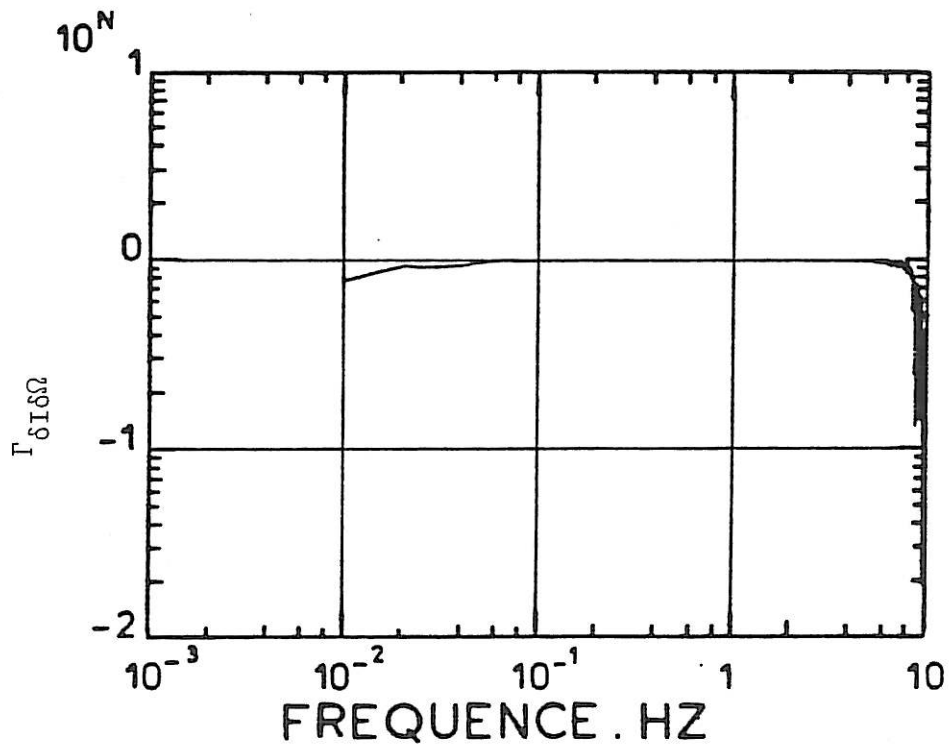


Figure 5.9

Figure 5.8 : Phase de la fonction de transfert électrohydrodynamique $H_1(f)$ (disque).

Figure 5.9 : Fonction de cohérence $\Gamma_{\delta I \delta \Omega}$ relative à la mesure de $H_1(f)$.

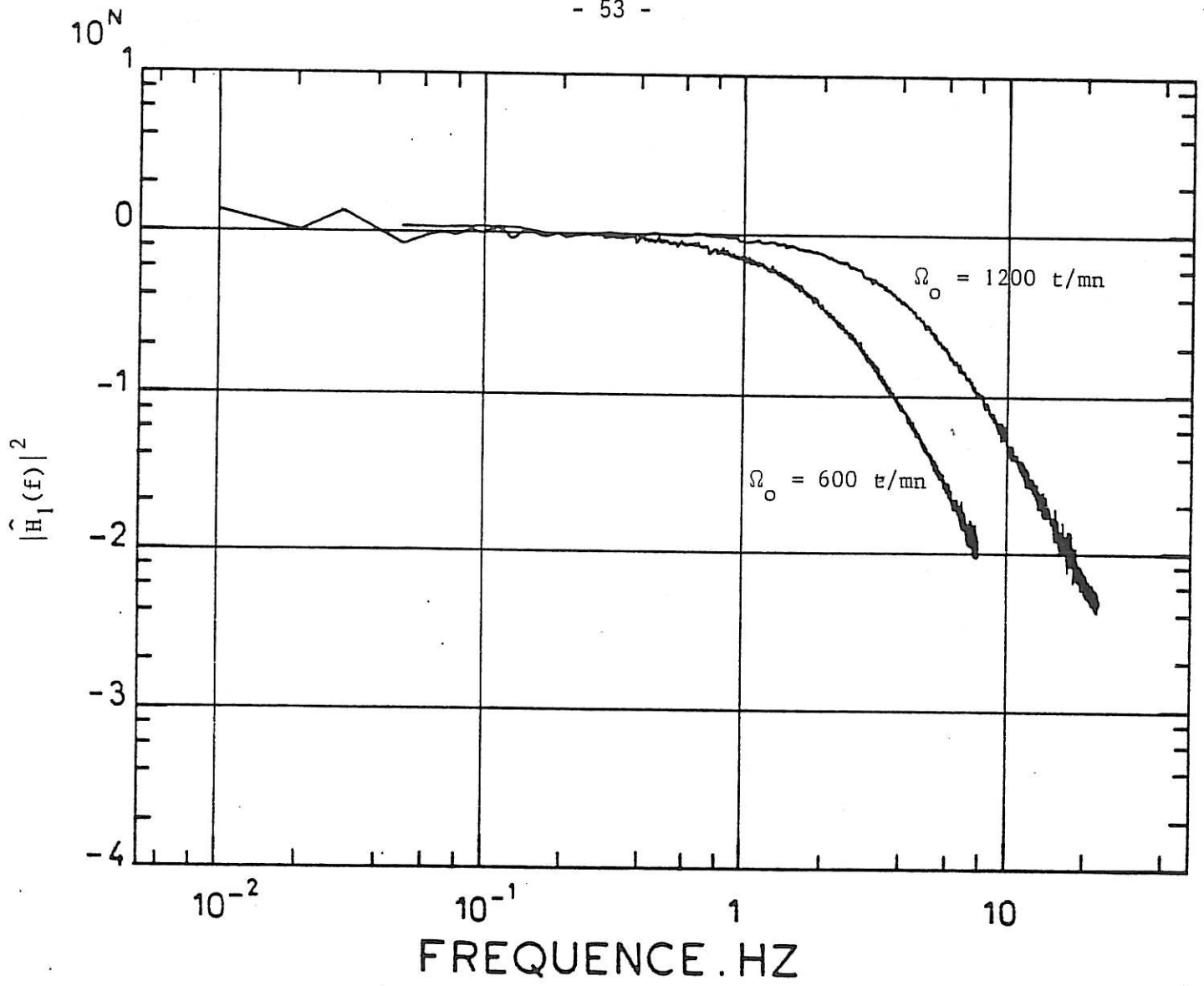


Figure 5.10 : Résultats montrant la réductibilité de $\hat{H}_1(f)$ en p.

tions nous pouvons obtenir directement la fonction de transfert E.H.D. normalisée $\hat{\epsilon}_1(f)$, dont le carré du module est donné dans la figure 5.6. Ce dernier comparé aux calculs théoriques, Fig. 5.7, correspondant aux mêmes paramètres, montre un excellent accord. Le même accord est obtenu pour la phase qui est reportée sur la figure 5.8, montrant bien le comportement asymptotique vers $3\pi/4$. La fonction de cohérence est donnée sur la figure 5.9. Par ailleurs, ne faisant varier que la vitesse de rotation, il est très facile de vérifier la réductibilité des résultats en p , Fig. 5.10. En définitive cette méthode permet avec plus de facilité que la méthode harmonique d'obtenir avec une très bonne précision l'impédance E.H.D. Elle permettrait éventuellement d'étudier en temps réel des problèmes liés à la cinétique électrochimique dans lesquels le courant global est en totalité régi par la diffusion convective. Le grand nombre de points obtenus augmente la précision dans la détermination du nombre de Schmidt.

b) Microélectrode circulaire excentrée

Cette même méthode a été appliquée à la microélectrode décrite au § 5.2.1.b. dans le cas d'une solution aqueuse à 20° ($Sc = 1300$). Sur la figure 5.11 nous avons les résultats expérimentaux du carré du module de la fonction de transfert électrohydromécanique $|\hat{H}_2(f) \hat{G}_2(f)|^2$, ainsi que la fonction de transfert électrohydrodynamique $|\hat{H}_2(f)|^2$ déterminée d'après les calculs théoriques du § 3.3.2.b. D'après ces deux courbes nous avons calculé la fonction de transfert hydromécanique $|\hat{G}_2(f)|^2$ que nous avons donnée sur la figure 5.12. Celle-ci s'avère être aussi en très bon accord avec les calculs théoriques du § 3.3.2.a. Sur la figure 5.13 nous avons reporté la phase de la fonction de transfert électrohydromécanique, ainsi que la fonction de cohérence liée à la mesure sur la figure 5.14.

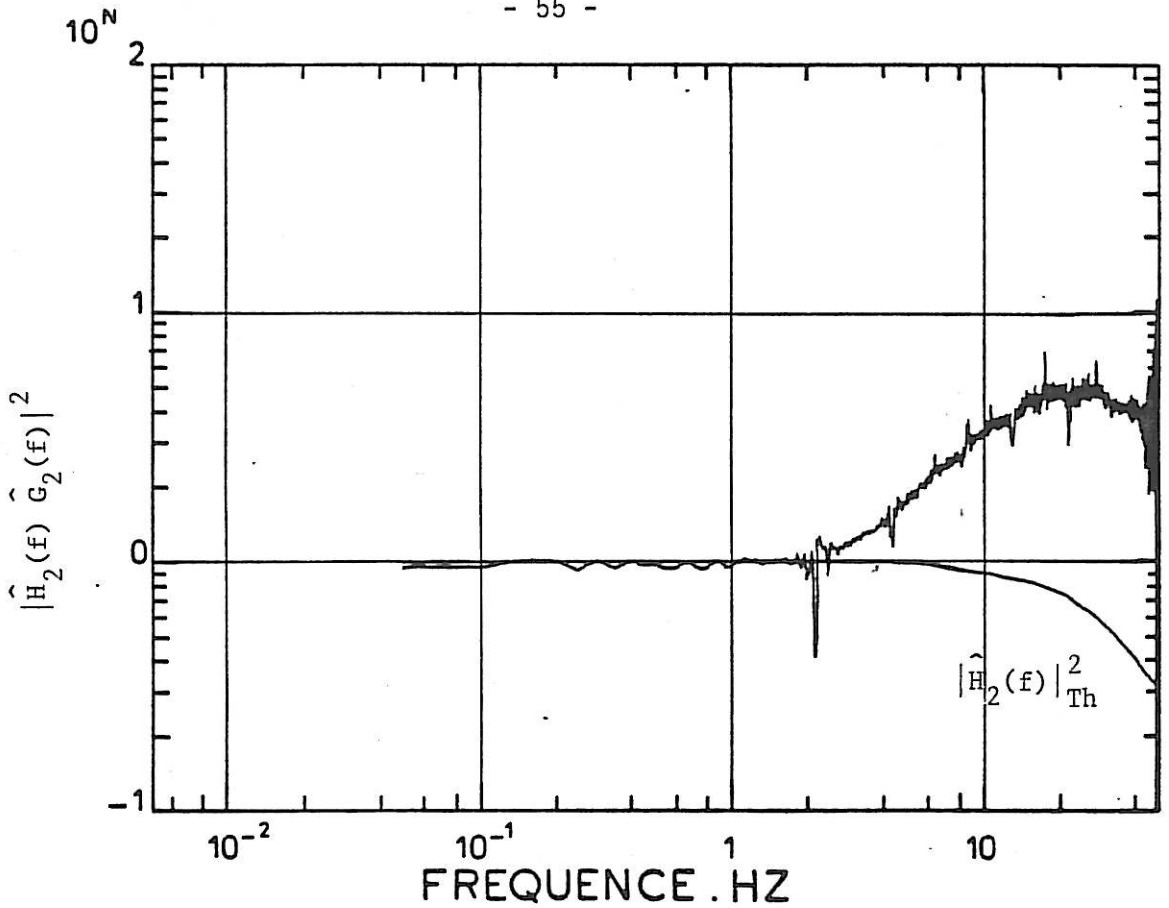


Figure 5.11 : Carré du module de la fonction de transfert électrohydromécanique, ainsi que celui de la fonction de transfert électrohydrodynamique H_2 déterminée théoriquement.

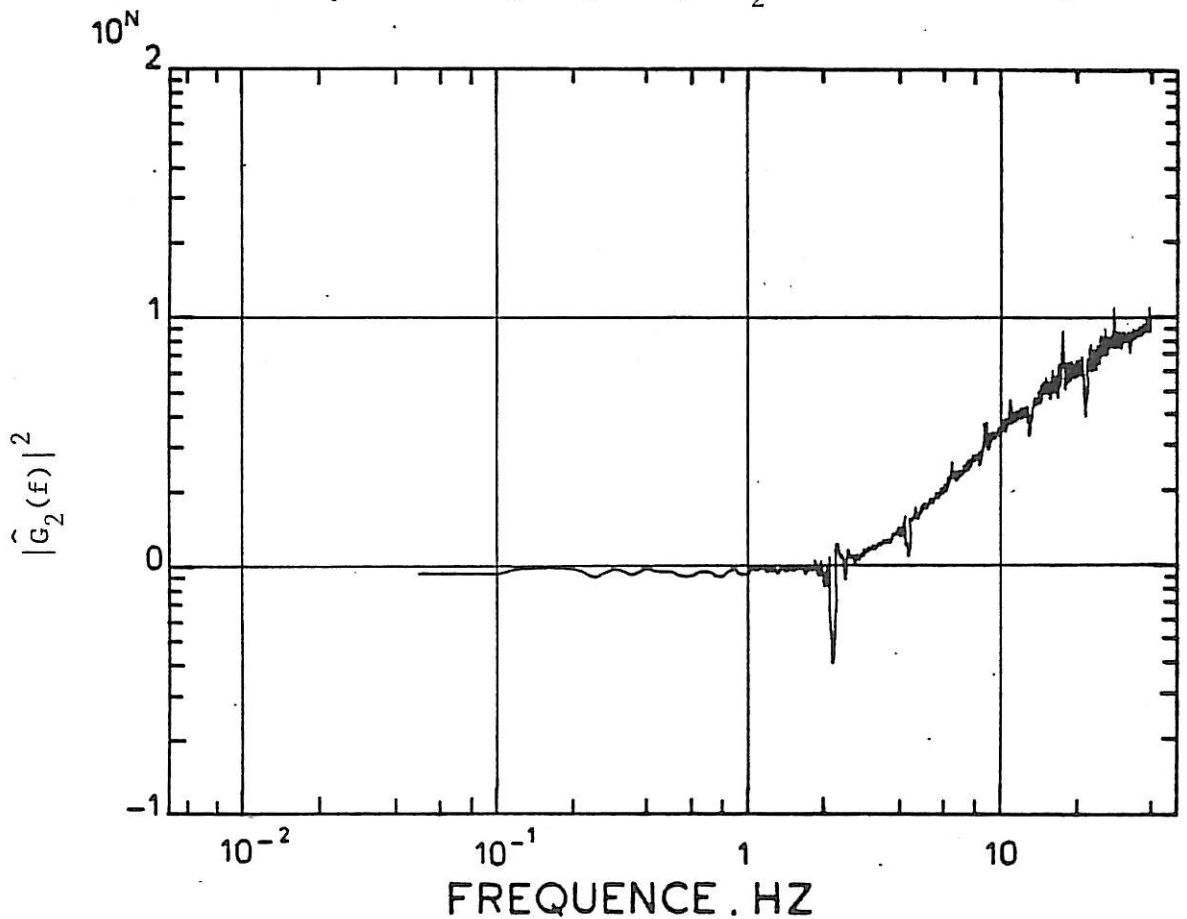


Figure 5.12 : Carré du module de la fonction de transfert hydromécanique déterminée d'après les données de la Figure 5.11.

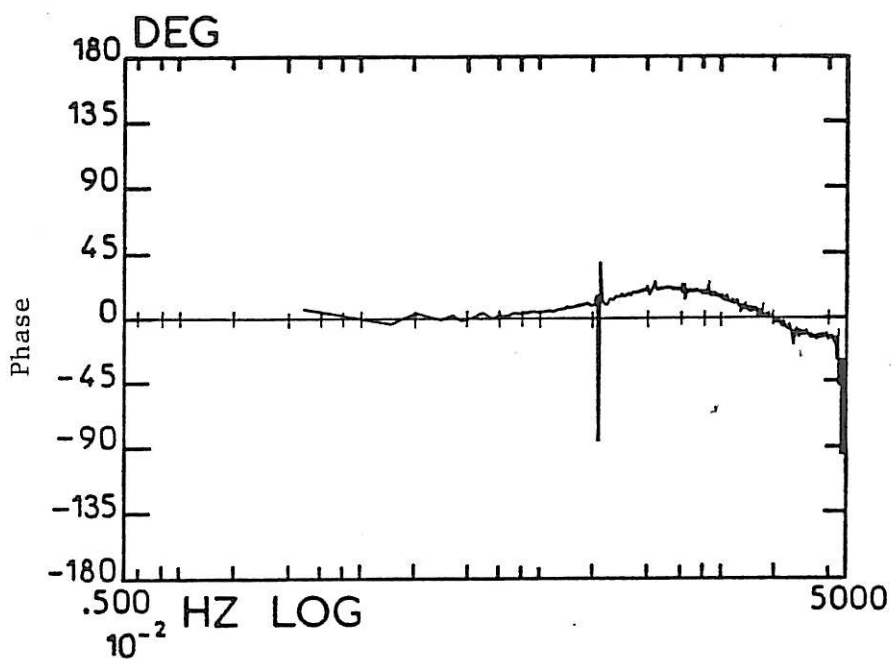


Figure 5.13

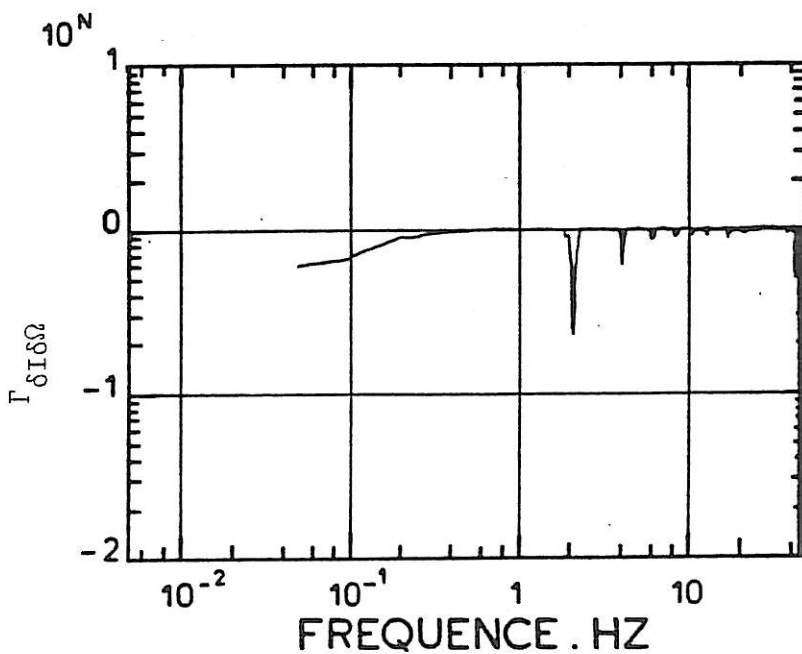


Figure 5.14

Figure 5.13 : Phase de la fonction de transfert électrohydromécanique de la Figure 5.11.

Figure 5.14 : Fonction de cohérence $\Gamma_{\delta I \delta \Omega}$.

6. CONCLUSION

La mesure du gradient de vitesse pariétal et de ses fluctuations (c'est aussi celle des contraintes hydrodynamiques à la paroi dans le cas d'un fluide Newtonien) occupe une place primordiale en hydrodynamique. L'intérêt de ces mesures est évident. Pour mesurer ce gradient, $(\nabla v|_p)$, différentes méthodes sont utilisées [1] dont la plus connue est la méthode thermique (film chaud) [3]. Cependant, nous lui avons préféré l'utilisation de la méthode électrochimique, dont nous venons d'élargir le domaine d'application par la détermination de la fonction flux-hydrodynamique. La raison de notre choix est que celle-ci a l'avantage d'être "froide", car cela évite tous les problèmes de déperdition de chaleur par le support que rencontre l'utilisation des sondes thermiques. Le fait d'être "froide" est bien nécessaire lorsqu'il s'agit de fluides à Rhéologie complexe, comme c'est le cas des solutions de polymère (cf. § II.4).

Lors de notre travail nous avons été amenés à mettre au point un système de régulation, dont le principe a été initialement utilisé par Hanratty et al [1]. Ce système est constitué d'un simple convertisseur courant-tension, permettant d'éliminer l'électrode de référence et évitant l'utilisation d'un potentiostat. En outre, ce système s'est avéré conduire à un signal beaucoup moins bruité que celui obtenu à l'aide de l'ancien système potentiostatique. La grande simplicité de ce nouveau système de mesure et la grande facilité de mise en oeuvre expérimentale de la méthode électrochimique, confèrent à cette dernière un avantage certain sur la thermique. Comme presque toutes les méthodes de mesure physiques, la méthode électrochimique est indirecte car elle permet de mesurer le gradient de vitesse pariétal par l'intermédiaire du flux de matière à partir de la mesure directe du courant limite de diffusion.

En régime stationnaire, la convolution qui permet de relier la grandeur à mesurer et celle réellement mesurée se réduit à une relation mathématique plus ou moins simple mais connue (cf. 3.3.1). Mais dès que l'on passe en régime instationnaire chacun des phénomènes physiques intermédiaires qui intervient entre le gradient de vitesse pariétal et la grandeur réellement mesurée (en l'occurrence la tension en sortie du convertisseur) s'introduit

comme un filtre possédant sa propre fréquence de coupure. Cependant, comme la mesure de la tension de sortie s'effectue à l'aide d'une chaîne de mesure, il est clair que le filtre global constitué par le convertisseur et cette chaîne a été choisi de telle façon que sa fréquence de coupure soit supérieure au maximum des fréquences prospectées.

Dans ce chapitre nous montrons comment nous avons réussi à mesurer avec une grande précision la fonction de transfert flux-hydrodynamique $H(f)$, liée au filtre que constitue la couche limite de diffusion, et qui permet de remonter aux fluctuations du $\nabla v|_p$ par la mesure de celles du flux massique.

Ce résultat fondamental permet, dorénavant, à la méthode électrochimique d'avoir accès aux fluctuations hydrodynamiques et du même coup d'élargir son domaine d'application. Ce résultat constitue une étape décisive pour cette méthode car, à notre connaissance, cette fonction de transfert flux-hydrodynamique n'a jamais pu être mesurée expérimentalement, ni dans le cas massique, ni dans le cas thermique.

La détermination de cette fonction de transfert a été rendue possible par la détermination expérimentale de la fonction de transfert hydro-mécanique $G(f)$ qui relie les perturbations mécaniques imposées à la vitesse de rotation d'un disque et celles du gradient de vitesse pariétal qui s'en déduisent. La détermination de cette autre fonction de transfert qui caractérise le filtre que constitue la couche hydrodynamique est aussi un résultat original qu'il faut mettre à l'actif de cette étude.

Cependant, comme la mesure du flux de matière s'effectue par le biais du courant limite de diffusion, nous avons expérimentalement montré que dans le cas du couple redox Ferri-Ferrocyanure de potassium en présence de KCl et par l'utilisation d'une électrode de platine, la fonction de transfert "électrohydrochimique" $E(f)$ n'était pas encore limitante aux fréquences prospectées (cf. § III). Cette fonction de transfert tient compte de tous les processus électrochimiques qui ont lieu au niveau de la sonde de mesure. Dans ces conditions nous pourrions par cette méthode dorénavant prospecter des fréquences encore plus grandes et par conséquent (dans l'hypothèse de Taylor) des échelles de la turbulence encore plus petites et plus spécialement dans le domaine dissipatif. Cela est précisément ce que nous avons appliqué pour

étudier ce que adviennent ces échelles dans le cas de la réduction de frottement (cf. § III).

Noter, par ailleurs, que pour une première approximation nous espérons voir appliquer ce résultat au cas thermique pour prospecter des fréquences encore plus élevées ; ceci tant que d'autres processus -tels ceux liés à la conductibilité thermique de la sonde, etc.- ne viennent pas atténuer le signal mesuré. Cependant, il faut se rappeler que la fréquence de coupure de la fonction de transfert "thermohydrodynamique" : $f_{th}^* \sim D_{th}' / \delta_{th}^2$ est environ ~ 10 fois plus élevée que celle de la fonction de transfert massique :

$$f_m^* \sim D_m / \delta_{D_m}^2 \quad ((f_{th}^* / f_m^*) \simeq (Sc/Pr)^{1/3} = L^{-1/3} \sim 10, \text{ où } L \text{ est le nombre de Lewis}).$$

Nous avons inséré nos résultats dans un exposé plus général de la méthode électrochimique, en réduisant au minimum les connaissances requises en Electrochimie afin de rendre celle-ci encore plus accessible aux physiciens et particulièrement aux hydrodynamiciens.

Tout au long de ce chapitre, nous avons essayé de dégager la Physique qui est derrière ce problème. Aussi, par souci de clarté, nous avons donné deux présentations de cette notion de fonction de transfert : l'une basée sur une analyse harmonique et l'autre basée sur une analyse spectrale que nous avons appliquée pour la première fois, à notre connaissance, à ce genre de problème. Cette méthode spectrale a en outre l'avantage de bien faire apparaître la notion des différents filtres intervenant dans cette étude, ainsi que dans toutes les méthodes indirectes.

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

- [1] T.J. HANRATTY and J.A. CAMPBELL
"Measurement of wall shear stress"; Fluid Mechanics Measurements, Ed. by :
R.J. Goldstein, Hemisphere Publishing Corp. (1983) ch. 11, p. 559.
- [2] T. MIZUSHINA
"The electrochemical Method in Transport Phenomena", Adv. Heat Transfer,
1 (1971) 87.
- [3] G. CONTE-BELLOT
"Hot-wire Anemometry", Ann. Rev. Fluid Mech. 8 (1976) 209.
- [4] B.J. BELLHOUSE and D.L. SHULTZ
J. Fluid Mech. 24 (1966) 376. Idem 32 (1968) 675.
- [5] Une littérature suffisamment exhaustive est citée dans les références [1]
et [2].
- [6] W.H. LINTON et T.K. SHERWOOD
Chem. Engng. Progr. 46 (1950) 258.
- [7] R.L. STEINBERGER and R.E. TREYBAL
A.I.Ch.E. 6 (1960) 227.
- [8] G.S. HANSFORD et M. LITT
Chem. Engng. Sci. 23 (1968) 849.
- [9] C.S. LIN, E.B. DENTON, H.S. GASKILL and G.L. PUTTNAM
Ind. Engng Chem. 43 (1951) 2136.
- [10] W.E. RANZ
A.I.Ch.E. 4 (1958) 338.
- [11] M. EISENBERG, C.N. TOBIAS et C.R. WILKE
J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 306.
- [12] L.P. REISS and T.J. HANRATTY
A.I.Ch.E. 8 (1962) 245.
- [13] L.P. REISS and T.J. HANRATTY
A.I.Ch.E. 9 (1963) 154.
- [14] J.E. MITCHELL and T.J. HANRATTY
J. Fluid Mech. 26 (1966) 199.

- [15] F. COEURET
Thèse Doc. Ing., Nancy (1967).
- [16] M. LÉBOUCHE et G. COGNET
Chim. Indus. Génie Chimique, 97 (1967) 2002.
- [17] M. LÉBOUCHE
Thèse Doc.d'Etat, Nancy (1968).
- [18] G. COGNET
Thèse Doc. d'Etat, Nancy (1968).
- [19] M.A. LÉVÉQUE
Ann. Mines 13 (1928) 201.
- [20] B. PY
"Les propriétés générales des transducteurs électrochimiques scindés",
Euromech 90, juillet 1977.
- [21] K.K. SIRKAR and T.J. HANRATTY
Ind. Electro. Chem. Fundamentals 8 (1969) 189.
- [22] J. LEGROS
C.R.A.S., t265 (1967) 225, Série C.
- [23] G. EMSCHWILLER
C.R.A.S., t270 (1970) 1362, Série C.
- [24] B. PY
C.R.A.S., t270 (1970) 202, Série A.
- [25] D.A. SHAW
Ph. D. Thesis (1976), Dept of Chemical Engineering, Univ. of Illinois,
Urbana.
- [26] D.P. ZILKER, G.W. WOOK and T.J. HANRATTY
J. Fluid Mech. 82 (1977) 29.
- [27] J.D. NEWSON et A.C. RIDDIFORD
J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 699.
- [28] T.V. KÁRMAN
Z. Angew, Math. Mech. 1 (1921) 233. Voir aussi H. Schlichting, "The boundary
layer theory", McGraw Hill, 6th Edition (1968).
- [29] W.G. COCHRAN
Proc. Camb.Phil. Soc. 30 (1934) 365.

- [30] E.R. BENTON
J. Fluid Mech. 24 (1966) 781.
- [31] V.G. LEVICH
"Physicochemical Hydrodynamique", Printice Hall, N-Y (1962).
- [32] V.P. SHARMA
Acta Mechanica 32 (1979) 19.
- [33] M.J. LIGHTHILL
Proc. Roy. Soc. A224 (1954) 1.
- [34] E.M. SPARROW and J.L. GREGG
J. Aerospace Sci. 27 (1960) 252.
- [35] B. TRIBOLLET and J. NEWMAN
J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2016.
- [36] J. NEWMAN
Ind. Eng. Chem. 7 (1968) 514.
- [37] J. NEWMAN
"Electrochemical systems", Printice Hall Inc., Englewood Cliffs (NJ)(1973).
- [38] RIDDIFORD and GREGORY
J. Chem. Soc. London (1956) 3756.
- [39] J. NEWMAN
J. Phys. Chem. 70 (1966) 1327.
- [40] B. MILLER, M.I. BELLAVANCE and S. BRUCKENSTEIN
Anal. Chem. 44 (1972) 1983.
- [41] K. TOKUDA, S. BRUCKENSTEIN and B. MILLER
J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1316.
- [42] V. YU FILINOVSKII et V.A. KIR'YANOV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 156 (1964) 1412.
- [43] C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et B. TRIBOLLET
J. Electroanal. Chem. 82 (1977) 251.
- [44] B. TRIBOLLET
Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1978).
- [45] C. DESLOUIS et B. TRIBOLLET
J. Electroanal. Chem. 185 (1985) 171.

- [46] W.J. ALBERY, A.R. HILLMAN and S. BRUCKENSTEIN
J. Electroanal. Chem. 100 (1979) 687.
- [47] C. DESLOUIS, C. GABRIELLI, Ph. S.R. FANCHINE et B. TRIBOLLET
J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 107, et 130 (1983) 2044.
- [48] B. MILLER et S. BRUCKENSTEIN
J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1558.
- [49] E. LEVART et D. SHUMANN
J. Electroanal. Chem. 28 (1970) 45, et Electroanal. Chem. Int.
Electrochem. 53 (1974) 77.
- [50] A. ACRIVOS
Phys. of Fluids 3 (1960) 657.
- [51] M. LÉBOUCHE
C.R.A.S., Paris, 270 (1970) 1757, A.
- [52] S.C. LING
Trans. ASME, J. Heat Transfer C85 (1963) 230.
- [53] L. MOLLET, P. DUMARGUE, M. DAGUENET et D. BODIOT
Electrochimica Acta 19 (1974) 841.
- [54] G. COGNET
J. Mécanique 10 (1971) 65.
- [55] M. DAGUENET, F. AOUANOUK et G. COGNET
C.R.A.S. Paris (1970).
- [56] B. PY et J. GOSSE
C.R.A.S. Paris, 269 (1969) 401, A.
- [57] A. AMBARI, C. DESLOUIS et B. TRIBOLLET
En impression dans Int. J. Heat. Mass Transfer.
- [58] J.E. MITCHELL et J.T. HANRATTY
J. Fluid Mech. 26 (1966) 199.
- [59] M. LÉBOUCHE
C.R.A.S., Paris, 271 (1970) 438, A.
- [60] A. BOUABDALLAH
Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Nancy (1980).

- [61] YU. E. BOGOLYUBOV
Cité par V.A. Nakoryakov, O.N. Kashinsky et B.K. Kozmenko, IUTAM
Symposium Nancy. (1983).
- [62] G. FORTUNA et T.J. HANRATTY
Int.J. Heat Mass Transfer 14 (1971) 1499.
- [63] B. PY
Int. J. Heat Mass Transfer 16 (1973) 129.
- [64] P. TOURNIER
Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Paris VI (1976).
- [65] J.Y. DUMAINE
Letters Heat Mass Transfer 8 (1981) 293.
- [66] J.S. BENDAT and A.G. PIERSOL
"Random data : Analysis and measurement Procedures", Wiley-Interscience
Ed. (1971) N.Y.
- [67] J. MAX
"Traitement du Signal", Masson et Cie Ed. (1972).
- [68] M. ABRAMOWITZ and I. STEGUN
Handbook of mathematical Functions, Dover Publications, Inc. N.Y.
- [69] A. AMBARI, F. HUET et C. GABRIELLI
A soumettre.
- [70] F. HUET
Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Paris VI (1984).

Frequency response of the mass transfer rate in a modulated flow at electrochemical probes

A. AMBARI, C. DESLOUIS and B. TRIBOLLET

LP 15 CNRS, Physique des Liquides et Electrochimie associé à l'Université Pierre et Marie Curie,
 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Received 25 January and in final form 8 July 1985)

Abstract—The transfer function between the mass flux on a microelectrode and the velocity gradient at the wall is numerically determined. A direct experimental measurement of this transfer function is performed on one hand for a modulated pipe flow and on the other hand for the modulated flow due to a rotating disk. In this last case, the accuracy of the data gives a good confirmation of the theory in the mid-frequency range and shows clearly a deviation, appearing in the high-frequency range, due to the fact that the electron transfer is not infinitely fast.

1. INTRODUCTION

ELECTROCHEMICAL probes which consist of microelectrodes acting as pure mass sink areas in the presence of a fast redox system, have been intended so far for hydrodynamical investigations, for instance to study the turbulent velocity gradient fluctuations near a wall [1–8], or for a direct comprehension of transient mass transfer phenomena occurring in pulsating blood circulation [9]. As to the former application, it is known that in the framework of a linear theory and assuming the time-dependent fluctuations as ergodic and the system as stationary from a statistical standpoint, the power spectrum density (PSD) of the mass flux W_f and that of the velocity gradient W_z are linked through the following relationship [10, 11]:

$$W_f = \|H(jf)\|^2 W_z \quad (1)$$

For both applications, it is therefore important to determine accurately the transfer function $H(jf)$ which represents formally the linear response of the time-dependent mass transfer rate \bar{J} to a sine-wave modulation of low level of the wall velocity gradient \bar{a} . This is a similar problem to that of hot-wire anemometry, but owing to the high value of the Schmidt number $Sc (= \nu/D)$ in a fluid, the cut-off frequency of the mass transfer electrochemical probes is expected to be significantly lower than that of the thermal probes and hence a detailed knowledge of function $H(jf)$ is needed. $H(jf)$ had been previously calculated either numerically [12–16] or analytically [12, 16, 17].

In the earlier works, devoted primarily to blood circulation [9], the theoretical correlations were relative to pipe flows and indicated a reduction of the data by a dimensionless frequency $Sn Sc l^{*2/3}$ depending on the Stokes number $Sn (= R^2 \omega / \nu; R$ pipe radius and $\omega = 2\pi f)$ and on a dimensionless width l^* of the active sensor ($= l/[2R \cdot Re Sc]$; l being the sensor dimension along the axis direction of the tube and Re

the Reynolds number). Direct measurements by the polarographic technique in pipes with sinusoidally-modulated wall velocity gradients or pressure gradients, displayed data at variance with the analysis [9] or in a relatively satisfactory agreement [14] though some discrepancies in the latter work arose for the phase lag when a constant mass flux is chosen as boundary condition.

Fortuna and Hanratty provided an indirect verification of the variations of $H(jf)$ with frequency by considering, as perturbing flow, the turbulence itself and by analyzing the PSD of the mass transfer fluctuations, in a frequency range where the velocity spectrum was assumed as flat [12]. More recently, the calculations have been improved by taking into account the diffusion term in the longitudinal direction (mean flow direction), whose effect must be prevalent at the leading edge of the microelectrode [15].

Up to now, however, no conclusive and quantitative verification of those calculations has been given, mainly because the flow geometry investigated so far—i.e. the modulated pipe flow—is of a difficult setting.

In fact, the problem can be reduced by the use of a dimensionless frequency which appeals to local quantities such as the probe dimension l and the local wall velocity gradient \bar{a} , so that any flow geometry should yield the same behavior.

Now, accurate mass transfer studies in modulated flow were recently carried out with a rotating disk electrode, a system which contains, in addition, a modulation of a velocity component perpendicular to the wall [18–20].

In this work, we develop, in the first part, the numerical calculation for the complete mass balance equation at a rectangular microelectrode and, hence, deduce the response of a circular microelectrode.

In the second part, the transient mass transfer data, collected for two modulated flow systems, i.e. the pipe flow and the rotating disk, are reported and compared with the theoretical values.

NOMENCLATURE

<p><i>A</i> amplitude</p> <p><i>c</i> concentration of the electroactive species [mol cm⁻³]</p> <p><i>c_∞</i> mean concentration of the electroactive species at infinity, [mol cm⁻³]</p> <p><i>c₀</i> mean concentration of the electroactive species at the interface [mol cm⁻³]</p> <p><i>C</i> double-layer capacity [Farad]</p> <p><i>d</i> diameter of circular microelectrode [cm]</p> <p><i>D</i> diffusion coefficient [cm² s⁻¹]</p> <p><i>f</i> frequency [Hz]</p> <p><i>f⁺</i> dimensionless frequency, $f^{1/2}/D^{1/2}(\bar{\alpha})^{2/3}$</p> <p><i>F</i> dimensionless frequency, ω^2/D</p> <p><i>H</i> transfer function, $J/\bar{\alpha}$ [see equation (1)]</p> <p><i>I</i> current [A]</p> <p><i>j</i> $\sqrt{-1}$</p> <p><i>J</i> diffusion or mass flux [cm⁻² s⁻¹]</p> <p>J_0, J_1 Bessel function of the first kind</p> <p><i>k</i> $\sqrt{\omega/\nu}$</p> <p><i>K</i> constant = 66.13 [see equation (17)]</p> <p><i>l</i> sensor width, [cm]</p> <p><i>L</i> sensor length [cm]</p> <p><i>p</i> dimensionless frequency, ω/Ω</p> <p><i>P</i> dynamic pressure [N cm⁻²]</p> <p><i>r</i> radial coordinate [cm]</p> <p><i>R</i> pipe radius [cm]</p> <p><i>Re</i> Reynolds number</p> <p><i>R_T</i> charge transfer resistance [Ω]</p> <p><i>S</i> Strouhal number, $f/\bar{\alpha}$</p> <p><i>Sc</i> Schmidt number, ν/D</p> <p><i>Sn</i> Stokes number, $R^2\omega/\nu$</p> <p><i>t</i> time [s]</p> <p><i>u</i> unsteady component of the velocity in a pipe along the axis direction [cm s⁻¹]</p> <p><i>U</i> mean value of the velocity in a pipe along the axis direction [cm s⁻¹]</p> <p><i>v_r</i> radial component of the fluid velocity [cm s⁻¹]</p>	<p><i>v_θ</i> angular component of the fluid velocity [cm s⁻¹]</p> <p><i>v_y</i> component of the fluid velocity in the direction perpendicular to the wall [cm s⁻¹]</p> <p><i>v_x</i> component of the fluid velocity in the direction parallel to the wall [cm s⁻¹]</p> <p><i>W_γ</i> power spectrum density of the velocity gradient</p> <p><i>W_T</i> power spectrum density of the mass flux</p> <p><i>x</i> coordinate parallel to the wall (see Fig. 1)</p> <p><i>y</i> coordinate perpendicular to the wall (see Fig. 1)</p> <p><i>z</i> complex variable, $kRj^{3/2}$</p> <p><i>Z</i> electrochemical impedance [Ω]</p> <p><i>Z_{EHD}</i> electrohydrodynamical impedance (EHD)</p> <p><i>Z_{HD}</i> hydrodynamic transfer function</p> <p><i>Z_D</i> diffusion impedance [Ω].</p> <p>Greek symbols</p> <p><i>α</i> local wall velocity gradient [s⁻¹]</p> <p><i>β</i> local constant [see equation (4)]</p> <p><i>ε</i> dimensionless velocity gradient [see equation (11)]</p> <p>$\Gamma(4/3) = 0.89298$, the gamma function of 4/3</p> <p><i>γ</i> constant [see equation (23)]</p> <p><i>δ</i> characteristic distance of the thickness of diffusion layer [cm]</p> <p><i>ξ</i> dimensionless axial distance, $y/\delta(x)$</p> <p>$(-1/\theta'(0))$ dimensionless diffusion impedance</p> <p><i>ρ</i> density</p> <p><i>ν</i> kinematic viscosity [cm² s⁻¹]</p> <p><i>ω</i> modulation frequency [rad s⁻¹]</p> <p><i>χ</i> dimensionless parameter, α^2/D.</p> <p>Superscripts</p> <p>- steady state</p> <p>- unsteady component</p> <p>+ dimensionless parameter:</p>
--	--

2. STATEMENT OF THE PROBLEM

The concentration in the diffusion layer is governed by the unsteady equation of convective diffusion:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \bar{v} \cdot \text{grad } c = D \nabla^2 c. \quad (2)$$

The problem can always be reduced into a two-dimensional form by considering a rectangular microelectrode embedded in the wall of length *L* and width *l* ($L \gg l$), with a local system of coordinates attached to the probe and such that its width is following the mean flow direction (Fig. 1).

In this configuration, the concentration derivatives

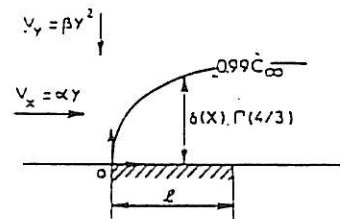


FIG. 1. Diffusion boundary layer over a rectangular microelectrode. For a pipe flow $\beta = 0$. For the flow due to a rotating disk $\beta < 0$ and in this last case the arrows indicate the direction of the velocity components. In some particular flows, as for example, the flow downstream a cylinder [6], β may be positive.

with respect to the transverse direction are a zero value and the convective term $\bar{v} \cdot \text{grad } c$ is reduced to

$$v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y}$$

where y is the distance from the wall and x is a coordinate along the local streamline.

If the dimensions of the microelectrode are small enough, we may assume that the gradient of the velocity component parallel to the wall is constant on the microelectrode area and that v_x is proportional to y in the diffusion layer above the microelectrode:

$$v_x = \alpha(x, t)y \tag{3}$$

and from the continuity equation:

$$v_y = \beta(x, t)y^2. \tag{4}$$

In the particular case of a bidimensional flow $\beta(x) = -1/2(d\alpha/dx)$, but this last relation is not verified for a three-dimensional flow as, for example, the flow due to a rotating disk.

For each frequency $\omega/2\pi$, every time-dependent parameter may be written in the following form:

$$X = \bar{X} + \text{real} \{ \bar{X} \exp j\omega t \} \tag{5}$$

\bar{X} may be a complex quantity.

For a low-amplitude modulation of the velocity perturbation $|\bar{\alpha}| \ll \alpha$ and $|\bar{\beta}| \ll \beta$ the quadratic terms are negligible and the unsteady part of the convective diffusion equation is:

$$j\omega \bar{c} + \bar{\alpha}y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{\beta}y^2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} - D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \right) = -\bar{\alpha}y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - \bar{\beta}y^2 \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}. \tag{6}$$

For a microelectrode, Mollet *et al.* [21] showed that the condition, $|\beta l/\alpha| \ll 1$, is equivalent to the condition

$$v_y \frac{\partial c}{\partial y} \ll v_x \frac{\partial c}{\partial x},$$

so for a microelectrode small enough equation (6) becomes:

$$j\omega \bar{c} + \bar{\alpha}y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - D \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^2} \right) = -\bar{\alpha}y \frac{\partial \bar{c}}{\partial x}. \tag{7}$$

Ling [22] normalized all the distances by using the width l : $x^* = x/l$, $y^* = y/l$.

$$j \frac{\omega l^2}{D} \bar{c} + \frac{\bar{\alpha} l^2}{D} y^* \frac{\partial \bar{c}}{\partial x^*} - \left(\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial y^{*2}} \right) = -\frac{\bar{\alpha} l^2}{D} y^* \frac{\partial \bar{c}}{\partial x^*}. \tag{8}$$

In the stationary case, only one dimensionless parameter appears: $\chi = \bar{\alpha} l^2/D$ and Ling [22] had shown that for $\bar{\alpha} l^2/D > 5000$ the diffusion in the x direction can be neglected.

In the non-stationary case a second dimensionless parameter appears: $F = \omega l^2/D$.

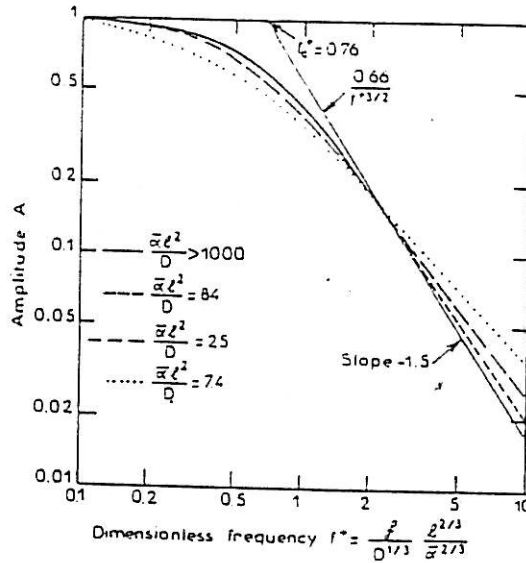


FIG. 2. Numerical calculation of the amplitude A of the transfer function H vs the dimensionless frequency f^* . The asymptotic behavior $A = 0.66/f^{*1.5}$ is indiscernible at high frequencies from the numerical calculation for $\bar{\alpha} l^2/D > 1000$.

2.1. Numerical integration

The unsteady equation of convective diffusion (6) is numerically integrated by using Newman's method [23, 24]. The integration is done, after modification of the equation (6) by the dimensionless parameter: $\xi = y/\delta(x)$, where $\delta(x)$ is a distance characteristic of the thickness of the steady-state diffusion layer [21, 25]:

$$\delta(x) = \left(\frac{3D}{\beta} \right)^{1/3} \cdot \left(\exp \frac{3\beta x}{\alpha} - 1 \right)^{1/3}. \tag{9}$$

With the dimensionless parameter ξ , the equation becomes more complicated but the integration may be done with a constant mesh size.

The results are given in Fig. 2; the amplitude of the transfer function $H = J/\bar{\alpha}$ is normalized by its value when the frequency tends towards zero.

For $\bar{\alpha} l^2/D > 1000$ all the curves are reduced by a dimensionless frequency f^* where:

$$f^* = \frac{f}{D^{1/3}} \frac{l^{2/3}}{\bar{\alpha}^{2/3}} \tag{10}$$

and a good agreement is found with the previous integration [12, 16]. We notice that f^* may be expressed as a combination of the two dimensionless parameters defined from (8) ($f^* = F\chi^{-2/3}/2\pi$) or f^* may be also expressed by using the Strouhal number $S = f/\bar{\alpha}$ ($f^* = S\chi^{1/3}$).

When $\bar{\alpha} l^2/D$ decreases, different curves are obtained and the slope in the high-frequency range increases from -1.5 .

The instantaneous wall velocity gradient $\bar{\alpha}$ is not accessible by usual techniques and will be therefore experimentally referred to a phase origin corresponding to the location of the flow perturbation.

In a linear theory, the dimensionless perturbation $\varepsilon(\omega) = \bar{z}/\bar{\alpha}$ is such that $|\varepsilon(\omega)| \ll 1$ as assumed above. $\varepsilon(\omega)$ is a complex number and its phase shift is a function of the flow. The exact determination of $\varepsilon(\omega)$ will be given for each particular flow in the following.

2.2. Asymptotic behaviour of transfer function H

In this section, high-frequency and low-frequency regimes will be defined with respect to f^* . From Figure 2, the low-frequency regime is valid for $f^* < 0.1$ and the high-frequency regime corresponds to $f^* > 2$. These values are corroborated by the phase shift variations. For the low-frequency range considered, the instantaneous fluxes and velocity gradient are in phase and for the high-frequency range a limiting phase shift of $-3\pi/4$ is observed.

In a previous work [26] asymptotic behaviors of the mass transfer responses for a rotating disk electrode have been calculated in the low- and high-frequency domains, respectively. These results may be extended to the microelectrodes when the diffusion in the x direction is neglected and when the concentration of electroactive species at the interface is zero.

In the low-frequency range, i.e. in quasi-steady state, the instantaneous fluxes and velocity gradient are in phase. The overall flux on the microelectrode is from [26]:

$$\langle J_{LF} \rangle = \frac{DL\bar{\alpha}(0)}{3\bar{\alpha}} \int_0^l \frac{d\bar{c}}{dy}|_0 dx = \frac{DL\bar{\alpha}(0)}{3\bar{\alpha}} \int_0^l \frac{dx}{\delta(x)} \quad (11)$$

$\delta(x)$ is given by (9). The quantity $3\beta l/\bar{\alpha}$ is negligible for a disk, and is equal to zero for a pipe flow, and equation (9) becomes:

$$\delta(x) = \left(\frac{9Dx}{\bar{\alpha}} \right)^{1/3} \quad (12)$$

and then:

$$H_{LF} = \frac{\langle J_{LF} \rangle}{\bar{\alpha}(0)} = \frac{LD}{2\bar{\alpha}} \frac{c_\infty - c_0}{\Gamma(4/3)} l \left(\frac{\bar{\alpha}}{9Dl} \right)^{1/3} \quad (13)$$

In the high-frequency range, from [26], the local flux may be expressed by:

$$D \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}|_0 = D \frac{\bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}|_0 \cdot 6 \left/ \left[j \frac{\omega \delta^2(x)}{D} \right]^{3/2} \right. \quad (14)$$

and the transfer function for the microelectrode is:

$$H_{HF} = \frac{LD}{\bar{\alpha}} \int_0^l \frac{\partial \bar{c}}{\partial y}|_0 dx = -6 \frac{LD}{\bar{\alpha}} \frac{c_\infty - c_0}{\Gamma(4/3)} j^{1/2} \times \left(\frac{D}{\omega} \right)^{3/2} \int_0^l \frac{dx}{\delta^4(x)} \quad (15)$$

The integral $\int_0^l dx/\delta^4(x)$ diverges, this problem was not mentioned in the previous works. This divergence occurs because $\partial^2 c/\partial x^2$ cannot be neglected as regards to $\partial^2 c/\partial y^2$ close to the leading edge of microelectrode, and the actual concentration profile would be of the power law type but with an exponent smaller than 1/3.

From the numerical integration (Fig. 2), it emerges,

that:

$$\frac{H_{HF}}{H_{LF}} = \frac{0.66}{f^{*3/2}} \quad (16)$$

Returning to the HF solution, it can be inferred, that, on the basis of dimensional arguments, H_{HF} takes the following expression:

$$H_{HF} = KLD \frac{c_\infty - c_0}{\Gamma(4/3)} j^{1/2} \left(\frac{D}{\omega} \right)^{3/2} l \left(\frac{\bar{\alpha}}{9Dl} \right)^{4/3} \quad (17)$$

with $K = 66.13$.

The cut off frequency defined by $H_{HF}/H_{LF} = 1$ is $f_c^* = 0.758$.

2.3. Circular microelectrode

In order to determine the frequency response of a circular microelectrode (diameter d) from the asymptotic behavior established for a rectangular microelectrode, we used the method described in [21] for the stationary case.

For a rectangular microelectrode as described at the beginning of this paper, all concentration derivatives with respect to the z direction are a zero value; for a circular microelectrode we assume that the diffusion in the z direction may be neglected. This assumption was verified in the stationary case [21]: on the basis of experimental considerations we will show further that it can be extended to the transient case.

The length L is substituted by t and the value dJ is integrated on the overall surface of the circular microelectrode:

$$\langle J_{LF} \rangle = \frac{D\varepsilon(0)}{2} \frac{c_\infty - c_0}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{\bar{\alpha}}{9D} \right)^{1/3} \times 2 \int_0^{4/2} \left(2 \sqrt{\frac{d^2}{4} - t^2} \right)^{2/3} dt \quad (18)$$

$$\langle J_{LF} \rangle = 0.2019\varepsilon(0) \frac{c_\infty - c_0}{\Gamma(4/3)} (\bar{\alpha})^{1/3} D^{2/3} d^{5/3} \quad (19)$$

By the same procedure one finds:

$$\langle J_{HF} \rangle = 3.92105 j^{1/2} \varepsilon(\omega) \frac{c_\infty - c_0}{\Gamma(4/3)} \frac{D^{7/6} (\bar{\alpha})^{4/3} d^{2/3}}{\omega^{3/2}} \quad (20)$$

and therefore

$$|\langle J_{HF} \rangle| = 2.7726\varepsilon(\omega) \frac{c_\infty - c_0}{\Gamma(4/3)} \frac{D^{7/6} (\bar{\alpha})^{4/3} d^{2/3}}{\omega^{3/2}} \quad (21)$$

The following expression is then obtained for the circular microelectrode:

$$\frac{|\langle J_{HF} \rangle|}{|\langle J_{LF} \rangle|} = 0.8719 \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(0)} \frac{D^{1/2} \bar{\alpha}}{f^{3/2} d} \quad (22)$$

By assuming the same relationship as that given in equation (16), one has to consider the circular microelectrode as a rectangular one whose width would be equal to $0.756d$. In the stationary case, the behavior of a circular microelectrode was similar to that of a rectangular one whose width was set equal to $0.81d$ [21].

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Modulated pipe flow

We first studied the response of an electrochemical circular probe embedded in a circular pipe to a sine-wave modulation of the flow velocity.

The fluid was circulated through a circular pipe of diameter $2R = 2.5$ cm and length 3 m between two tanks by imposing a constant and controlled pressure P in the upstream tank (see Fig. 3), whereas the downstream tank was allowed to reach atmospheric pressure P_{at} . Since laminar conditions were required, the flow rate was decreased by putting in the upstream region a circular disk (1 in Fig. 3) in the cross section of the pipe, drilled with small holes ($\varnothing = 0.5$ mm) regularly spaced and the viscosity was increased as well by adding glucose to the fluid. The distance between the upstream disk and the downstream electrochemical test section was large enough so that a completely Poiseuille profile was established. The flow rate was modulated by means of a piston submitted to a linear sinusoidally-alternating motion provided by a pushing rod (see Fig. 3).

The flow rate was measured by using a flowmeter CROUZET. In transient conditions, the fluctuating flow rate was found to be practically in phase with the fluctuating velocity along the symmetry axis of the pipe. The electric signal delivered by this device triggered the generator of a transfer function analyser (1172 SOLARTRON): the transfer function between the modulated response of the diffusion flux and the instantaneous velocity on the pipe axis was then analyzed as function of frequency. However, this transfer function equal to $J/\bar{u}(\text{axis})$ deviates from the calculated transfer function $J/\bar{\alpha}$ given by the numerical analysis. Indeed, since

$$J/\bar{\alpha} = \{J/\bar{u}(\text{axis})\} \{\bar{u}(\text{axis})/\bar{\alpha}\},$$

one has to calculate the transfer function $\bar{u}(\text{axis})/\bar{\alpha}$. This was done according to the work by Uchida [27], who calculated the modulated velocity in a circular pipe due to a fluctuating pressure gradient of the form:

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} = \gamma \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} \exp j\omega t \quad \text{with } \gamma \ll 1. \quad (23)$$

He then found:

$$\bar{u}(r) = \frac{j}{\rho\omega} \left\{ 1 - \frac{\mathcal{J}_0(krj^{3/2})}{\mathcal{J}_0(kRj^{3/2})} \right\} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x} \gamma \exp j\omega t \quad (24)$$

where r is the radial distance starting from the pipe axis; $k^2 = \omega/\nu$; ρ is the density; $\partial \bar{p}/\partial x$ the mean pressure gradient. \mathcal{J}_0 is the Bessel function of the first kind.

It readily emerges that:

$$\frac{\bar{u}(\text{axis})}{\bar{\alpha}} = \frac{R[1 - \mathcal{J}_0(z)]}{z\mathcal{J}_1(z)} \quad (25)$$

with $z = kRj^{3/2}$.

The argument of the complex variable z has a constant value of $3\pi/4$ and therefore, any Bessel function of the first kind can be expressed in terms of the Kelvin functions ber and bei :

$$\mathcal{J}_n(z) = \text{ber}(z) + j \cdot \text{bei}(z)$$

which have been tabulated in [28].

The transfer function $\bar{u}(\text{axis})/\bar{\alpha}$ is plotted in Bode coordinates in Fig. 4. A limiting phase shift value of 45° is reached.

The electrochemical reaction due to the triiodide/iodine system ($I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$) evolved on a circular platinum microelectrode ($d = 0.5$ mm) embedded flush with the insulated wall of the pipe. The limiting diffusion current corresponding to the reduction step of the reaction was measured means of a current-to-voltage converter (which provides a less

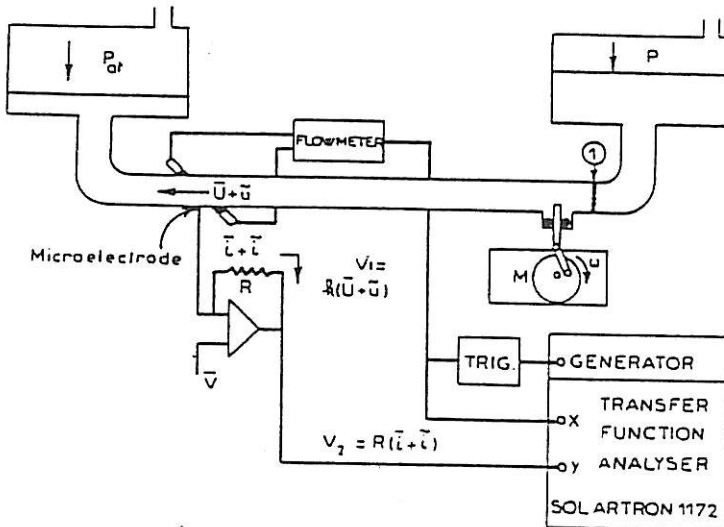


FIG. 3. Experimental device for the pulsating flow in a pipe flow.

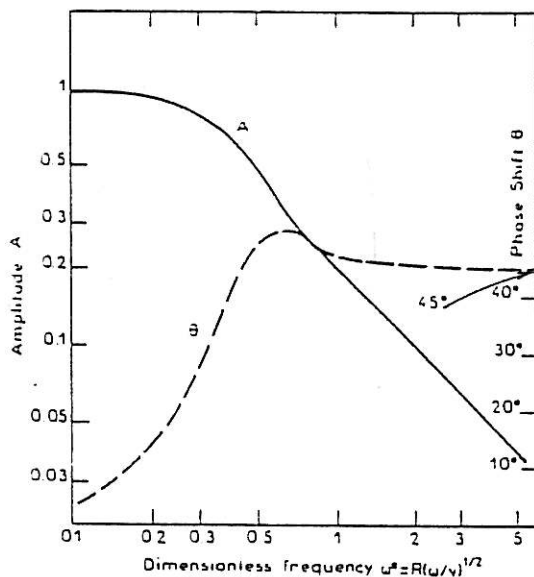


FIG. 4. Theoretical hydrodynamic transfer function between the velocity on the axis of the pipe and the wall velocity gradient. The amplitudes are normalized by the value of the amplitude when the frequency tends towards zero.

noisy signal than that observed with a usual potentiostat (Fig. 3).

The physicochemical parameters of the solution were determined as:

$$\nu = 2.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D = 4.48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Three experiments performed at $\bar{U} = 5.67, 8.1$ and 8.9 cm s^{-1} enabled us to compare the experimental response with the theoretical values given in the first section.

In Fig. 5 we represented the phase shift vs the dimensionless frequency f^* .

As predicted from the theoretical section, we assume that a circular microelectrode is equivalent to a rectangular microelectrode of width $l = 0.756d$.

A certain scattering of the data is observed due to the difficulty in performing such measurements at frequencies below 1 Hz (this corresponds to a low rotation frequency of the DC motor which drives the piston). However, the theoretical curve (full line) passes through experimental data and the agreement is quite satisfactory. When one tries to analyze the amplitude data (Fig. 6), a problem arises due to the fact that low-frequency modulations could not be achieved so that the low-frequency plateau was not obtained and the normalization procedure failed. However, the asymptotic behavior of the amplitude A at high frequencies—i.e. a power law correlation of the type $A \propto f^{*-1.5}$ —is consistent with the theoretical predictions (the values of $\bar{\alpha}l^2/D$ investigated were higher than 10^4) and tends to indicate a low influence of the longitudinal term in the Laplacian [equation (7)].

3.2. Modulated flow at a rotating disk

The use of a modulation flow technique has been recently developed in electrochemistry to analyze the coupling between mass transfer and the interfacial kinetics associated to the electron transfer [18–20]. It consists in studying the frequency response of the diffusion flux to a low-level sinusoidal speed modulation of the disk superimposed to a time-average value.

The transfer function experimentally determined is the ratio $J/\bar{\Omega}$ where $\bar{\Omega}$ is the amplitude of the velocity modulation as expressed by equation (5).

As previously done for the pipe flow, this experimentally accessible quantity differs from the

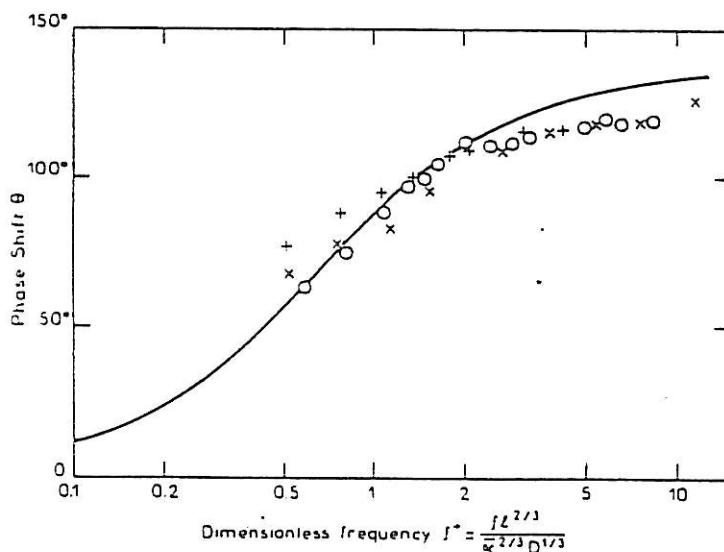


FIG. 5. Experimental phase shift of the mass transfer attenuation $H(2\pi f)$ vs the dimensionless frequency for the pulsating pipe flow.

predicted quantity $H = J/\bar{\alpha}$ by an additional transfer function $Z_{HD} = \bar{\alpha}/\bar{\Omega}$ with

$$\frac{J}{\bar{\Omega}} = \frac{J}{\bar{\alpha}} \cdot Z_{HD}$$

Z_{HD} is a complex quantity proportional to $\varepsilon(\omega)/\varepsilon(0)$. The fluctuating velocity components \bar{v}_r , \bar{v}_θ , and \bar{v}_z were numerically calculated for a rotating disk in ref. [20]. Analytical expressions had been previously established either in the low-frequency [29] or in the high-frequency ranges [30].

In the local system of coordinates where x defines the tangential direction to the streamline, then:

$$\bar{v}_x = (\bar{v}_r^2 + \bar{v}_\theta^2)^{1/2}$$

and

$$\bar{v}_z = \frac{\bar{v}_r \bar{v}_r + \bar{v}_\theta \bar{v}_\theta}{\bar{v}_x} \quad (26)$$

where v_r and v_θ are the usual radial and tangential velocities in a cylindrical system of coordinates.

The variations of $\varepsilon(p)/\varepsilon(0)$ with the dimensionless frequency $p (= \omega/\Omega)$, were calculated by means of equation (26) from the theoretical values of \bar{v}_r and \bar{v}_θ predicted in ref. [20], and are reported in Fig. 7: from [29, 30], we deduced approximate expressions of $\varepsilon(p)/\varepsilon(0)$ for the low-frequency range

$$\frac{\varepsilon(p)}{\varepsilon(p)_{p=0}} \approx 1 + 0.12808jp \quad (27)$$

and for the high-frequency range:

$$\frac{\varepsilon(p)}{\varepsilon(0)} \approx \left(0.4539\sqrt{p} + \frac{0.3760}{\sqrt{p}} \right) + j \left(0.4539\sqrt{p} - \frac{0.376}{\sqrt{p}} - \frac{0.3247}{p} \right) \quad (28)$$

The electronic device used for the control of the limiting diffusion currents is the same as that schematized in Fig. 3 and the mechanical set-up has been described in [31].

The modulation is generated by a DC motor, the angular velocity of which is servo-controlled to within 0.1%. This velocity can be changed very quickly due to a very low inertia; frequency modulations as high as 130 Hz could be reached with a modulation ratio $\bar{\Omega}/\Omega$ of 10% at any time-average value $\bar{\Omega}$ between 20 and 5000 rpm.

Since no experimental checking of the validity of the theoretical prediction concerning the transfer function Z_{HD} for a rotating disk has been given so far, it was necessary to devise appropriate experimental conditions so as to separate the effects of $Z_{EHD} = J/\bar{\Omega}$ and $J/\bar{\alpha}$.

For a rotating disk, the velocity gradient is $\bar{\alpha} = 0.8 \Omega^{3/2} \nu^{-1/2} r$ and then it is convenient to put the general dimensionless frequency f^+ [equation (10)]

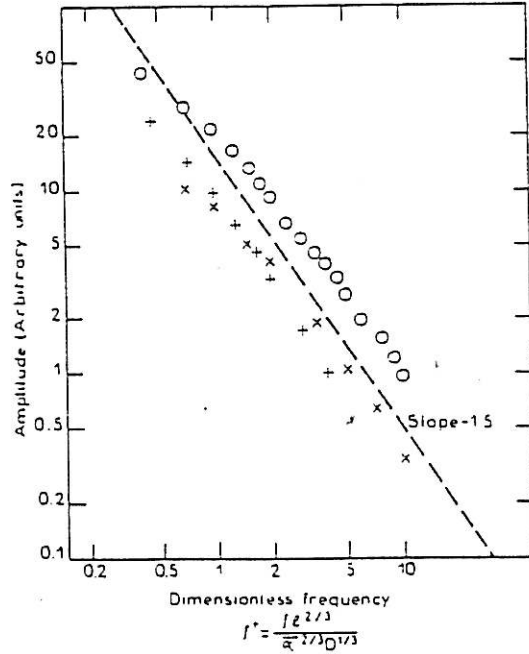


FIG. 6.

in the following form:

$$f^+ = 0.963 \frac{p}{2\pi} Sc^{1/3} \left(\frac{d}{r} \right)^{2/3} \quad (29)$$

In contrast, it must be emphasized that Z_{HD} is only dependent on p .

We therefore embedded, in an insulated disk plane, microelectrodes of different diameters ($50 \mu < d < 150 \mu$) and distances from the rotation axis ($1.5 \text{ mm} < r < 27 \text{ mm}$).

The Schmidt number was also increased by mixing glycerol with the solution which increased the viscosity.

Hydrodynamic transfer function Z_{HD} . For the most remote electrode from the rotation axis, the term $(d/r)^{2/3}$ is very small and over a meaningful range of p , f^+ remains much smaller than one. Therefore, $J/\bar{\alpha}$ introduces no attenuation and the observed response comes mainly from Z_{HD} .

In Fig. 7, the experimental amplitude and phase shift of $J/\bar{\Omega}$ for the microelectrode ($d = 80 \mu\text{m}$; $r = 27 \text{ mm}$) in a solution of KCl (M) at 20°C ($Sc \approx 1200$) have been plotted and compared to the theoretical variation of Z_{HD} . The agreement is excellent, especially for the amplitudes up to $p \approx 10$ whereas the phase shift displays a divergence at lower p values. The deviation appearing beyond, marks the beginning of the attenuation of $J/\bar{\alpha}$. If the Schmidt number is increased, with the same geometry, the mass transport attenuation occurs sooner as displayed in Fig. 8 where a 50-50 water-glycerol mixture was used ($Sc \approx 22000$).

Mass transfer attenuation $H = J/\bar{\alpha}$. Microelectrodes located near the rotation axis were also used, in order to increase the term $(d/r)^{2/3}$. However in all cases, the effect

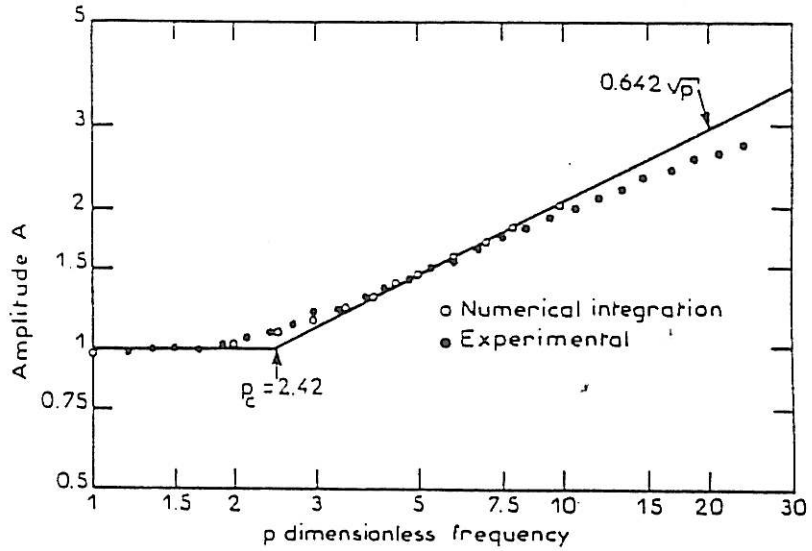


FIG. 7(a). Amplitude of the theoretical hydrodynamic transfer function $Z_{HD}(0)$ [equation (28)]. \circ Experimental data of Z_{EHD} with $d = 8 \times 10^{-3}$ cm, $r = 2.7$ cm, $Sc = 1200$. The amplitudes are normalized by $A(0)$.

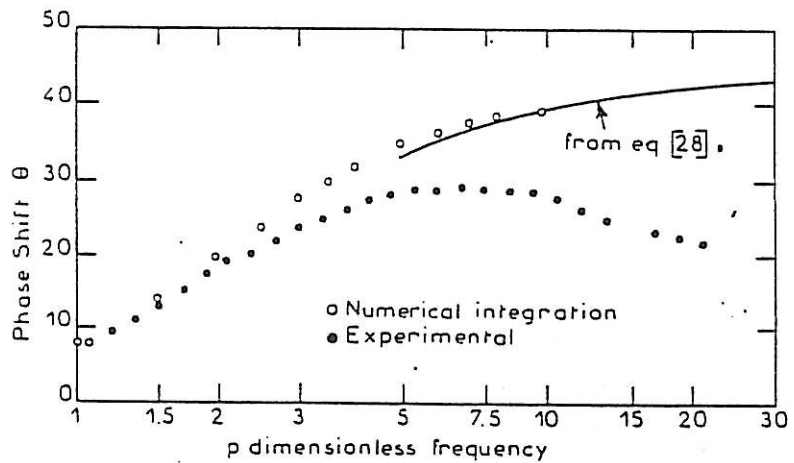


FIG. 7(b). Phase shift of the same quantities as in Fig. (1).

of Z_{HD} could not be disregarded and the data were therefore corrected from its effect so as to analyze the H variations alone. These data are plotted in Fig. 9 vs f^* . In a significant range of frequency there is a very satisfactory fit of the theoretical curve to the experimental data and this last set of measurements definitely yields a good confirmation of the theoretical predictions.

However, in the high-frequency range, the experimental data fall well below the theoretical curve, a fact which had been previously noticed with a rotating disk electrode [20]. Indeed, up to now, we assumed the instantaneous diffusion current I as proportional to the diffusion flux J , i.e. the electron transfer is infinitely fast with respect to the mass transfer process in non-steady-state conditions. In other words, this means that the measured overall transfer function I/Ω contains

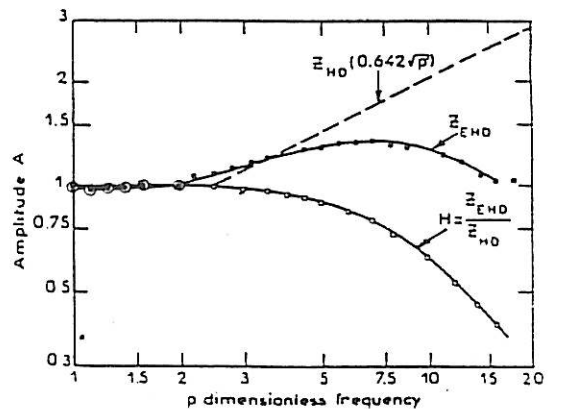


FIG. 8. Determination of the mass transfer attenuation H from the experimental measurement of Z_{EHD} ($= I/\Omega$) and by using the Z_{HD} values.

Frequency response of the mass transfer rate

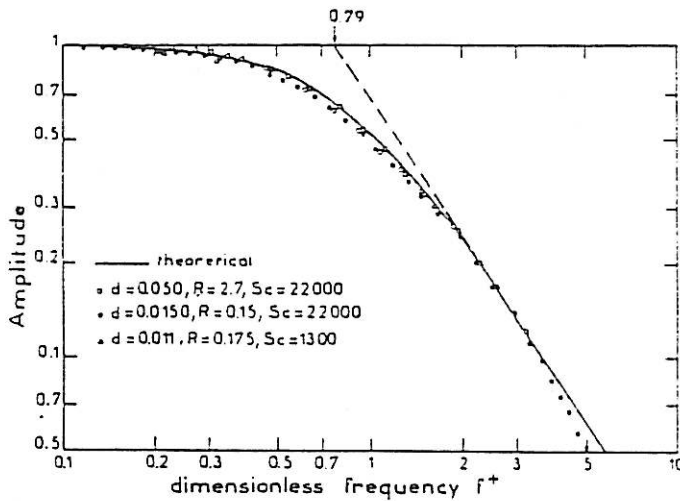


FIG. 9. Variations of the amplitude of the mass transfer attenuation H obtained from the Z_{EHD} measurements in different experimental conditions vs the dimensional frequency f^+ .

another intermediate transfer function I/J which is a pure real number only at zero frequency or at low frequencies: such a behavior had not been considered in the previous work dealing with electrochemical experiments.

The analysis derived for a rotating disk electrode in [20], led to the following equation and can be extended to the microelectrode:

$$\frac{I}{J} = \frac{I}{J} \frac{1}{1+j\omega C(R_T + Z_D)} \frac{Z_D}{Z} \quad (30)$$

C is the double-layer capacitance with a usual value of the order of $50 \mu F cm^{-2}$. R_T is the charge-transfer resistance which decreases as the rotation is increased. Z_D is the diffusion impedance and can be written as

$$\frac{R_D}{\Gamma(4/3)} \left[-\frac{1}{\theta'(0)}(\omega) \right]$$

where R_D , the diffusion resistance, is such that $R_D \gg R_T$. The expression of $[-1/\theta'(0) \cdot (\omega)]$ is given in [32, 33] and in particular:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{\theta'(0)}(\omega) \right] &\rightarrow \Gamma(4/3) \quad \text{when } \omega \rightarrow 0 \\ \left[-\frac{1}{\theta'(0)}(\omega) \right] &\rightarrow 0 \quad \text{when } \omega \rightarrow \infty. \end{aligned}$$

4. CONCLUSIONS

In the present work, it has been shown that electrochemical probes based on a mass transfer measurement are useful tools intended for the analysis of wall velocity gradient instabilities provided that their transfer function in a linear sine-wave modulated flow is known. This function was calculated in the general case of a two-dimensional velocity field near the wall and by considering the complete mass balance equation.

It was demonstrated that the numerical coefficient allowing the formal equivalence of a circular probe with a rectangular one is somewhat smaller than that calculated in steady flow conditions.

Two modulated flows were investigated: the pipe flow and the flow around a rotating disk. The frequency analysis of the experimental transfer function fulfilled very satisfactorily the theoretical predictions especially for the rotating disk flow, the experimental conditions of which could be very well controlled.

However, and at variance with the steady-state problem, the electron transfer process of the electrochemical reaction could not be considered as infinitely fast with respect to the mass transfer process at the highest frequencies investigated. This fact was not mentioned so far in the earlier contributions and some suggestions have been given in this paper in order to predict the observed deviations. A more quantitative treatment involving the electrochemical parameters of the reaction used is in progress.

REFERENCES

1. L. P. Reiss and T. J. Hanratty, An experimental study of the unsteady nature of the viscous sublayer, *A.I.Ch.E.J.* 9, 154 (1963).
2. L. P. Reiss, Investigation of turbulence near a pipe wall using a diffusion controlled electrolytic reaction on a circular electrode. Ph.D. thesis, University of Illinois, Urbana (1962).
3. B. Py et J. Gosse, Sur la réalisation d'une sonde polarographique sensible à la vitesse et à la direction de l'écoulement, *C.r. Acad. Sci. Paris* 269, 401-405 (1969).
4. M. Lebouche et G. Cognet, La polarographie, moyen d'étude du mouvement des liquides, *Chim. Ind.* 97, 2002 (1967).
5. M. Lebouche, Relation entre les fluctuations pariétales du transfert massique et du gradient de vitesse dans le cas d'un nombre de Schmidt grand, *C.r. Acad. Sci. Paris* 271, 438-441 (1970).
6. M. Lebouche et M. Martin, Convection forcée autour du cylindre, sensibilité aux pulsations de l'écoulement externe, *Int. J. Heat Mass Transfer* 18, 1161-1175 (1975).

7. M. Martin, M. Lebouche et J. Gosse, Etude de la phase du transfert pariétal de chaleur ou de masse en écoulement incompressible, IUTAM Symposium, Laval, Québec, Canada (1972).
8. A. Ambari, C. Deslouis and B. Tribollet, Mass transfer and polymer—flow interactions close to a wall in elongational and turbulent flows, Drag Reduction 84, BHRA, Bristol, U.K. (1984).
9. R. D. Patel, J. J. McFeely and K. R. Jolls, Wall mass transfer in laminar pulsatile flow in a tube, *A.I.Ch.E. J.* 21, 259 (1975).
10. C. Deslouis, B. Tribollet and L. Viet, The correlation between momentum and mass transfer for a turbulent or periodic flow in a circular pipe by electrochemical methods, 4th Int. Conference on Physicochemical Hydrodynamics, Ann. N. Y. Acad. Sci. p. 471 (1982).
11. V. E. Nakoryakov, O. N. Kashinsky and B. K. Kozmenko, Electrochemical method for measuring turbulent characteristics of gas-liquid flows, Measuring Techniques in Gas-Liquid Two-Phase Flows, IUTAM Symposium, Nancy, France (1983).
12. G. Fortuna and T. J. Hanratty, Frequency response of the boundary layer on wall transfer probes, *Int. J. Heat Mass Transfer* 14, 1499 (1971).
13. B. Py, Etude tridimensionnelle de la sous-couche visqueuse dans une veine rectangulaire par des mesures de transfert de matière en paroi, *Int. J. Heat Mass Transfer* 16, 129 (1973).
14. T. Mizushima, T. Maruyama, S. Ide and Y. Mizukami, Dynamic behaviour of transfer coefficient in pulsating laminar tube flow, *J. chem. Engng. Jap.* 6, 152 (1973).
15. J. Y. Dumaine, Etude numérique de la réponse en fréquence des sondes électrochimiques, *Lett. Heat Mass Transfer* 8, 293 (1981).
16. T. J. Hanratty and J. A. Campbell, Measurement of wall shear stress. In *Fluid Mechanics Measurements*, edited by R. J. Goldstein Hemisphere, Washington (1983).
17. J. E. Mitchell and T. J. Hanratty, A study of turbulence at wall using an electrochemical wall shear stress meter, *J. Fluid Mech.* 26, 199 (1966).
18. W. J. Albery, A. R. Hillman and S. Bruckenstein, Hydrodynamic modulation at a rotating disc electrode, *J. electroanal. Chem.* 100, 687 (1979).
19. C. Deslouis, C. Gabrielli, Ph. Sainte Rose Fanchine and B. Tribollet, Electrohydrodynamical impedance on a rotating disk electrode. I—Redox system, *J. electrochem. Soc.* 129, 107 (1982).
20. B. Tribollet and J. Newman, The modulated flow at a rotating disk electrode, *J. electrochem. Soc.* 130, 2016 (1983).
21. L. Mollet, P. Dumargue, M. Dagueuet et D. Bodiou, Calcul du flux limite de diffusion sur une microélectrode de section circulaire—équivalence avec une électrode de section rectangulaire. Vérification expérimentale dans le cas du disque tournant en régime laminaire, *Electrochim. Acta* 19, 841 (1974).
22. S. C. Ling, Heat transfer from a small isothermal span wise strip on an insulated boundary, *Trans. Am. Soc. mech. Engrs, Series C, J. Heat Transfer* 85, 230 (1963).
23. J. Newman, *Electrochemical Systems*. Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J. (1973).
24. J. Newman, Numerical solution of coupled, ordinary differential equations, *Ind. Engng Chem.* 7, 514 (1968).
25. G. Cognet, Utilisation de la polarographie pour l'étude de l'écoulement de Couette, *J. Méc.* 10, 69–90 (1971).
26. C. Deslouis and B. Tribollet, Mass transfer for a modulated flow at a rotating disk electrode: asymptotic solutions, *J. electroanal. Chem.* (in press).
27. S. Uchida, The pulsating viscous flow superposed on the steady laminar motion of incompressible fluid in a circular pipe, *Z. angew. Math. Mech.* 7, 403 (1956).
28. M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York.
29. E. M. Sparrow and J. L. Gregg, Flow about unsteadily rotating disk, *J. Aerospace Sci.* 27, 252 (1960).
30. V. P. Sharma, Flow and heat transfer due to small torsional oscillations of a disk about a constant mean, *Acta mech.* 32, 19 (1979).
31. C. Deslouis, C. Gabrielli and B. Tribollet, A new device for EHD impedance measurement in the high frequency range. Applications to corrosion, 166th Meeting of ECS, New Orleans, October 1984 (Abstract no. 261).
32. B. Tribollet and J. Newman, Analytic expression of the Warburg Impedance for a rotating disk electrode, *J. electrochem. Soc.* 130, 822 (1983).
33. C. Deslouis, C. Gabrielli and B. Tribollet, An analytical solution of the nonsteady convective diffusion equation for rotating electrodes, *J. electrochem. Soc.* 130, 2044 (1983).

REPONSE EN FREQUENCE DU TRANSPORT DE MATIERE SUR DES SONDES ELECTROCHIMIQUES EN ECOULEMENT MODULE

Résumé—La fonction de transfert entre le flux de matière sur une microélectrode et le gradient de vitesse à la paroi est déterminée numériquement. Une mesure expérimentale directe de cette fonction de transfert est effectuée d'une part pour l'écoulement modulé dans un tuyau et d'autre part pour l'écoulement modulé au voisinage d'un disque tournant. Dans ce dernier cas, la précision des résultats donne une bonne confirmation de la théorie dans le domaine des fréquences intermédiaires. L'écart observé dans le domaine haute fréquence a été attribué au fait que le transfert d'électrons n'est pas infiniment rapide.

FREQUENZGANG DES STOFFTRANSPORT AUF ELECTROCHEMISCHEN SONDEN FÜR ZEITLICH MODULIERTE STROMUNGEN

Zusammenfassung—Die Übertragungsfunktion zwischen dem Stofffluß auf einer Mikroelectrode und dem Geschwindigkeits-Gefälle bei der Wand wird numerisch berechnet. Die experimentelle Messung dieser Funktion erfolgte durch zwei zeitlich modulierte Strömungen, einerseits durch eine Rohrströmung und andererseits in der Nähe einer rotierenden Scheibe. Die Genauigkeit der Ergebnisse des letzteren Falls bestätigt uns die Gültigkeit der Theorie in Bereich der Zwischenfrequenz. Im Hochfrequenz-Bereich kann man eine Abweichung im Verhältnis zur Theorie feststellen. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, daß der Elektronentransfer nicht unendlich schnell ist.

- II -

INTERACTION ENTRE LES ECOULEMENTS ELONGATIONNELS
ET LA DYNAMIQUE DES MACROMOLECULES

	<u>Page</u>
1. INTRODUCTION	77
2. CHANGEMENT DE CONFORMATION DES MACROMOLECULES EN ECOULEMENT ELONGATIONNEL	78
3. ECOULEMENT A TRAVERS UNE CONTRACTION	82
3.1. Ecoulement à travers une fente	83
3.1.1. Analyse de l'écoulement ($Re < 1$)	83
3.1.2. Ecoulement d'une solution de polymère	87
3.2. Ecoulement à travers un orifice	94
3.2.1. Analyse de l'écoulement ($Re < 1$)	94
3.2.2. Ecoulement d'une solution de polymère	96
4. ECOULEMENT AUTOUR D'UN CYLINDRE	98
5. DISQUE TOURNANT	115
5.1. Transition $P \Leftrightarrow E$ dans le cas d'un disque tournant	115
5.2. Transfert de masse vers une "électrode à disque" en solution de polymère	117
5.3. Origine de l'instabilité	125
5.4. Analyse spectrale	127
6. CONCLUSION	129
BIBLIOGRAPHIE	131
ANNEXE 2	136

1. INTRODUCTION

Le changement de conformation des macromolécules, en solution diluée, de l'état de pelote à l'état étirée en présence d'un gradient élongationnel de vitesse $S_{xx} = \partial v_x / \partial x$, est à l'origine d'un certain nombre de phénomènes physiques, tels la réduction de la turbulence [1,14] et l'augmentation de la viscosité élongationnelle des solutions diluées de polymères lorsque le gradient élongationnel S_{xx} croît (alors que leur viscosité de cisaillement décroît avec le gradient de vitesse de cisaillement $S_{xy} = \partial v_x / \partial y$) [2-4]. Tous ces phénomènes trouvent leur origine dans la grande résistance à l'étirement de ces macromolécules. Dans la suite, nous ne considérerons que les solutions diluées de macromolécules de haut poids moléculaire à chaînes linéaires et flexibles (Polyoxyéthylène : $(CH_2-O-CH_2)_n$: $\bar{M}_w \approx 10^6$). Nous présenterons dans ce chapitre une étude sur l'interaction entre différents écoulements élongationnels et la dynamique de ces macromolécules. Les écoulements étudiés sont : l'écoulement à travers une fente ou un orifice, l'écoulement à l'amont d'un cylindre et l'écoulement engendré par un disque tournant. Toutes ces géométries ont en commun le fait qu'elles réalisent des écoulements élongationnels à gradient de vitesse élongationnels spatialement variables. Cette variation est dans tous les cas du même type que celle rencontrée à l'amont d'un point ou d'une ligne d'arrêt (de stagnation). Par cette étude qui utilise des géométries axiales (orifice et disque) et bidimensionnelles (fente et cylindre), nous essaierons de dégager l'influence de ces géométries sur l'interaction avec la dynamique des macromolécules et les répercussions de cette dynamique sur chacun de ces écoulements. Les méthodes de mesures utilisées sont d'une part celles basées sur la mesure de la différence de pression et de débit, et d'autre part celles électrochimiques (déjà discutées dans le chapitre I). Ces dernières se sont avérées être appropriées et plus sensibles que leurs analogues thermiques.

2. CHANGEMENT DE CONFORMATION DES MACROMOLECULES EN ECOULEMENT ELONGATIONNEL

Nous commencerons par donner une description physique du changement brutal de conformation d'une macromolécule en écoulement élongationnel, puis nous ferons suivre cela par une étude plus détaillée sur les ingrédients qui conduisent à l'équation qui décrit l'allongement de ces macromolécules. Pour cela, rappelons qu'en l'absence d'écoulement la conformation de telles macromolécules en régime dilué, tenant compte des effets de volume exclus (en bon solvant) [5], est décrite par une forme pelote dont le rayon de giration $R_F \simeq N^{3/5} a$, où a est la longueur de persistance appelée aussi "élément statistique de Kuhn" [6]. A cause de la grande flexibilité des macromolécules considérées, a est de l'ordre de la longueur d'un monomère ; N est le nombre de monomères constituant la chaîne. Dans les conditions décrites ci-dessus et qui se rapprochent le plus possible des conditions réelles de nos expériences, la dynamique des macromolécules a été étudiée théoriquement par De Gennes [5,7-8]. De cette étude théorique il ressort qu'en présence d'un écoulement élongationnel à très fort gradient S ces macromolécules peuvent passer abruptement de l'état de pelote (P) à l'état complètement étiré (E). Ceci a lieu dès que le gradient de vitesse élongationnel dépasse une certaine valeur critique $S^* \simeq \tilde{\tau}_z^{-1}$, où $\tilde{\tau}_z \simeq \eta_s N^{1.8} a^3 / k_B T$ est le temps de Zimm en bon solvant [5] et dès que cette macromolécule a séjourné un temps au moins égal à $\tilde{\tau}_z$ en présence de ce gradient. $\tilde{\tau}_z$ est le premier mode d'oscillation de la chaîne polymérique et pourrait physiquement être perçu comme le temps de relaxation de la macromolécule qui a été étirée. η_s est la viscosité du solvant, k_B est la constante de Boltzman et T la température.

La brutalité de la transition puise son origine dans l'effet auto-activé suivant : plus la macromolécule est étirée, plus elle est perméable au solvant, ce qui expose encore d'autant ses monomères intérieurs aux contraintes hydrodynamiques. En bref cette macromolécule peut passer d'une forme pelote caractérisée, dans les conditions d'un bon solvant, par un temps

de relaxation $\tilde{\tau}_Z$ à l'état complètement étiré, caractérisé par un temps de relaxation du type Rouse $\tau_R \approx \eta_S N^2 a^3 / k_B T$ car lorsque la macromolécule est largement étirée, les interactions hydrodynamiques entre monomères et les effets du volume exclus sont complètement négligeables [9].

La courbe de l'élongation de la macromolécule en fonction du gradient de vitesse a la forme d'un S [7], faisant apparaître un $S_{\max} \approx \tilde{\tau}_Z^{-1}$ au-delà duquel la conformation en forme de pelote ne peut subsister, et un $S_{\min} = \tau_R^{-1}$ en deçà duquel la forme pelote est la seule possible. Entre ces deux gradients critiques le passage de la forme pelote à la forme étirée, et vice versa, peut s'effectuer d'une manière très instable et présente de ce fait la possibilité d'hystérésis.

La description physique donnée ci-dessus de la transition $P \leftrightarrow E$ se déduit de l'équation qui décrit l'allongement de la macromolécule lors de sa convection. Cette équation s'obtient en écrivant l'équilibre entre les forces auxquelles est soumise cette macromolécule. Dans ce qui va suivre, nous allons décrire cet équilibre et la nature de ces forces. En effet, lorsqu'une macromolécule (cf. Fig. 2.1) se trouve en présence d'un champ de vitesse élongationnel $v_x = Sx$, on peut étudier la déformation de celle-ci suivant l'axe de l'élongation principale en écrivant l'équilibre des forces auxquelles elle est soumise le long de sa trajectoire. Ces forces sont d'une part de nature élastique : dues aux fluctuations d'origine entropique qui confèrent à la macromolécule sa forme de pelote si bien que toute distorsion de celle-ci est compensée par le désir de retourner à sa forme d'équilibre la plus probable. Ceci est exprimé en terme d'une force de rappel élastique d'origine entropique, F_e , qui dans le cas d'une faible distorsion $r/R_F \ll 1$ (en bon solvant) est linéaire (r est l'élongation de la macromolécule), $F_e \approx k_B T r / R_F^2$. Pour un allongement important $r/R_F > 1$, il a été établi que F_e prend la forme non linéaire suivante [5-8-9] :

$$F_e \approx (k_B T / R_F) (r / R_F)^{3/2} E \quad (2.1)$$

Le facteur E , introduit par Peterlin [10], décrit l'augmentation de la rigidité de la chaîne quand elle devient très allongée :

$$E \approx \left(\frac{1}{3}\right) \left(1 - \frac{r + R_F}{Na}\right)^{-1}$$

pour $r + R_F \sim Na$ (forme très allongée). Cette forte non linéarité évite l'étirement infini de la macromolécule.

Par ailleurs, en présence d'un champ hydrodynamique, cette macromolécule subit une force de friction hydrodynamique F_h de la part du solvant dans son mouvement relatif. Comme celle-ci peut être simplement représentée par le modèle d'haltère élastique [11], F_h prend la forme suivante :

$$F_h \simeq f[S(r + R_F) - \frac{dr}{dt}] \quad (2.2)$$

où f est le coefficient de friction hydrodynamique de la macromolécule :

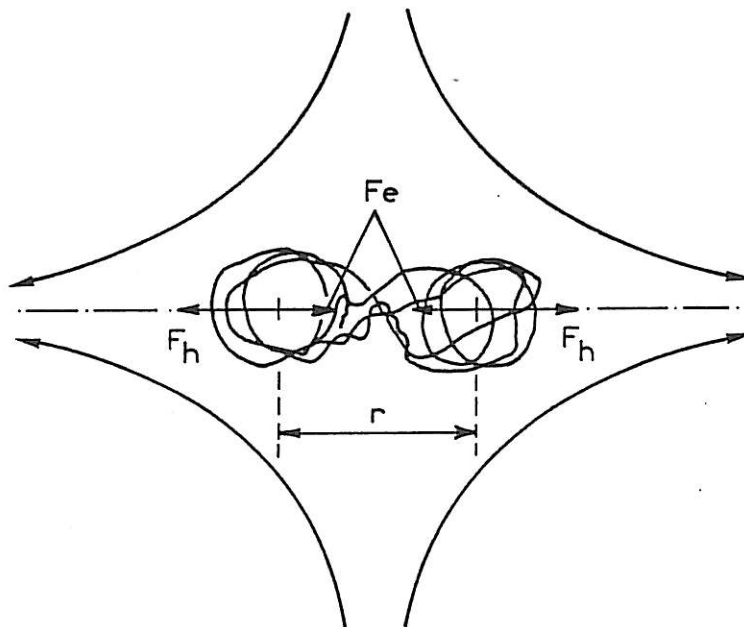


Figure 2.1 : Schéma montrant les forces auxquelles est soumise une macromolécule en présence d'un écoulement élongationnel
 F_e : force élastique (cf. formule 2.1)
 F_h^e : force de friction hydrodynamique.

$f \simeq 6\pi\eta(r + R_F)$; sa dépendance en fonction de l'état d'allongement de la macromolécule a été reconnue initialement par De Gennes [7-5] et par Hinch [12]. A noter que d'autres modèles, tel le modèle du "Cigare" [5-7-12], ont été utilisés mais le résultat final n'est pas affecté [13]. Le modèle du cylindre introduit un faible facteur d'atténuation logarithmique du coefficient de friction $C \simeq 2\pi/\ln(r/\xi)$, où ξ est le diamètre du cylindre [5-7-13]. Enfin, la macromolécule est soumise à une force aléatoire de Langevin qui, aux fortes déformations, est négligeable.

L'équilibre entre ces forces F_e et F_h conduit à l'équation suivante qui décrit l'allongement de la macromolécule lors de sa convection :

$$\frac{d\bar{r}}{d\bar{t}} = S\tilde{\tau}_z(\bar{r} + 1) - \frac{\bar{r}^n}{\bar{r} + 1} E \quad (2.3)$$

Les variables réduites sont $\bar{r} = r/R_F$, $\bar{t} = t/\tilde{\tau}_z$, alors que $n = 1$ et $E = 1$ pour les faibles distorsions, tandis que pour les forts allongements $n = 3/2$ et E prend l'expression déjà donnée ci-dessus. Dans le cas d'un régime permanent, on atteint un régime d'équilibre avec $d\bar{r}/d\bar{t} = 0$, qui reporté dans l'équation précédente conduit à exprimer \bar{r} en fonction de $S\tilde{\tau}_z$. La courbe de l'élongation ainsi obtenue a la forme d'un S déjà discutée ci-dessus.

Ayant discuté la dynamique des macromolécules, nous pouvons revenir à l'une des applications les plus importantes de cette étude et qui est la "réduction de frottement". En effet, nous avons dans le passé [14-36-37] postulé que le mécanisme le plus probable qui conduit à la réduction de la turbulence par la présence d'une très faible quantité de macromolécules (P.E.O $\bar{M}_w \simeq 10^6$ à $c \simeq 20$ ppm) est l'action de ces dernières (de l'ensemble de plusieurs macromolécules) sur l'étirement des tourbillons (Vortex stretching). Or c'est ce dernier processus qui conduit à une subdivision des gros tourbillons en d'autres de plus en plus petits jusqu'à ce que leur taille soit suffisamment faible pour s'annihiler par frottement visqueux. Ainsi, comme ces macromolécules résistent à l'étirement, leur action serait celle de ralentir cette subdivision ou de lui imposer une coupure. Se rappeler que c'est cette subdivision qui conduit inévitablement à la dissipation d'une partie de l'énergie cinétique de l'écoulement sous forme de chaleur, qui en régime turbulent s'ajoute à celle due aux contraintes visqueuses liées à

l'écoulement moyen. Elucider le phénomène de réduction de la turbulence passe donc nécessairement, dans une première étape, par l'étude de l'action de ces macromolécules sur un écoulement élongationnel ou plutôt vue d'une façon symétrique (point de vue d'un physicochimiste) ; cela revient à étudier la dynamique de ces macromolécules en présence d'un écoulement élongationnel. Pour répondre à cette question, nous présenterons dans la suite un ensemble de résultats expérimentaux obtenus à l'aide de différentes géométries d'écoulements élongationnels afin de dégager le comportement propre à ces macromolécules.

3. ÉCOULEMENT A TRAVERS UNE CONTRACTION

En écoulement turbulent une macromolécule pourrait être soumise à un écoulement élongationnel uniaxial (au coeur d'un vortex lors de son étirement) comme à un écoulement élongationnel bidimensionnel (entre deux vortex parallèles [15]). Ceci nous conduit à étudier le cas (1) d'une élongation simple uniaxiale définie par un gradient de vitesse :

$$\nabla \vec{v} = \begin{vmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{S}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{S}{2} \end{vmatrix} \quad (3.1)$$

ainsi que le cas (2) d'une élongation simple bidimensionnelle définie par :

$$\nabla \vec{v} = \begin{vmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & -S & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (3.2)$$

Ces deux élongations simples sont très difficiles à réaliser expérimentalement ; néanmoins certains écoulements réels peuvent en constituer une très bonne approximation au moins dans une zone suffisamment étendue de l'écoulement. Ainsi, aux autres systèmes (Siphon [2-3], Cylindres de Taylor

[16-17], Cellule en croix [18-19], etc.), nous avons préféré utiliser l'écoulement à travers un orifice en mince paroi correspondant au cas (1), et celui à travers une fente en mince paroi pour réaliser le cas (2). Cette préférence se justifie par le fait que ce qui nous intéresse dans ce travail est l'étude de la dissipation viscoélastique qui accompagne le changement de conformation ($P \leftrightarrow E$), et qu'une mesure de la perte de charge ΔP lors de l'écoulement ($Re \sim 1$) de ces solutions au travers de ces contractions en fonction du débit constitue un moyen expérimental très simple pour mesurer cette dissipation.

3.1. Écoulement à travers une fente

L'écoulement d'une solution diluée de polymère à travers une fente rectangulaire en mince paroi a déjà fait l'objet d'une étude antérieure [22-23] que nous rappellerons brièvement tout en lui apportant un complément de résultats obtenus récemment à de très faibles nombres de Reynolds ($Re \sim 1$) [4]. Nous ne connaissons aucune étude similaire concernant cette géométrie, effectuée par d'autres chercheurs. Nous présenterons donc une analyse détaillée de cet écoulement suivie de quelques résultats expérimentaux concernant les solutions diluées de polymères.

3.1.1. Analyse de l'écoulement ($Re < 1$)

Une approche théorique de l'écoulement rampant d'un fluide Newtonien de viscosité η , au travers d'une fente en mince paroi d'ouverture $2b$ et de longueur infinie, a été conduite par Morse et Feshbach [20] en résolvant l'équation de Stokes par l'utilisation des coordonnées elliptiques (μ, θ) . $x = b \operatorname{sh} \mu \sin \theta$, $y = b \operatorname{ch} \mu \cos \theta$ (voir Fig. 3.1). L'hypothèse adoptée est que les lignes de courants sont confondues avec les lignes de coordonnées $\theta = \text{cte}$. La fonction de courant ainsi obtenue est $\psi = \frac{Q}{\pi} \left(\theta - \frac{1}{2} \sin 2\theta \right)$. Or comme aucune vérification de la validité de l'hypothèse précédente n'a été faite, nous avons repris l'étude théorique précédente par l'utilisation des transformées de Fourier en coordonnées cartésiennes (x, y) [21]. Ainsi, en supposant que le champ de vitesse à l'entrée de la fente peut être décrit

par $u_x(o,y) = U(b^2 - y^2)^{n-1/2}$ pour $|y| < b$, et $u_x(o,y) = 0$ pour $|y| > b$, nous avons pu montrer qu'il existe une classe de solutions au problème précédent, qui vérifient les conditions aux limites prouvant alors que la bonne solution doit être celle qui conduit au minimum de dissipation d'énergie dans le volume total d'écoulement ; et c'est précisément ce qui n'a pas été vérifié auparavant par Morse et al [20]. A noter que la solution obtenue par ce dernier correspond à $n = 1$, c'est-à-dire à :

$$u_x(o,y) = \frac{4}{\pi} \bar{U} \left[1 - \left(\frac{y}{b}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

où $\bar{U} = Q/2b$ est la vitesse débitante par unité de longueur. Dans ces conditions, on obtient un champ de vitesse :

$$u_x(\mu,\theta) = \frac{2Q}{\pi b} \frac{\sin \theta}{\operatorname{ch} \mu} \quad (3.4)$$

$$u_y(\mu,\theta) = \frac{2Q}{\pi b} \frac{\sin^2 \theta}{\operatorname{sh} \mu \cos \theta} \quad (3.5)$$

que l'on peut retrouver à partir des relations suivantes obtenues par l'utilisation des transformées de Fourier [21] :

$$u_x(x,y) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} D(\lambda) (1 + \lambda x) e^{-\lambda x} \cos \lambda y \, d\lambda \quad (3.6)$$

$$u_y(x,y) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \lambda D(\lambda) x e^{-\lambda x} \sin \lambda y \, d\lambda \quad (3.7)$$

avec :

$$D(\lambda) = \int_0^b u_x(o,y) \cos \lambda y \, dy \quad (3.8)$$

où $u_x(o,y)$ est donnée par la formule (3.3).

A partir de ce champ de vitesse on peut calculer la différence de pression ΔP entre l'amont et l'aval de la fente qui correspond à un débit volumique Q donné, c'est-à-dire la perte de charge due à la dissipation purement visqueuse engendrée par la présence de la contraction [21] :

$$\Delta P = \frac{8}{\pi} \frac{\eta}{b} \int_0^{\infty} D(\lambda) \sin \lambda b \, d\lambda \quad (3.9)$$

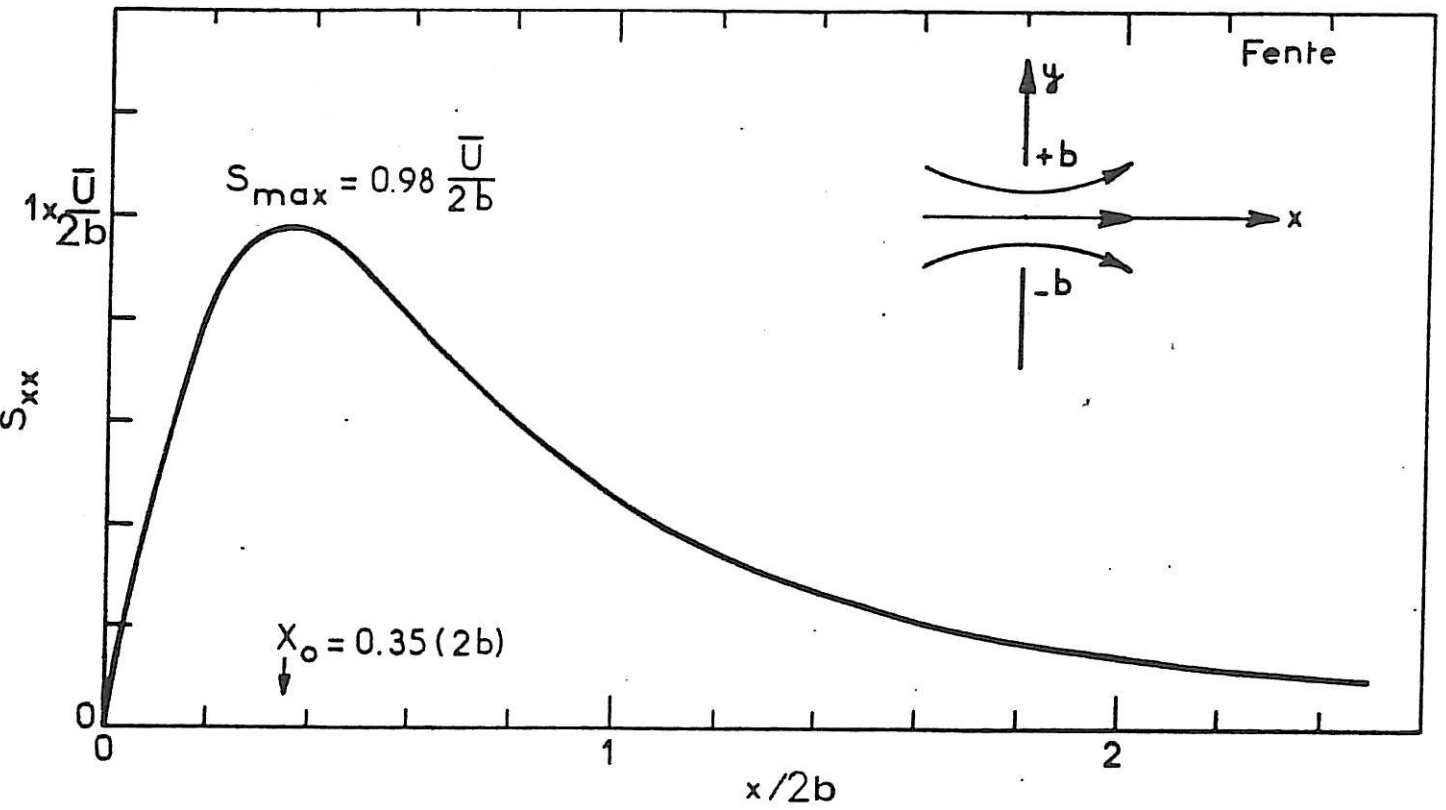


Figure 3.1 : Variation spatiale du gradient de vitesse élongationnel S_{xx} à l'amont (ou à l'aval) d'une fente en mince paroi, d'ouverture $2b$, en fonction de la distance réduite $x/2b$ de celle-ci ; \bar{U} est la vitesse débitante.

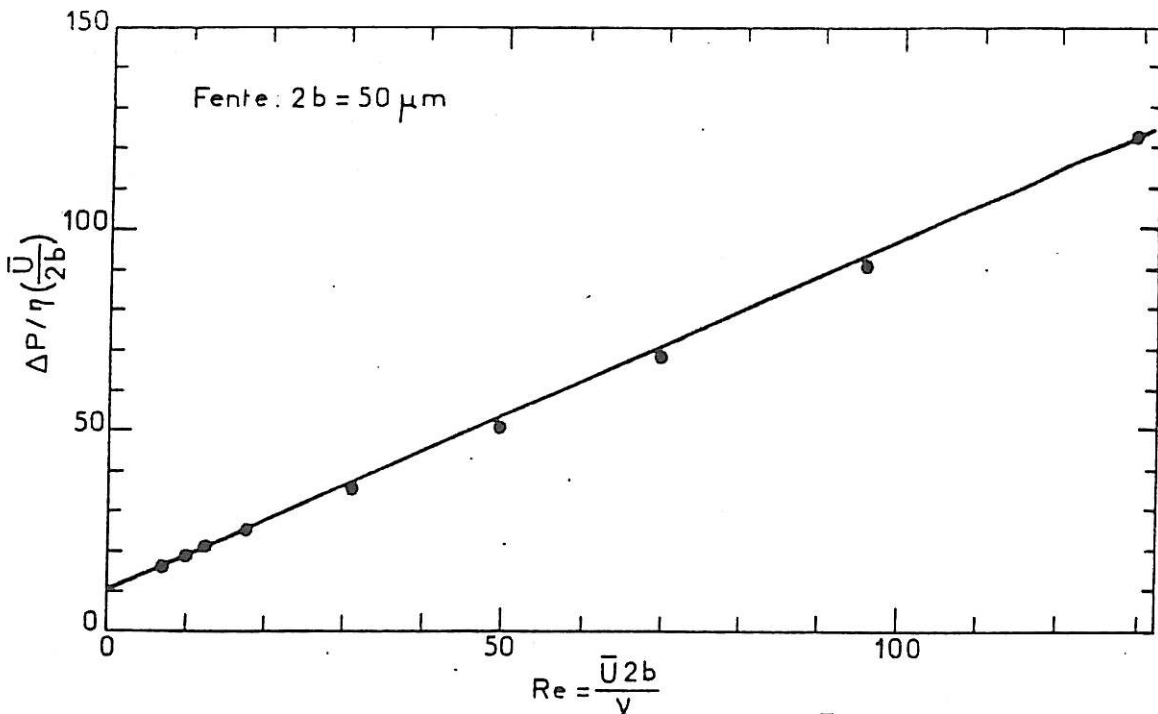


Figure 3.2 : La différence de pression réduite $\Delta P / \eta (\frac{\bar{U}}{2b})$, entre l'amont et l'aval, d'une fente d'ouverture $2b = 50 \mu m$, en fonction du nombre de Reynolds Re .

A partir du profil (3.3) on arrive à :

$$\Delta P = \frac{32}{\pi} \eta \frac{\bar{U}}{2b} \quad (3.10)$$

qui est identique à celle obtenue par [20].

Nous avons pu vérifier (pour la première fois à notre connaissance) la validité de cette relation d'une façon expérimentale par la réalisation d'une fente en mince paroi à l'aide de deux demi-lames de rasoir [22]. Comme il est très difficile d'éliminer complètement la contribution de l'inertie $(\vec{v} \cdot \vec{v})$ à la relation (3.10), nous avons utilisé le fait qu'elle est additive :

$$\frac{\Delta P}{\eta \frac{\bar{U}}{2b}} = \alpha + \beta Re \quad (3.11)$$

La Figure 3.2 montre d'une part la validité de la relation (3.11) et par extrapolation à $Re = 0$ nous obtenons une ordonnée à l'origine $\alpha \simeq 10,5$ (moindres carrés), valeur très proche de celle obtenue théoriquement, $\alpha_{th} = 32/\pi = 10,19$. Cela confirme donc aussi la validité de l'hypothèse de Morse et al [20]. La solution ainsi retenue, nous permet de calculer le gradient de vitesse élongationnel que doit subir une macromolécule au voisinage immédiat du plan de symétrie de l'écoulement, à l'amont comme à l'aval de la fente pour un régime non inertiel ($x_+ = x/b$) :

$$S_{xx} = \frac{8}{\pi} \frac{\bar{U}}{2b} x_+ [1 + x_+^2]^{-3/2} \quad (3.12)$$

Ce gradient passe par une valeur maximum :

$$S_{max} = \frac{16 \sqrt{3}}{9 \pi} \frac{\bar{U}}{2b} \quad (3.13)$$

à la distance $x_0 = (\sqrt{2}/4) (\bar{U}/2b)$ légèrement à l'amont ou à l'aval de l'entrée de la fente (Cf. Fig. 3.1).

3.1.2. Écoulement d'une solution de polymère

Dans le cadre de notre thèse de Docteur Ingénieur [22], nous avons étudié l'écoulement d'une solution aqueuse de polyoxyéthylène (P.E.O) $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$ à travers une fente rectangulaire de $50 \mu\text{m}$ d'ouverture, pouvant réaliser des gradients élongationnels, $S \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$, à des nombres de Reynolds $\text{Re} = \bar{U} 2b/\nu_0 < 80$, voir aussi Annexe 2 [23]. Sur la figure 3.3, nous avons reporté un résultat type de la différence de pression ΔP due à la dissipation totale engendrée par l'écoulement de telles solutions diluées, en fonction du gradient de vitesse $S = (\bar{U}/2b) \simeq S_{\text{max}}$. Sur une autre échelle nous avons reporté le nombre de Reynolds lié au solvant pour montrer quelle est la contribution de l'inertie qui aurait lieu avec le solvant seul. La figure 3.3 correspond à différentes concentrations ($c = 150 \text{ ppm}$, 200 ppm , 400 ppm et 600 ppm) du polyox coagulant, de masse moléculaire $\bar{M}_W \simeq 5.10^6$. Des résultats identiques ont été obtenus avec du polyox WSR 301 ($\bar{M}_W \simeq 4.10^6$) et du polyox WSR 205 ($\bar{M}_W \simeq 6.10^5$). \bar{M}_W est la masse moléculaire moyenne en poids car ces échantillons sont polydispersés. Par ailleurs, comme ces expériences ont été effectuées en régime légèrement inertiel, on peut rappeler que le bilan d'énergie dissipée dans ces conditions par unité de volume et par unité de temps a pour expression :

$$S \Delta P = \alpha \eta_0 S^2 + \rho \beta S^3 + \frac{C}{M} \langle \sigma \rangle \quad (3.14)$$

où $\eta_0 S^2$ est la dissipation purement visqueuse du solvant de viscosité η_0 , ρ est la densité, M la masse moléculaire. Le terme en S^3 représente la dissipation due à l'inertie. $\frac{C}{M} \langle \sigma \rangle$ est la dissipation viscoélastique des $\frac{C}{M}$ macromolécules par unité de volume, c'est-à-dire la puissance dissipée par le solvant sur les macromolécules lors de leur déformation (cf. formule (2.1) :

$$\langle \sigma \rangle = F_h v = f(v - \frac{dr}{dt})^2 + F_e \frac{dr}{dt} \quad (3.15)$$

dont le premier terme représente la dissipation purement visqueuse, alors que le second terme représente l'énergie élastique emmagasinée par la macromolécule lors de sa déformation, d'où la dénomination viscoélastique. Cette énergie élastique est naturellement restituée à l'aval loin de la contraction, c'est-à-dire là où $S \rightarrow 0$.

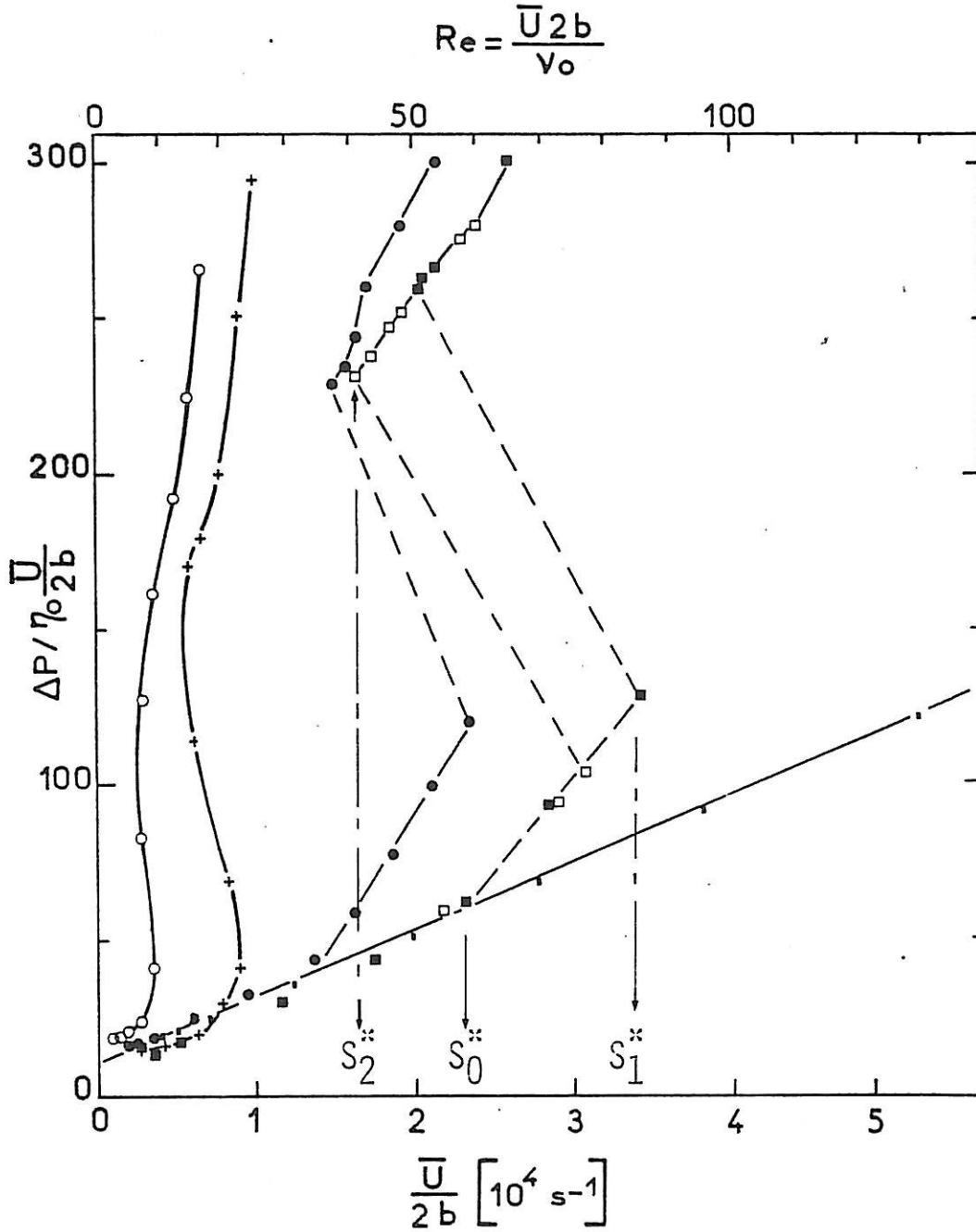


Figure 3.3 : La différence de pression réduite $\Delta P/\eta_0 (\frac{\bar{U}}{2b})$ entre l'amont et l'aval d'une fente de 50 μm , en fonction du gradient de vitesse élongationnel $S = \bar{U}/2b$, dans le cas du solvant (eau) : ■ , et dans le cas de solutions de polyox coagulant ($\bar{M}_w \sim 5 \cdot 10^6$) pour : C = 150 ppm (■ pour $\Delta P/\$, □ pour $\Delta P\backslash$), C = 200 ppm (●), C = 400 ppm (+) et C = 600 ppm (○). $S^* = (\bar{U}/2b)^*$ sont les différents gradients critiques décrits dans (3.1.2). η_0 est la viscosité du solvant.

De l'expression (3.14) on obtient :

$$\frac{\Delta P}{\eta_0 S} = \alpha + \frac{\beta}{\nu_0} S + \frac{C}{M} \frac{\langle \sigma \rangle}{\eta_0 S^2} \quad (3.16)$$

qui est l'expression à prendre en compte pour bien dégager la contribution de $\langle \sigma \rangle$ dans la figure 3.3. En effet, aux très faibles distorsions des macromolécules :

$$\frac{C}{M} \langle \sigma \rangle \sim \left(\frac{C}{M} R_F^3 \right) (\eta_0 S^2) = C[\eta] (\eta_0 S^2) \quad (3.17)$$

qui constitue la correction d'Einstein [24] sur la viscosité ($[\eta]$ est la viscosité intrinsèque [6]). Pour les concentrations utilisées (régime dilué $C[\eta] \ll 1$) cette correction est négligeable, ce qui est en accord avec le comportement newtonien au début de chaque courbe. Au-delà de ce régime, on assiste à une contribution très importante de $\langle \sigma \rangle$ qui nous rappelle la courbe en "S" de l'élongation de la macromolécule avec l'existence d'une hystérésis (cf. Fig. 3.3, $C = 150$ ppm) due à la méthode expérimentale utilisée et qui consiste à imposer la différence de pression entre l'amont et l'aval de la fente et non le débit (c'est-à-dire le gradient S). A noter que si ce dernier était contrôlé on aurait eu des transitions suivant l'axe $S^* = cte$. Cette hystérésis présentée dans le cas de $c = 150$ ppm, peut être obtenue pour les autres concentrations en travaillant à ΔP croissant puis décroissant. Plusieurs gradients critiques apparaissent sur cette figure 3.3 : un premier gradient critique à partir duquel on dévie du comportement newtonien S_0^* , un deuxième S_1^* à partir duquel on assiste à une transition brutale qui nous rappelle la transition brutale $P \Leftrightarrow E$ discutée antérieurement ; enfin un troisième gradient S_2^* atteint après la transition (ou obtenu avec ΔP décroissant). L'inverse de ces deux derniers gradients, S_1^{*-1} et S_2^{*-1} , est à rapprocher respectivement des temps de Zimm ($\tilde{\tau}_Z$) et de Rouse (τ_R). $S_1^{*-1} \sim 10^{-4}$ s dans le cas de $C = 150$ ppm. S_1^{*-1} tend à croître avec la concentration. Cette croissance peut être attribuée au léger effet des enchevêtrements car on se trouve pratiquement en fin du régime dilué et au début du régime semi-dilué qui a pour effet de faire intervenir le temps de reptation :

$$\tau_r \approx \tilde{\tau}_Z \left(\frac{C}{C^*} \right)^{1.5}$$

[5]. La valeur $S_1^{*-1} \sim 10^{-4}$ s est bien différente du temps de Zimm en bon

solvant : $\tilde{\tau}_z \sim 10^{-2}$ s pour du P.E.O coagulant, $N \sim 10^5$, $a \sim 5 \text{ \AA}$,
 $\eta_s \sim 10^{-2}$ P ; cependant ce temps caractéristique semble plutôt être proche du
temps de Zimm en solvant θ : $\tau_z = N^{-0.3} \tilde{\tau}_z \sim 10^{-4}$ s [5] . Malgré cela, il ne
faut pas penser que le polyox dans l'eau pure à 25°C se comporte comme en
solvant θ car des mesures, dans ces conditions, de la viscosité intrinsèque
effectuées par Shin [25], ont conduit à :

$$[\eta] = 1,03 \cdot 10^{-2} \bar{M}_w^n \quad (3.18)$$

($[\eta]$ et exprimée en ml/g) avec un exposant $n = 0,78$ plus proche de la
valeur théorique $n_{th} = 0,8$ prévue dans le cas d'un bon solvant [5], que
de celle dans le cas d'un solvant θ ($\alpha_\theta = 0,5$) [5]. De là on pourrait
conclure que si le gradient critique S_\dagger^* mesuré est plus élevé que celui qui
correspond au temps de Zimm en bon solvant, cela pourrait être attribué au
temps de séjour moyen pendant lequel une macromolécule voit le gradient
élongationnel efficace à son étirement. Comme le gradient élongationnel
présent à l'amont de la fente est un gradient variable, son efficacité de-
vrait tenir compte du type de variation de ce gradient élongationnel. Cet
aspect sera discuté après la présentation des résultats obtenus avec les
autres géométries d'écoulement : l'orifice, le cylindre et le disque ("élec-
trode à disque" et microélectrode).

Un autre aspect de cette étude est que nos résultats ont été
jusqu'à présent obtenus en présence d'une faible contribution de l'inertie
($Re > 1$), comme tous ceux obtenus par d'autres chercheurs avec des systèmes
différents [26-30]. Cette présence de l'inertie aurait pour effet de brouiller
l'interprétation moléculaire que nous avons soutenue. D'où les visualisations
que nous avons effectuées à l'amont de la fente (voir Annexe 2) et qui mon-
trent l'absence d'écoulements secondaires tels que ceux observés en solutions
très concentrées à des $Re \gg 1$. Pour discriminer entre l'effet purement
moléculaire et le rôle éventuel de l'inertie dans les résultats obtenus,
nous avons mené récemment des essais avec le même système (Fente), mais à
de très faibles nombres de Reynolds, $Re \ll 1$, pour rester en régime non iner-
tiel. Ces expériences ont été rendues possible par l'utilisation d'un solvant
très visqueux, constitué d'un mélange de glycérol et d'eau. Des expériences
similaires ($Re \ll 1$) n'ont pas été effectuées avec l'orifice à cause des
débits très faibles à mesurer dans ces conditions. Noter aussi que la fente

présente un avantage sur l'orifice car, pour la même échelle de longueur caractéristique de l'écoulement, la fente dispose d'une possibilité "d'amplification" du débit par le biais de sa longueur l (facteur "d'amplification" $\sim (l/2b) \sim 600$).

Sur la figure 3.4, nous avons donné des résultats obtenus avec une fente d'ouverture $2b = 50 \mu\text{m}$ et de longueur $l = 30 \text{ mm}$, en utilisant un montage identique à celui décrit dans [23] (voir Annexe 2). Comme le nombre de Reynolds maximum atteint est très faible, nous avons reporté nos résultats en $\Delta P / \alpha \eta_0 \frac{\bar{U}}{2b}$ qui est égal à 1 dans le cas du solvant seul vu la relation (3.10). α est la constante géométrique de la fente qui dépend du rapport de l'épaisseur e de la paroi de la fente sur son ouverture $2b$ et qui, dans le cas d'une fente en mince paroi $\alpha = 32/\pi$ (cf. relation 2.12), η_0 et η_s sont respectivement la viscosité du solvant et de la solution. Ce paramètre $\Delta P / \alpha \eta_0 \frac{\bar{U}}{2b}$, porté en fonction du gradient élongationnel $S = \bar{U}/2b$, donne l'évolution de la viscosité élongationnelle des solutions étudiées ($C = 86 \text{ ppm}$, 100 ppm et 300 ppm de polyox coagulant $\bar{M}_w \approx 5.10^6$). L'évolution observée est qualitativement identique à celle obtenue précédemment à des nombres de $Re \gg 1$. A titre de comparaison, la solution de 100 ppm conduit à un gradient critique $S_1^{*(G)} \approx 2.10^3 \text{ s}^{-1}$. Compte tenu de la viscosité de son solvant (constitué de 60% de glycérol et 40% d'eau, ayant une viscosité de cisaillement $\eta_0^{(G)} = 12 \text{ CP}$), ce gradient est en bon accord avec celui mesuré dans le cas d'une solution aqueuse ($\eta_0^{(E)} = 1 \text{ CP}$) de 150 ppm de polyox coagulant, obtenu précédemment (cf. Fig. 3.3) $S_1^{*(E)} \sim 3.10^4 \text{ s}^{-1}$. En effet, comme le temps de Zimm est proportionnel à la viscosité du solvant ($\tilde{\tau}_z \propto \eta_0$) et comme $S_1^* \sim \tilde{\tau}_z^{-1}$, on comprend que lorsque la viscosité du solvant est multipliée par un facteur $k = (\eta_0^{(G)} / \eta_0^{(E)}) \sim 12$, le gradient critique nécessaire à l'étirement de la macromolécule S_1^* sera divisé d'autant $(S_1^{*(E)} / S_1^{*(G)}) \sim 15$. L'aspect moléculaire de la transition observée se trouve encore renforcé d'autant plus que le rôle de l'inertie vient d'être définitivement écarté.

Par ailleurs, nous avons pu observer des fluctuations de pressions (figure 3.5) à chaque fois que la dissipation accuse une grande augmentation en présence de polymère. Sur cette figure sont représentés les enregistrements temporels de la différence de pression pour le solvant seul (a) et en

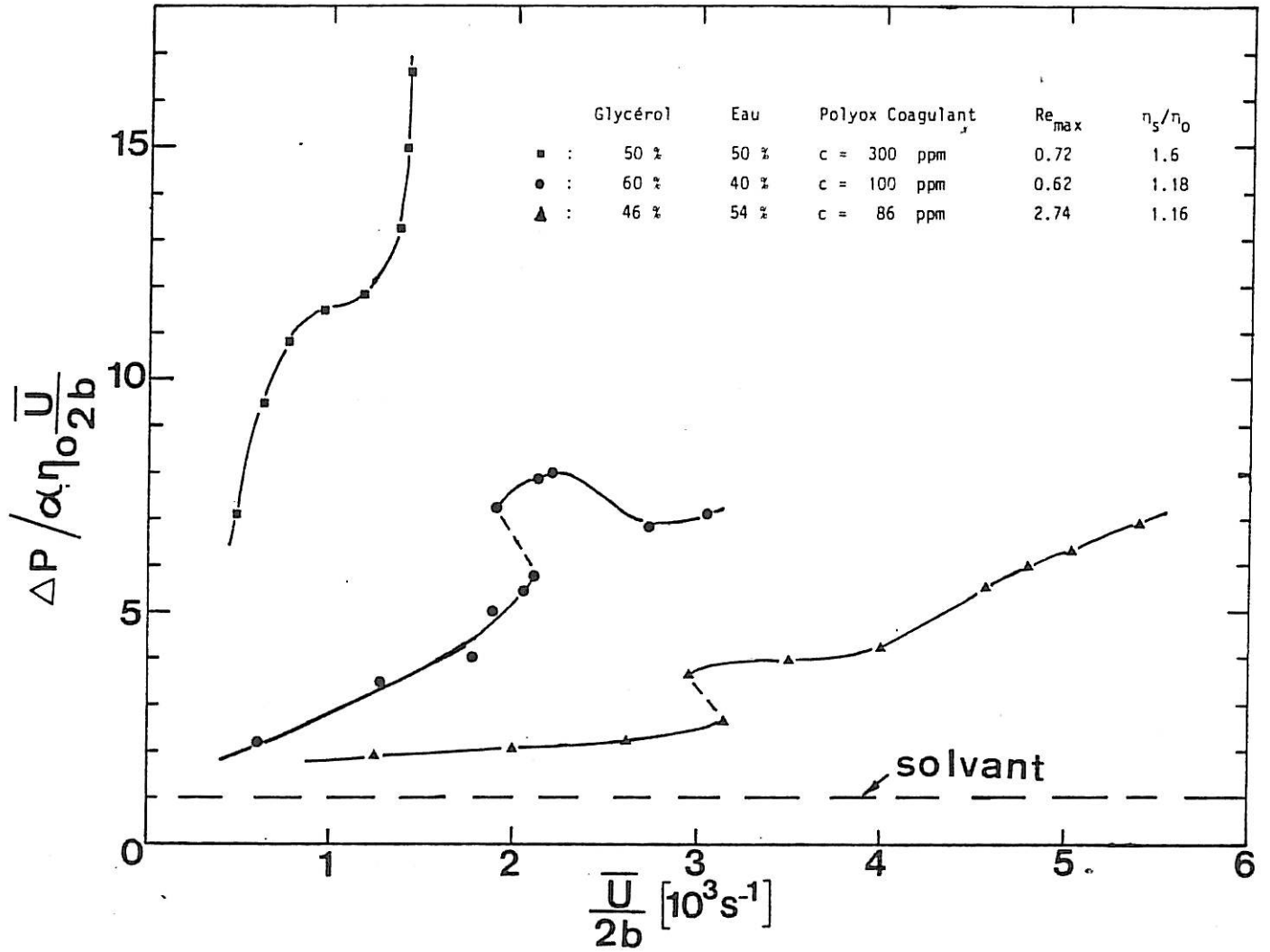


Figure 3.4 : La différence de pression réduite $\frac{\Delta P}{\alpha \eta_0 \bar{U}} \frac{\bar{U}}{2b}$ entre l'amont et l'aval d'une fente de 50 μm en fonction du gradient élongationnel $S = \bar{U}/2b$ dans le cas du solvant (---) et dans le cas de solutions de polyox coagulant. α est la constante géométrique de la fente (Cf. 3.11).

Glycerol 50% Eau 50%
Pour $\frac{\bar{U}}{2b} \sim 700 \text{ s}^{-1}$

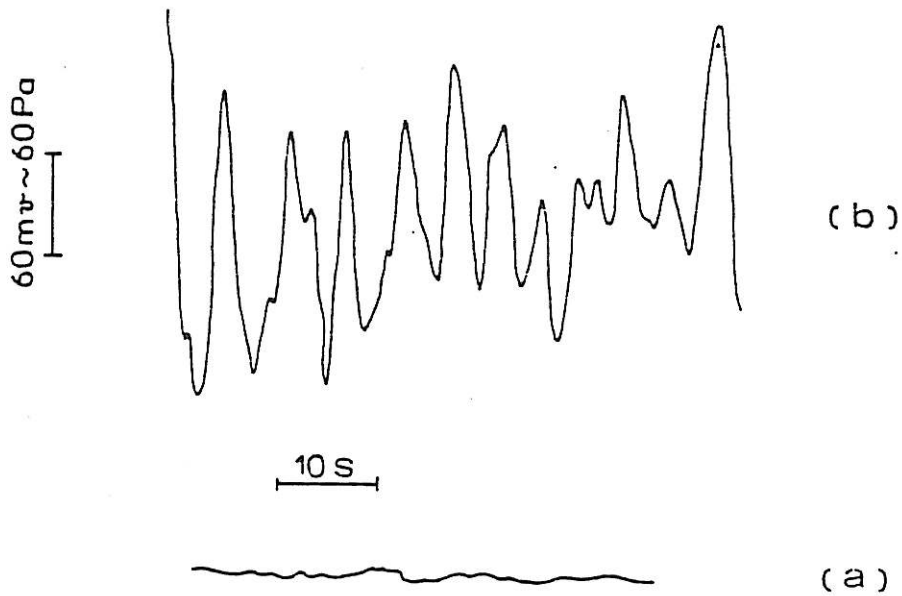


Figure 3.5 : Enregistrement temporel des fluctuations de la différence de pression ΔP entre l'amont et l'aval d'une fente d'ouverture $2b = 50 \mu\text{m}$. Effectués au même $\Delta P \sim 10^3 \text{ Pa}$ dans le cas d'une solution de polyox coagulant à $C = 300 \text{ ppm}$ (b) et dans le cas du solvant (a).

présence de polymère (b). Les deux enregistrements ont été effectués dans des conditions identiques de pression à $\Delta P = 10^3$ Pa. L'origine de cette instabilité sera discutée après la présentation des résultats obtenus avec l'écoulement autour d'un cylindre et du disque tournant.

3.2. Écoulement à travers un orifice

L'écoulement d'une solution diluée de polymère à travers un orifice en mince paroi a été, contrairement à la fente, étudié par de nombreux autres chercheurs [26-29], ce qui nous conduit à ne présenter qu'un résultat type de ceux que nous avons obtenus avec cette géométrie. Nous avons effectué ces expériences dans le but de nous placer dans les mêmes conditions expérimentales et notamment par l'utilisation du même produit, afin de tirer une conclusion sur l'influence de la géométrie utilisée.

3.2.1. Analyse de l'écoulement ($Re < 1$)

Une approche théorique de ce problème pourrait être obtenue d'une façon analogue à celle menée dans le chapitre 3.1.1 par l'utilisation des transformées de Hankel à la place des transformées de Fourier [21] ; cependant, comme la solution de ce problème est bien établie contrairement au cas de la fente, nous nous contentons de rappeler les résultats obtenus.

Le problème de l'écoulement rampant au travers d'un orifice circulaire de diamètre $D = 2a$ (voir figure 3.6) a été abordé initialement par Sampson [31] en considérant ce problème comme cas particulier de l'écoulement à travers un conduit de la forme d'un hyperboloïd à une seule nappe. Il emploie les coordonnées sphéroïdales (ξ, η, ϕ) [32] :

$$r = a \operatorname{ch} \xi \sin \eta \quad (3.19)$$

$$x = a \operatorname{sh} \xi \cos \eta$$

et obtient la fonction de courant suivante :

$$\psi = - \frac{Q}{2\pi} (1 - \cos^3 \eta) \quad (3.20)$$

de laquelle on peut obtenir le champ de vitesse :

$$u_x(\xi, \eta) = \frac{3}{2} \frac{Q}{\pi a^2} \frac{\cos \eta}{\operatorname{ch}^2 \xi} \quad (3.21)$$

$$u_r(\xi, \eta) = \frac{3}{2} \frac{Q}{\pi a^2} \frac{\cos^3 \eta}{\operatorname{sh} 2 \xi \sin \eta} \quad (3.22)$$

qui conduisent à ($x = 0 \Leftrightarrow \xi = 0$) :

$$u_x(x=0) = \frac{3}{2} \bar{U} \left[1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.23)$$

qui est à rapprocher du profil (3.3). A partir de ce profil nous pouvons retrouver, comme dans le cas de la fente, la relation qui lie la différence de pression entre l'amont et l'aval de l'orifice qui correspond au débit volumique $Q = \pi a^2 \bar{U}$:

$$\Delta P = 6\pi \eta \frac{\bar{U}}{2a} \quad (3.24)$$

Cette relation a été obtenue par Sampson puis retrouvée par Roscoe [33] en utilisant une méthode basée sur l'analogie électrostatique. Nickell et al [34] ont aussi retrouvé numériquement la valeur du coefficient (6π) de cette relation. Weissberg [35] enfin a obtenu le même résultat par l'utilisation d'une méthode variationnelle et du même coup justifie l'hypothèse de Sampson. La solution ainsi retenue nous permet de calculer le gradient de vitesse élongationnel que doit subir une macromolécule au voisinage immédiat de l'axe de symétrie de l'écoulement à l'amont comme à l'aval de l'orifice pour un régime non inertiel ($x_+ = x/a$) :

$$S_{xx} = 6 \frac{\bar{U}}{D} x_+ \left[1 + x_+^2 \right]^{-2} \quad (3.25)$$

qui est à rapprocher de la relation (3.12).

Ce gradient passe par une valeur maximum :

$$S_{\max} = \frac{9\sqrt{3}}{8} \frac{\bar{U}}{D} \quad (3.26)$$

à la distance $x_0 = (\sqrt{3}/6)D$ au voisinage de l'entrée de l'orifice (cf. Fig. 3.6).

3.2.2. Écoulement d'une solution de polymère

Sur la figure 3.7, nous avons reporté la perte de charge addimensionnée $\Delta P/\eta_0 \frac{\bar{U}}{D}$ en fonction du gradient élongationnel \bar{U}/D qui d'après la relation (3.26) est environ la moitié du gradient maximum atteint au voisinage de l'orifice. Nous avons préféré le paramètre \bar{U}/D à S_{\max} car la présence de la contribution inertielle pourrait affecter la valeur de ce maximum. Cette contribution de l'inertie dans le cas du solvant (Fig. 3.7) conduit à un comportement du même type que celui prévu par la relation (2.13) et que l'on peut retrouver par le même raisonnement que celui appliqué au cas de la fente.

Nous avons reporté sur la figure 3.7 uniquement les résultats relatifs à deux solutions de polyox coagulant, de concentrations respectives $C = 150$ ppm et $C = 200$ ppm, sachant que des résultats semblables ont été obtenus avec des solutions diluées et semi-diluées de polyox (P.E.O) de différentes masses moléculaires et pour différentes concentrations. Le comportement global observé est identique à celui déjà obtenu dans le cas de la fente. Le gradient critique correspondant à ces deux solutions, $S_1^* \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$, est dix fois plus faible que celui nécessaire dans le cas de la fente dans les mêmes conditions. Cela trouve nécessairement son origine dans l'efficacité de l'écoulement axisymétrique (orifice) sur l'écoulement bidimensionnel (Fente) car loin de l'entrée de ces contractions le gradient élongationnel dans le cas de l'orifice varie comme x_+^{-3} , alors que dans le cas de la fente celui-ci varie comme x_+^{-2} , ce qui correspond à une évolution moins rapide, donc moins efficace. Cependant, il faut noter que dans les deux cas le gradient élongationnel décroît (puis croît) linéairement en fonction de la distance à l'entrée dans son voisinage immédiat.

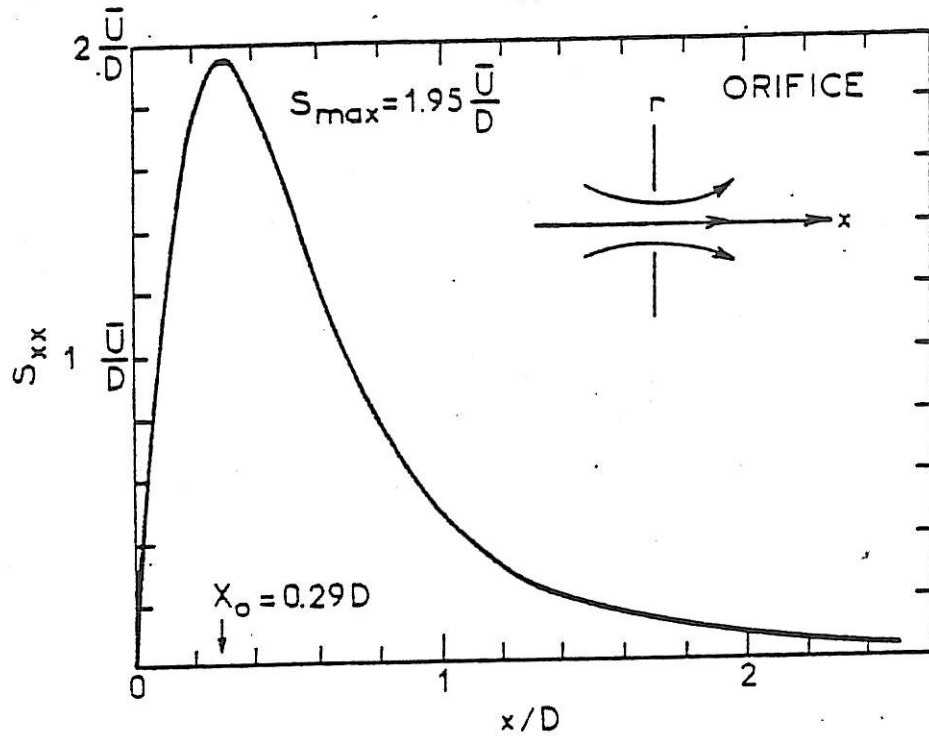


Figure 3.6 : Variation spatiale du gradient de vitesse longationnel S_{xx} à l'amont (et à l'aval) d'un orifice circulaire en mince paroi de diamètre $D = 0,22$ mm, en fonction de la distance réduite x/D de celui-ci ; \bar{U} est la vitesse débitante.

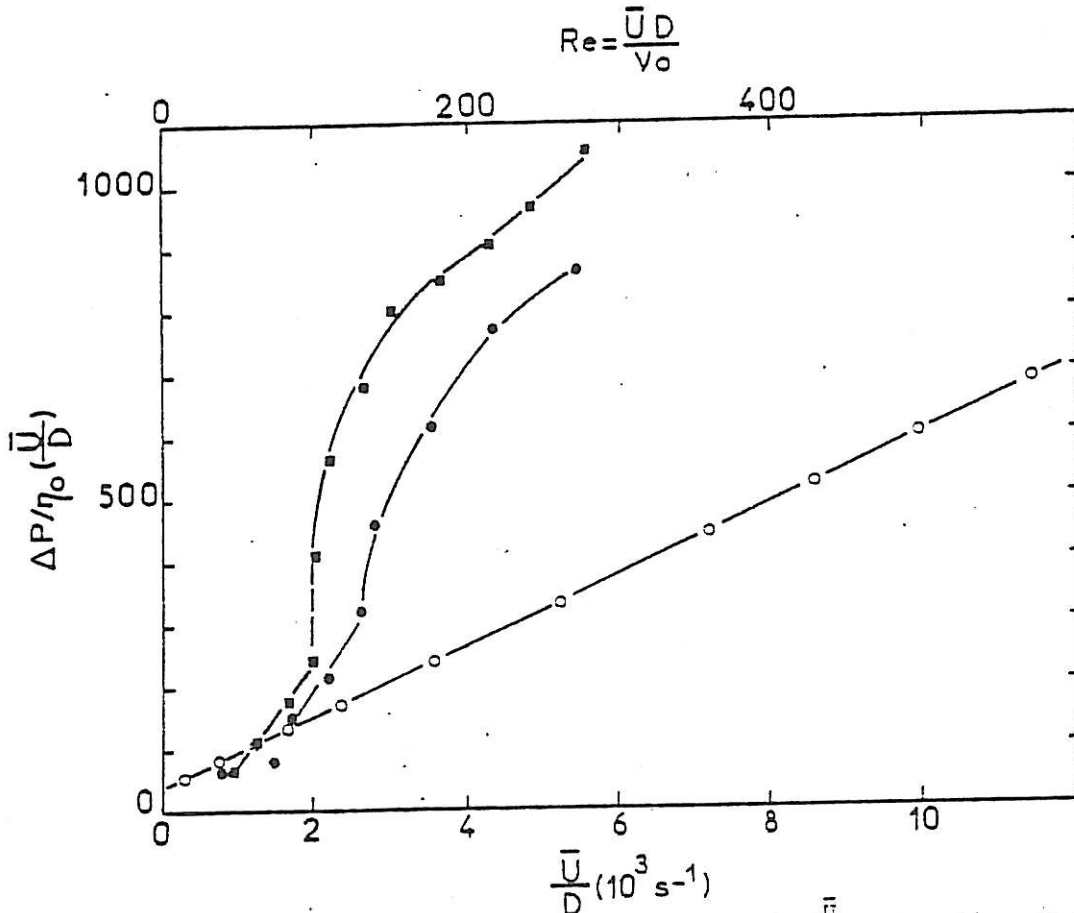


Figure 3.7 : La différence de pression réduite $\Delta P/\eta_0(\frac{\bar{U}}{D})$ entre l'amont et l'aval de l'orifice en fonction du gradient élongationnel $S = \bar{U}/S$ dans le cas du solvant (eau) : \circ , et dans le cas de la solution de polyox coagulant pour $C = 150$ ppm (\bullet) et $C = 200$ ppm (\blacksquare).

4. ÉCOULEMENT AUTOUR D'UN CYLINDRE

L'étude de l'écoulement autour d'un cylindre est très intéressante pour différentes raisons : d'une part parce qu'il constitue, comme dans le cas de la fente, un écoulement élongationnel bidimensionnel pur dans son plan de symétrie, et que la variation spatiale de son gradient de vitesse élongationnel se rapproche de celle des deux écoulements déjà étudiés avec la particularité que $S \sim x_+^{-1}$ ($x_+ = (r - a)/a$) loin du point d'arrêt ; d'autre part, parce que le cylindre s'avère être très approprié pour l'utilisation de la méthode électrochimique qui nous permet d'étudier, avec une grande sensibilité, les répercussions du changement de conformation des macromolécules sur le transfert massique au niveau du cylindre. Aussi, parce que ce dernier peut être pris suffisamment petit pour assurer des conditions d'écoulement exemptées de tout effet inertiel ($Re \ll 1$).

Dans ce qui suit nous donnons une étude complète de cet écoulement tout en mettant l'accent sur la transition $P \leftrightarrow E$ prévue théoriquement par De Gennes [7]. Nous analysons aussi les conséquences de cette transition dans le cas d'un tel écoulement inhomogène (écoulement avec zone d'écoulement élongationnel).

COIL-STRETCH TRANSITION OF MACROMOLECULES IN LAMINAR FLOW AROUND A SMALL CYLINDER

A. AMBARI, C. DESLOUIS, and B. TRIBOLLET

*Groupe de Recherche n° 4 du CNRS
"Physique des Liquides et Electrochimie"
associé à l'Université Pierre et Marie Curie
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

(Received October 5, 1983; in final form March 1, 1984)

The analysis of mass transfer from a small cylindrical wire in a dilute polymer solution by using an electrochemical technique is reported here. Steady state measurements showed a large decrease of the mass transfer rate with respect to the newtonian behaviour, starting from a critical flow rate value. This phenomenon was ascribed to the fast stretching of the polymers coils which occurs when the elongational gradient in the upstream vicinity of the wire, equals the reciprocal of the polymer relaxation time.

Fluctuations concurrently arise at the transition and result from an hydrodynamic instability induced by the viscosity increase during elongation. From a power spectrum density analysis, it was demonstrated that these instabilities actually take place near the stagnation point upstream.

KEYWORDS Mass transfer Cylinder Creeping flow Dilute polymer solutions
Instability Non newtonian fluid

I. INTRODUCTION

We recently pointed out¹ that mass transfer from a cylinder in a dilute polymer solution is modified as compared with the newtonian behaviour for very low Reynolds numbers. Several observations were made by other authors for heat transfer in the same geometry.²⁻⁴

In these papers, it has been experimentally established that the transfer of scalar quantities is very disturbed, starting from a critical flow velocity U^* which depends on the physicochemical parameters of the investigated solution. In addition, the data display only slight variations with U (for $U > U^*$) indicating a saturation regime.

In this work, we report the analysis of the average mass transfer as well as a statistical study of the mass transfer fluctuations. We then drew an interpretation which takes into account, the macromolecular data and the rheological behaviour of the fluid close to the cylinder. This interpretation explains also the physical process which generates the mass transfer instabilities.

In this work, mass transfer measurements seemed more suitable than heat transfer measurements for the following reasons:

Heat transfer measurements need significant temperature gradients to achieve a good accuracy (e.g. $\delta T > 10^\circ\text{C}$ in Ref. [2-4]); since low Reynolds number (~ 1) are involved in this study, natural convection may arise due to those temperature gradients. Secondly, the rheological parameters, such as viscosity or relaxation time of

the solution which control the phenomena mentioned above, are highly temperature dependent by the intermediate of the solvent viscosity and above all the macromolecular conformation.⁵

This drawback can be avoided with mass transfer measurements by using electrochemical methods such as that presented in the following sections.

II. EXPERIMENTAL DEVICE

1. Electrochemical Method

The principle consists in measuring the electrical current I flowing through a platinum microelectrode (in this work the active cylindrical surface), which results from a very fast redox reaction: $\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}$ where $[\text{Fe}(\text{CN}_6)^{3-}] = [\text{Fe}(\text{CN}_6)^{4-}] = 10^{-2} \text{ M}$ with a large excess of supporting electrolyte KCl (M) so as to eliminate the migration current due to the electric field. The mass flux J is linked to the current I by the relationship $J = I/nF$, where n is the number of electrons involved in the reaction (here $n = 1$), and F the Faraday number.

A voltage difference ΔV is set by means of a current to voltage converter between the microelectrode (the working electrode WE) and a large counter electrode (CE). If ΔV is large enough on the microelectrode, the concentration of the reducing agent tends toward zero and the current cannot exceed then a limit value I which depends only on the mass transfer processes close to the working electrode.

In Figure 1, the current variation versus the voltage difference ΔV has been plotted for different Reynolds numbers, $R_e = U_\infty d/\nu$ where U_∞ is the upstream flow velocity, d is the cylinder diameter and ν the kinematic viscosity.

2. Hydrodynamic Set-Up

The conditions of a uniform velocity flow around a cylinder have been fulfilled by means of the following procedure: a Plexiglas hollow tube of diameter $d_t = 8 \text{ mm}$ was drilled along a diameter and a cylinder platinum wire (diameter $d = 50 \mu\text{m}$) was put through the holes facing each other and then sealed (Figure 2). The wire had been previously insulated by means of a varnish except for a length $l = 1 \text{ mm}$, centered around the tube axis. The flow field in the vicinity of the bare portion of the wire (acting as the electrochemical sensor) can therefore be considered as uniform, $U_\infty = U_{\text{max}} = 2\bar{U}$ (\bar{U} flow rate velocity) being the bulk velocity with a relative error of $(l/d_t)^2 \sim 1.6\%$.

The tube is placed between an upstream glass cell connected to a tank maintained at a constant level, and a downstream glass cell containing the counter electrode (large platinum grid). At the downstream end, the solution can be collected and the flow rate determined from the measured weight of liquid by time unit.

The maximum Reynolds number reached in the tube equals 100, which ensures a fully developed Poiseuille profile, given the distance of 240 mm ($30 d_t$) from the tube inlet at which the wire is located.

COIL-STRETCH TRANSITION

65

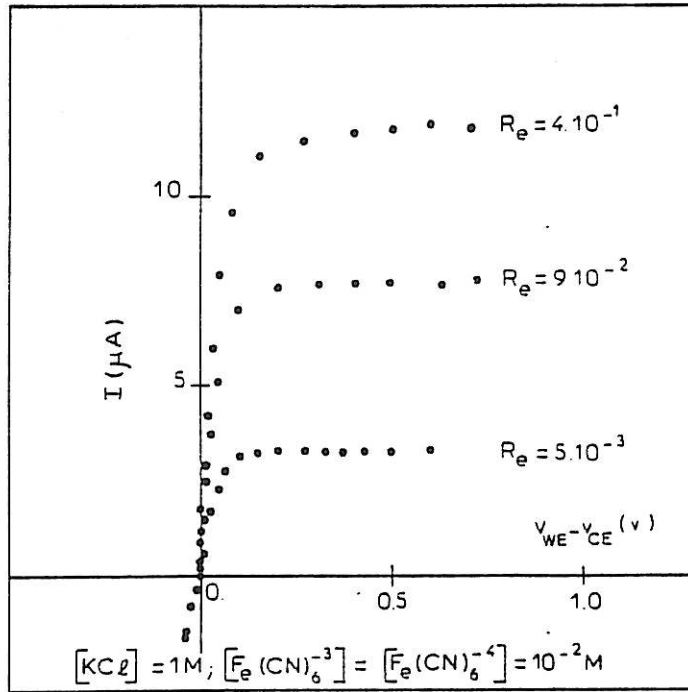


FIGURE 1 Current vs potential curves for different Reynolds numbers Re , relative to the reaction: $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ on a platinum wire. $[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}] = 10^{-2} M$. Solution: KCl 1 M in water. $Re = U_\infty d / \nu$.

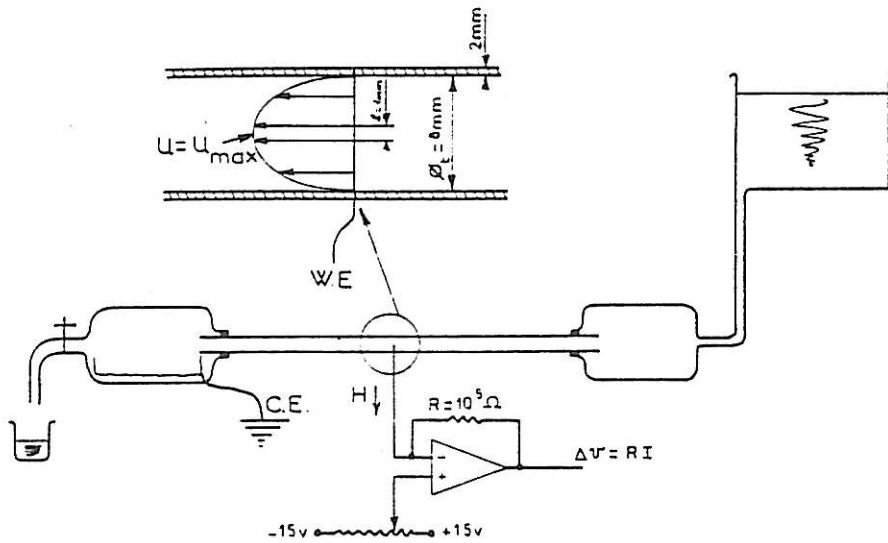


FIGURE 2 Experimental set-up. The bare portion of the wire at the center of the tube axis acts as the working electrode (WE). The counter electrode (CE) is a platinum grid.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

In Figure 3 the data have been plotted in terms of directly accessible parameters, i.e. the limiting diffusion current I versus the flow velocity U . For the solvent, we find the relationship: $I \propto U^{0.28}$ which can be expressed in dimensionless form:

$$Sh \approx 0.76 Sc^{1/3} Re^{0.28} \quad (4.10^{-3} < Re < 7) \quad (*)$$

where $Sh = J \cdot d / A \cdot C_b \cdot D$ is the Sherwood number (A active area, C_b the bulk concentration and D the diffusion coefficient), and $Sc = \nu / D$ is the Schmidt number.

The relation is in fair agreement with the expression proposed by Piret⁶ for the heat transfer on an horizontal wire at low Reynolds numbers ($0.08 < Re < 9$):

$$Nu = 0.965 Pr^{0.30} Re^{0.28}$$

The Nusselt number Nu and the Prandtl number Pr are the thermal equivalents of Sh and Sc respectively.

In Figure 3 we have also plotted the data obtained with dilute polyethylene oxide solutions PEO (trade name "Polyox coagulant" Union Carbide, molecular weight $\bar{M}_w \approx 5 \times 10^6$).

It must be noticed that mass transfer is practically unchanged for U velocities below a critical value U^* slightly depending on the polymer concentration. In the concentration range considered here (50, 100 and 200 ppm), i.e. in the dilute regime, the viscosity remains nearly that of the solvent and as a consequence, mass transfer is quite unaffected as long as $U < U^*$. However, beyond U^* , differences are observed with respect to the corresponding newtonian fluid behaviour: the mass transfer rate reaching a maximum value followed by a decrease and finally a plateau expressing a saturation regime. The higher the concentration, the lower the velocities U^* , which mark the onset

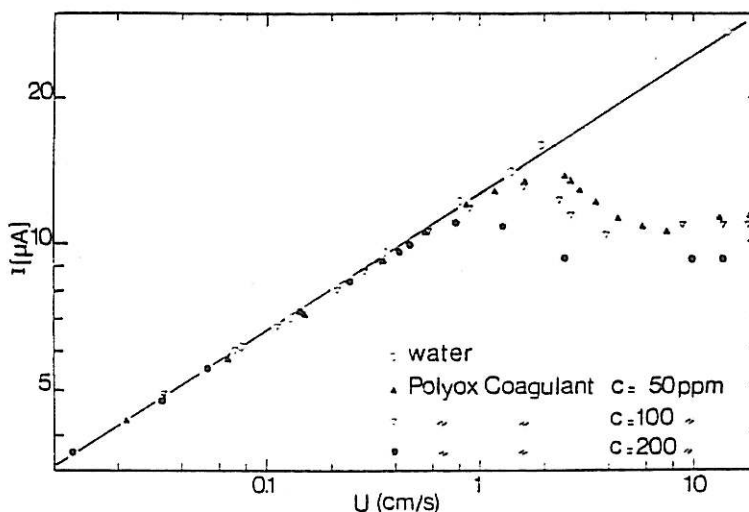


FIGURE 3 Limiting diffusion current I vs the flow velocity U in water (O) and in polymer solution, polyethylene oxide (PEO) "coagulant", for different concentrations c .

(*) Voir commentaire page 114.

COIL-STRETCH TRANSITION

of the non newtonian behaviour. Moreover, it must be emphasized that as soon as the deviation as regards to the newtonian domain is observed, fluctuations of the limiting diffusion current I take place and their rms value concurrently increase up to the maximum of the average current, and remain at the beginning of the saturation plateau. The time dependent mass flux fluctuations have been displayed in Figure 4. It seems clear that these fluctuations cannot be explained in terms of purely newtonian behaviour: in fact, the experiments were limited, in this work, to $Re < 5$, for which no boundary layer separation, and therefore no secondary flow in the wake, takes place behind the cylinder.⁷ Moreover, the fluctuations due to the secondary flow in pure water ($Re > 5$) are of a different nature (Figure 4) as compared to those observed at the maximum of the mean current with the polymer solution (e.g. Figure 4).

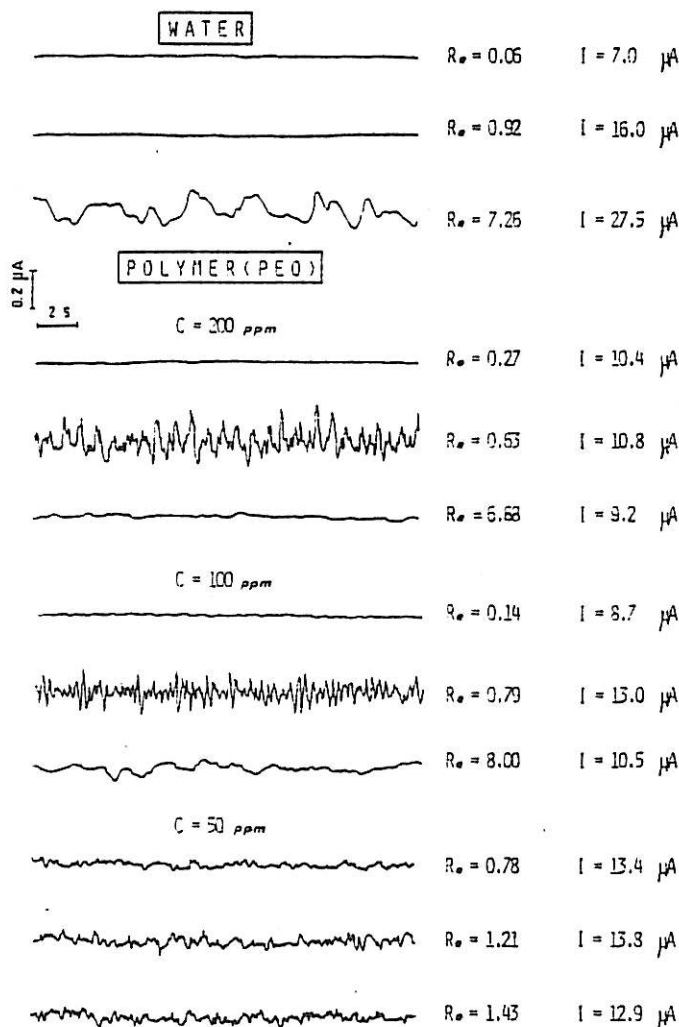


FIGURE 4 Time dependent mass flux fluctuations for water and polymer solutions at different concentrations and Re values. I is the limiting diffusion current.

In view of a quantitative treatment, these fluctuations have been recorded and whence analyzed in terms of power spectrum densities (*psd*) by use of a Fourier Analyzer (Hewlett-Packard 5451 C). It is known that, in the framework of a linear theory (in our conditions $\bar{i}_{rms}/\bar{I} < 10\%$) and assuming the system as ergodic, the mass flux *psd* W_i and the velocities *psd* W_v can be linked through the following relationship:⁸

$$W_i = ||H(jf)||^2 W_v \quad (1)$$

$H(jf)$, which is the transfer function between sine wave variations of low amplitude of these quantities, has been calculated for the rotating disk system.⁹

From the structure of the convective diffusion equation it comes out that an asymptotic high frequency solution can be obtained in the form $||H(jf)||^2 \propto f^{-3}$, whatever the geometry, since the convective terms become then negligible as regards to the diffusive terms.

It has been previously reported for two geometries (rotating disk⁹ and pipe flow¹⁰) that this high frequency solution applies even at moderate f values.

The different experimental *psd* have been calculated and are displayed as an example in Figure 5 for a 200 ppm PEO concentration.

These spectra are characterized by an horizontal plateau at low frequencies, followed at increasing f values by a power law domain, $W_i \propto f^{-3}$. In addition, the spectra in

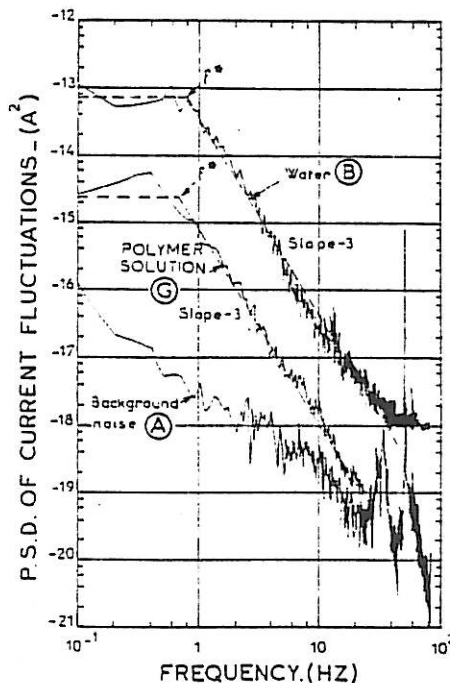


FIGURE 5 Power spectrum densities (*psd*) of current fluctuations for water: (A): $Re = 1.35$; (B): $Re = 11$, and (C): polymer solution of PEO coagulant. $c = 200$ ppm. $Re = 11$.

COIL-STRETCH TRANSITION

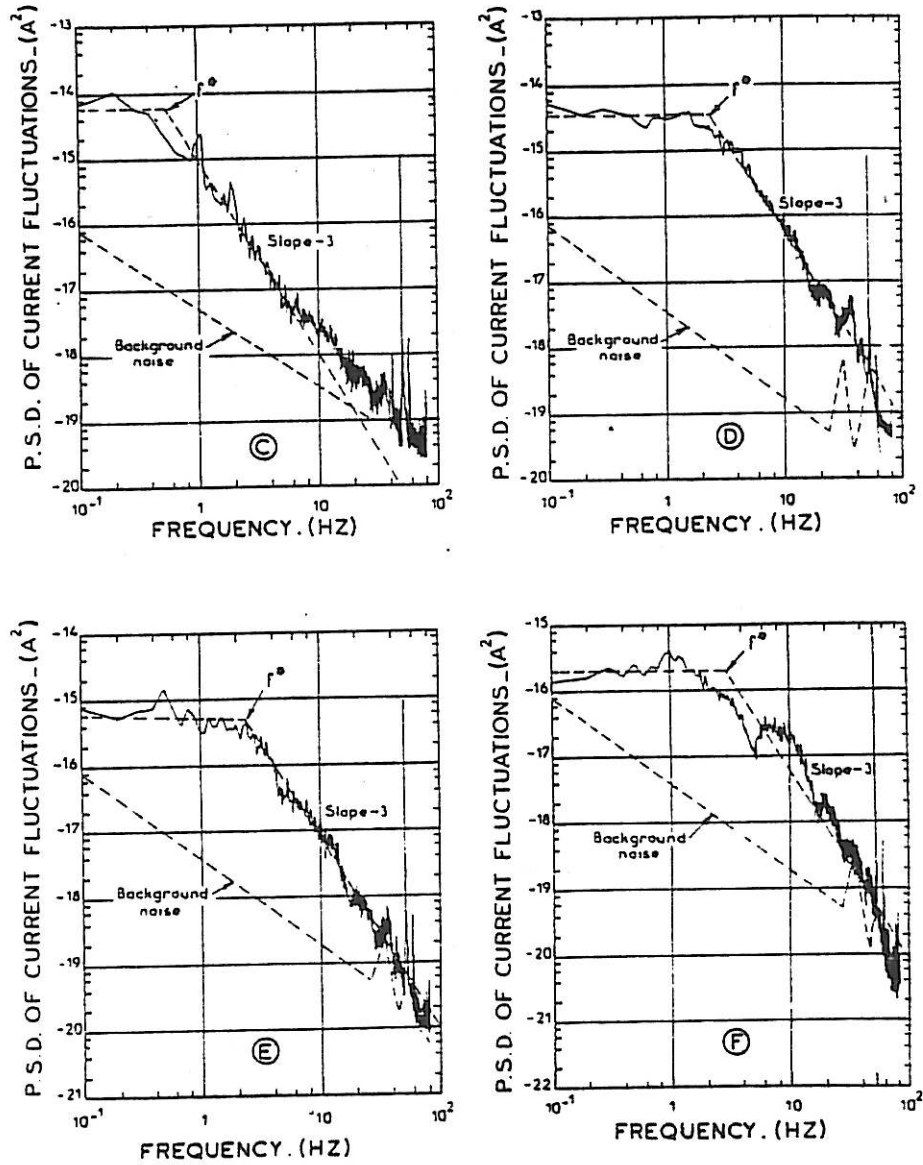


FIGURE 6 Power spectrum densities (*psd*) of current fluctuations for polymer solution of PEO coagulant. $c = 200$ ppm. ©: $Re = 0.32$; ④: $Re = 0.59$; ⑤: $Re = 0.92$; ⑥: $Re = 4.28$.

Figures 5 and 6 exhibit superimposed oscillations in the high frequency domain. The first cut-off frequency f^* (defined by the intercept between the low frequency plateau and the straight line characterizing the f^{-3} regime, both in dotted lines) corresponds to the characteristic frequency associated to the response of the overall diffusion layer. As for any diffusive process it can be easily established by dimensional analysis that $f^* \sim D/\delta^2$ where δ is the stationary diffusion layer thickness.

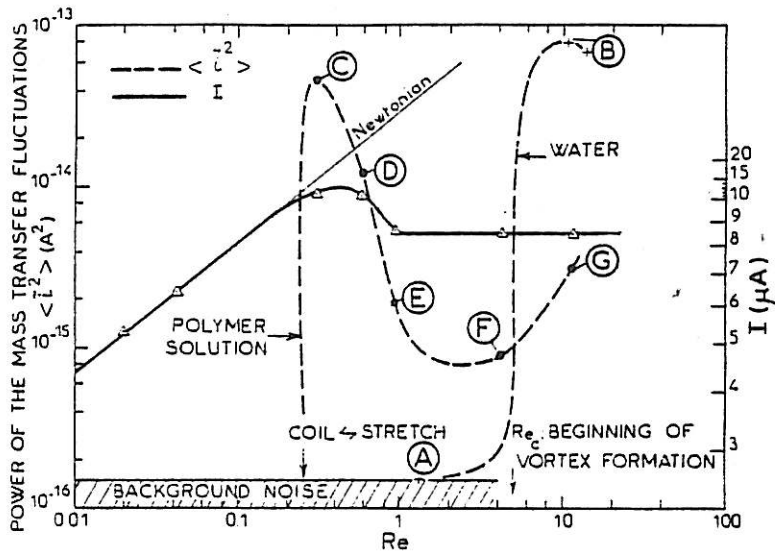


FIGURE 7 Power of the mass transfer fluctuations in (A^2) for water (+) and the PEO coagulant solution, $c = 200$ ppm (+) in the same conditions as in Figures 5 and 6 (dashed lines); the steady curve I_d vs Re (Δ) has been plotted during the psd measurements (full lines).

The main and surprising result is that in turbulent newtonian flow ($Re = 11$); (Figure 5 (B)) the cut off frequency ($f^* = 0.8$ Hz) is much lower than that of about 2 Hz measured in polymer solution, at small Re values (< 1). This result will be discussed below.

In Figure 7, the power of the mass transfer fluctuations (energy spectrum), defined as the integral of the psd in the frequency domain investigated, has been plotted as function of Re . In pure water, and for $Re < 5$, the experimental data (point 5 (A)) lie within the thermal noise relative to the impedance of the system. Above this Re value, a sharp increase of the power of the fluctuations is observed in connection with the onset of secondary flow.

In polymer solution, the experimental value of the fluctuations power is higher by about three decades than that in pure water at the onset of the non newtonian behaviour. The curve passes through a minimum (point 6 (F)) which corresponds to the beginning of the saturation regime: However this value is higher than that measured in pure water for the same Re value. In contrast, for $Re > 5$ the fluctuations power, in the polymer case, is smaller than the measured value in pure water.

IV. DISCUSSION AND INTERPRETATION OF THE RESULTS

Upstream in the plane of symmetry (P) of the cylinder (Figure 8) the macromolecules "see" a pure elongational flow (vorticity is zero in this plane by virtue of symmetry). By considering the velocity field established by Lamb,¹¹ from the Navier-Stokes equations within the framework of the Oseen's approximation (fully valid near the cylinder), one

COIL-STRETCH TRANSITION

71

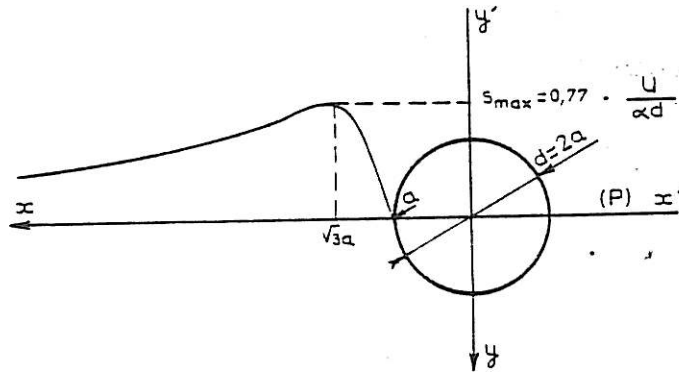


FIGURE 8 Variation of the elongational gradient S_{xx} , in the upstream region and close to the symmetry plane (P).

finds the following elongational gradient:

$$S_{xx'} = \frac{\partial v_x}{\partial x} \Big|_{y=0} = -\frac{U_\infty}{\alpha} \left\{ \frac{1}{r} - \frac{a^2}{r^3} \right\} \quad (2)$$

$$S_{yy'} = -S_{xx'}$$

with $a (=d/2)$ the cylinder radius, r the radial coordinate along with (P).

$$\alpha = \frac{1}{2} - \gamma + \ln(8/Re)$$

The Euler constant γ equals 0.5772. Hence, a macromolecule convected from the upstream infinity toward the cylinder, bears both a stretching along with the direction $y'y$ and a flattening with respect to $x'x$ (Figure 9).

There is a similar situation for all the macromolecules flowing in the vicinity of the (P) plane.

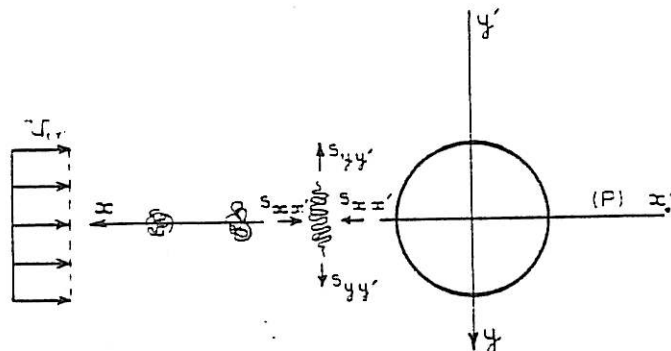


FIGURE 9 Sketch of deformation of a macromolecule convected toward the cylinder.

Indeed, the vorticity

$$\omega = \frac{1}{2} \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right| \propto r^2 y$$

in the close vicinity of (*P*) can be neglected as regards to elongation. The elongational gradient variation in the upstream region is displayed in Figure 8 (the variation in the downstream region is identical, regardless of the sign). This gradient reaches a maximum value

$$S_{\max} = \frac{4}{9} \frac{\sqrt{3} U_{\infty}}{\alpha d} \quad (3)$$

at a distance $\sqrt{3}a$ from the cylinder axis.

It is hence possible to explain the anomalous mass transfer data in polymer solutions as a result of the action of the elongational field in the upstream of the cylinder.

In fact, in dilute solutions and for good solvent conditions, the polymer chains are known to take a coil conformation characterized by a gyration radius equal to the quadratic end to end distance of the chain:⁵

$$R_F \simeq N^{0.6} \cdot b$$

where *N* is the number of monomers and *b* is the length of the statistical element of Kuhn, related to the dimension of one monomer. For high molecular weights, the coils become expanded, highly swollen with solvent and therefore easily subject to flow interactions. According to theoretical predictions by de Gennes¹² and Hinch¹³ namely, these flow interactions have been calculated in the case of pure elongational flows. As a matter of fact, pure shear flows have been demonstrated as ineffective to produce drastic changes in the coil conformation, chiefly because of the rotation effect. Those calculations predict that for an elongational gradient *S* high enough (exceeding a critical value *S**) a linear flexible chain polymer, originally under a coil shape, could be steeply stretched into a fully extended shape. This coil \leftrightarrow stretch transition is expected when the criterion $S \cdot \tau_z > 1$ is fulfilled.

$$\tau_z = \frac{\eta_s R_F^3}{k_B T}$$

is the Zimm relaxation time of the polymer coil in an infinitely dilute solution,⁵ η_s is the solvent viscosity.

The non linear nature of the transition may be described as the following self activated process: at the onset, the solvent penetrates into the coil, that becomes more stretched and then furtherly subject the inner monomers to the hydrodynamic forces.

In a previous work with a rotating disk system¹⁴ we found a good agreement between τ_z and S^{*-1} .

In this work, the experimental values of *S** which mark the deviation from the Newtonian behaviour, have been precisely determined in the 50, 100 and 200 ppm solutions, by considering the *U** values where a large increase of the power of the mass transfer fluctuations is observed (see Figure 7). By use of Eq. (3) the obtained values for S^{*-1} (2.10^{-2} s, 2.10^{-2} s and 6.10^{-2} s) are of the same order of magnitude as the Zimm

COIL-STRETCH TRANSITION

relaxation time $\tau_z \sim 10^{-2}$ s for the coagulant PEO, $N \sim 10^5$, $b \sim 5$ Å in our solvent conditions.⁵

Incidentally we can conclude that the C^* concentration at which the polymer coils, considered as hard spheres, are in a close packing arrangement stands between 100 and 200 ppm.

The accompanying time dependent fluctuations, plotted in Figure 4, are obviously induced by hydrodynamic instabilities. These instabilities may be considered either as a direct or an indirect consequence of the abrupt conformation change of the polymer chains.

As a direct consequence, the non linear nature of this transition generates local jumps in the fluid velocity, since a certain volume of solvent follows the local motions of the chain.

As an indirect consequence, the polymer stretching gives rise to an increase of viscosity in the vicinity of the cylinder: The particular configuration of this system (Figure 10) (i.e. the more viscous layer in the near wall region with a viscosity gradient at the liquid-liquid interface) leads to an hydrodynamic unstable situation such as that described by Yih,¹⁵ Craik¹⁶ and Hooper *et al.*¹⁷ for instance.

The analysis of the *psd* supports this interpretation, considering the different informations provided by the shapes of the spectra, namely the cut-off frequencies, and the slopes of the spectra in the *HF* range, and by the power of the fluctuations.

Concerning the variation law in the *HF* range, the common behaviour exhibited by the spectra (i.e. $W_f \propto f^{-3}$ except obviously for the background noise, Figure 5 (A)) may be ascribed, as previously mentioned, to the only variations of the linear transfer

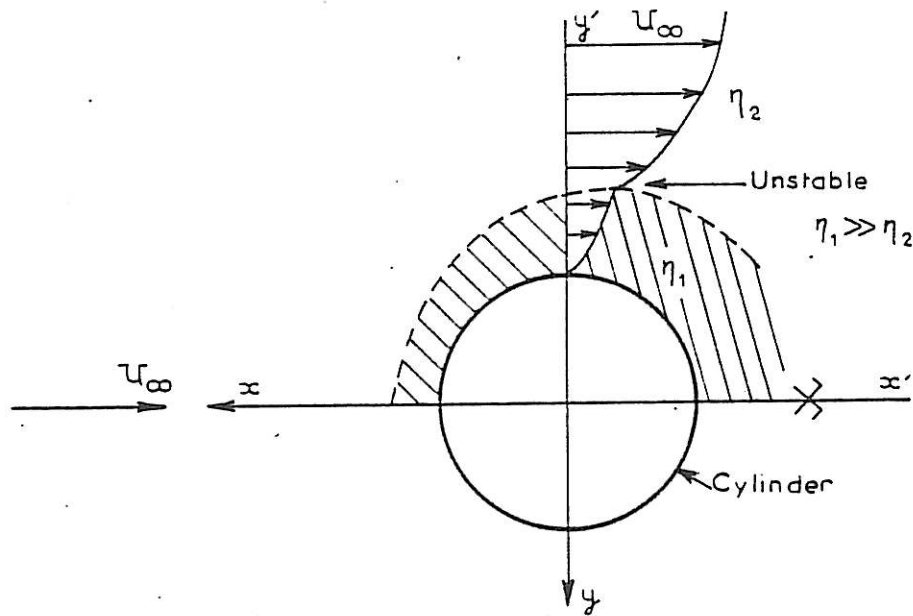


FIGURE 10 Sketch of the flow field in the vicinity of the cylinder induced by a viscosity stratification due to the coil \rightleftharpoons stretch transition.

upstream velocity profile and may be compared to that estimated by Koniuta¹⁹ in the same experimental conditions by means of Laser Doppler Anemometry.

From the foregoing conclusions, it appears that the data at the onset of the fluctuations (© Figure 7) can be rather analyzed as a kind of intermittency regime giving rise to a high fluctuations intensity and to a low f^* value.

The further increase in the power of the fluctuations (Figure 7) observed between the conditions (F) and (G) coincides with the onset of the Karman vortices in pure solvent. However the r.m.s. value $\langle \bar{i}^2 \rangle$ is much smaller (compare with conditions (B)). The condition (G) could thus be considered as a mixture of polymer induced instabilities upstream and Karman vortices downstream, the latter playing now the major part, since the same f^* value as in condition (B) (Figure 5) is found again. It must be also observed that the polymer produces an inhibiting effect on the Karman vortices.

This proposed molecular interpretation valid for dilute solutions may be paralleled with the macroscopic point of view reported namely in Ref. [20-21]. The starting point is the same:

In the upstream of the stagnation point (flow past a bluff body such as a cylinder), a fluid particule coming from the infinity, is submitted, in the vicinity of the cylinder, to a strong deformation due to a strong convective acceleration (Figure 9). In other words, this particle undergoes an important variation of velocity which is seen as a "jump" $[U] = U_\infty - U_0 = U_\infty$, over a short distance λ , those two quantities being both defined by the kinematics of the flow.

Now, we try to equate the flow characteristics with the properties of the polymer solution: The relation between the strain and stress for this viscoelastic fluid particule is not a linear one, and the stresses are usually not at their steady state in a Lagrangian sense. This is true in the vicinity of the stagnation point where the fluid is abruptly decelerated and it is known that for a linear viscoelastic fluid, the velocity of propagation of a shear wave \bar{U} is finite.

In this situation of the shear wave propagation, two regimes can be expected: The first one defined by $[U]/\lambda < \bar{U}/\bar{\lambda}$ (where $\bar{\lambda}$ is the associated wave surface thickness), for which the shear stress has time enough to propagate and therefore only viscous effects prevail. The second one, corresponding to $[U]/\lambda > \bar{U}/\bar{\lambda}$, for which it appears a wave surface being propagated over $\bar{\lambda}$.

The velocity \bar{U} has been discussed in the literature:²²

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{\eta_s}{\rho\bar{\theta}}} \quad (5)$$

where $\bar{\theta}$ is the Maxwell relaxation time.

At the condition $[U]/\lambda = \bar{U}/\bar{\lambda}$, the penetration depth of the shear wave is also given by:

$$\bar{\lambda} = \sqrt{\frac{\eta_s\bar{\theta}}{\rho}} \quad (6)$$

By putting together Eqs. (5) and (6), one gets:

$$\bar{\lambda} = \bar{U} \cdot \bar{\theta} \quad \text{or} \quad \frac{\bar{U}}{\bar{\lambda}} \cdot \bar{\theta} = 1 \quad (7)$$

It appears then that the quantity $\bar{U}/\bar{\lambda}$ related to the viscoelastic solution identifies itself with the characteristic time $[U]/\lambda$ of the flow field, previously defined as an elongational gradient S .

Secondly, in the case of dilute solutions (i.e. in the absence of entanglements between macromolecules), it sounds grounded to take as a characteristic time of the fluid, a time proportional to a relaxation time of a macromolecule, so:

$$\bar{\theta} = f(c)\tau_z \quad (8)$$

with $f(c) \rightarrow 1$ for $c \rightarrow 0$ - infinite dilute solution⁵

and $f(c) \rightarrow \left(\frac{c}{c^*}\right)^{3/2}$ for $c > c^*$ - semi dilute solution⁵

(c^* is the critical concentration which corresponds to the beginning of the entanglements).

Finally the Eq. (7) is another way of expressing the condition of macromolecules stretching $S \cdot \tau_z \sim 1$, with $[U]/\lambda \sim \bar{U}/\bar{\lambda}$.

From our experimental conditions, i.e. $\eta_s/\rho = 10^{-2} St$ and $\bar{\theta} \simeq \tau_z = 10^{-2} S$, we get: $\bar{U} \simeq 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ and $\bar{\lambda} \simeq 0.1 \text{ mm}$ to be compared with $\delta_o \simeq 0.1 \text{ mm}$ as found by the spectrum analysis.

According to the data, the critical value of the velocity, which marks the onset of the non newtonian behaviour is $U^* \simeq 0.8 \text{ cm/s}$ for the smaller concentrations 50 ppm and 100 ppm.

V. CONCLUSION

From the study presented here it can be concluded that the mass transfer, from a small bluff body such as a cylinder placed in a flow field, is strongly affected by the presence of a small quantity of flexible polymers in solution, even at very low Reynolds numbers.

The results led us to postulate that this behaviour is due to the presence of a stagnation point. In fact, the flow at the upstream of this stagnation point is strongly elongational and therefore able to give rise to a strong deformation of macromolecules corresponding to a 'coil \rightleftharpoons stretch' transition.

The electrochemical method used, was proved to be very sensitive and it has been shown, for the first time, that fluctuations are associated with the transition. The onset of these fluctuations has been explained in terms of an hydrodynamic instability induced by a viscosity stratification which is generated by the coil \rightleftharpoons stretch transition.

A rheological explanation involving the viscoelasticity of these solutions was examined in parallel with the molecular interpretation and allowed us to put forward the analogies between these two different approaches.

Finally, it must be emphasized that the phenomenon described here may constitute the basis of an experimental technique intended to the determination of the characteristic time of dilute polymer solutions.

COIL-STRETCH TRANSITION

77

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank Pr P.G. de Gennes for his helpful discussions.

NOMENCLATURE

C	polymer concentration
D	diffusion coefficient
I	limiting diffusion current
J	mass flux
N	number of monomer
Nu	Nusselt number
Pr	Prandtl number
Re	Reynolds number
R_F	Flory gyration radius
S	elongational gradient
Sc	Schmidt number
Sh	Sherwood number
T	temperature
$U = U_\infty$	flow velocity in the axis of the tube
$\Delta V = V_{WE} - V_{CE}$	voltage difference
b	length of one monomer
$d = 2a$	cylinder diameter
f	frequency
$\langle \bar{I}^2 \rangle$	i_{rms}
k_B	Boltzmann constant
r	radial coordinate
δ	stationary diffusion layer thickness
δ_o	hydrodynamical boundary layer thickness
η_s	viscosity of the solvent
ν	kinematic viscosity
ρ	fluid density
$\bar{\theta}$	Maxwell relaxation time
τ_Z	Zimm relaxation time
(*)	critical values

REFERENCES

1. Ambari, A., Deslouis, C., and Tribollet, B., "Mass transfer to a cylindrical wire in dilute polymer solutions", *Lett. J. Heat Mass. Transfer*, in press.
2. Smith, K.A., Merrill, E.W., Mickley, H.S., and Virk, P.S., "Anomalous pitot tube and hot film measurements in dilute polymer solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 619 (1967).
3. James, D.F., and Acosta, A.J., "The laminar flow of dilute polymer solutions around circular cylinders", *J. Fluid Mech.*, **42**, 269 (1970).
4. Piau, J.M., "A characteristic length for dilute drag reducing polymer solutions: Measurement using hot film anemometers", *Rheol. Acta*, **19**, 724 (1980).
5. de Gennes, P.G., *Scaling concepts in polymer physics, Part A*, Cornell Univ. Press, Ithaca and London (1979).
6. Piret, E.L., James, W., and Stacy, M., "Heat transmission from fine wires to water", *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1098 (1947).
7. Tritton, D.J., *Physical Fluid Dynamics*, p. 18, Van Nostrand Reinhold Company (1977).
8. Bendat, J.S., and Piersol, A.G., *Random data: analysis and measurement procedure*, Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, p. 136 (1971).
9. Deslouis, C., Gabrielli, C., Fanchine, Ph. Sainte—Rose, and Tribollet, B., "Electro hydro dynamical impedance on a rotating disk electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 107 (1982).
10. Deslouis, C., Tribollet, B., and Viet, L., "The correlation between momentum and mass transfer for a turbulent or periodic flow in a circular pipe by electrochemical methods", *Annals of the N.Y. Academy of Sciences*, vol. 404, p. 471 (1983).
11. Lamb, B.M., *Hydrodynamics*, 6th ed., New York (1945).
12. de Gennes, P.G., "Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients", *J. Chem. Phys.*, **60**, 5030 (1974).
13. Hinch, E.J., "Mechanical models of dilute polymer solutions for strong flows with large polymer deformations", *Colloque Intern. CNRS: Polymère et Lubrification*, pp. 241-247, Brest (1974).
14. Abel, H., Ambari, A., Deslouis, C., et Tribollet, B., "Elongation des macromolécules et instabilités induites an écoulement axisymétrique", *Table Ronde sur les écoulements élongationnels*, La Bresse (1983).
15. Yih, C.S., "Instability due to viscosity stratification", *J.F.M.*, **27**, 337 (1967).
16. Craik, A.D.D., "The stability of plane couette flow with viscosity stratification", *J.F.M.*, **36**, 685 (1969).
17. Hooper, A.P., and Boyd, W.G., "Shear-flow instability at the interface between two viscous fluids", *J.F.M.*, **128**,
18. Hogenes, J.M.A., "Identification of the dominant flow structure in the viscous wall region of a turbulent flow", Ph. D. Thesis, University of Illinois at Urbana, Champaign (1979).
19. Koniuta, A., Adler, P.M., and Piau, J.M., "Flow of dilute polymer solutions around circular cylinders", *J. Non-Newt. Fluid. Mech.*, **7**, 101 (1980).
20. Mashelkar, R.A., and Marrucci, G., "Anomalous transport phenomena in rapide external flows of viscoelastic fluids", *Rheol. Acta*, **19**, 426 (1980).
21. Ultman, J.S., and Denn, M.M., "Anomalous heat transfer and a wave phenomenon in dilute polymer solutions", *Trans. Soc. Rheo.*, **14**, 307 (1970).
22. Tanner, R.I., "Note on the Rayleigh problems for a visco-elastic fluid", *Z.A.M.P.*, **13**, 573 (1962).

COMMENTAIRE

La relation qui est donnée ici constitue une très bonne et simple approximation qui s'avère être en bon accord avec ce qu'on peut calculer théoriquement. En effet, partant du gradient de vitesse pariétal sur le cylindre :

$$\gamma = \left. \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} \right|_{r=a} = \frac{2 U \sin \theta}{a \alpha}$$

avec θ l'angle compté à partir du point d'arrêt et $\alpha = \frac{1}{2} - \gamma + \ln \frac{8}{Re}$ (cf. page 102). Ce gradient est calculable directement en partant de la fonction de courant obtenue par Lamb [11 Art.]. Dans ces conditions on peut obtenir l'expression du nombre de Sherwood Sh par un calcul préalable du flux total de matière transféré sur le cylindre J , à partir de ce qui a été présenté au chapitre I :

$$Sh = \frac{Jd}{AC_b D} = \frac{2}{9^{1/3} \pi \Gamma(4/3)} Sc^{1/3} \left(\frac{Re}{\alpha}\right)^{1/3} A$$

$$\text{avec } A = \int_0^{\pi} \frac{\sin^{1/2} \theta}{\left[\int_0^{\theta} \sin^{1/2} u \, du\right]^{1/3}} d\theta \approx 2.69 \quad (\text{calculé numériquement})$$

$$\Rightarrow Sh = \frac{0.922}{(-0.0772 + \ln 8/Re)^{1/3}} Sc^{1/3} Re^{1/3} \quad (\text{pour } Re < 5)$$

Tenant compte de la correction en fonction du Re , la relation retenue dans notre travail en constitue un très bon fit (pour $Re \sim 1 \Rightarrow Sh \sim 0.731 Sc^{1/3} Re^{1/3}$). Ceci justifie donc a posteriori les relations obtenues expérimentalement.

5. DISQUE TOURNANT

5.1. Transition $P \Leftrightarrow E$ dans le cas du disque tournant

Nous ne reviendrons pas sur l'analyse hydrodynamique de ce problème qui a déjà été donnée en détail au Chapitre I ; cependant, pour montrer l'analogie de cet écoulement avec ceux déjà discutés jusqu'à présent, il faut remarquer que le long de l'axe de rotation du disque on assiste à un écoulement élongationnel pur (la vorticité est nulle pour raison de pseudo-symétrie axiale). La variation spatiale du gradient élongationnel le long de l'axe est représentée sur la figure 5.1. Celle-ci est à rapprocher des figures 3.1, 3.6 et 4.8, obtenues dans le cas de contractions et du cylindre. Cet écoulement se caractérise particulièrement par rapport aux autres déjà étudiés par le fait que la composante élongationnelle que subit une particule fluide, lors de sa convection vers le disque, ne dépend que de la distance réduite par rapport à ce dernier et de la vitesse de rotation Ω :

$$S = - 2 \Omega F \left(\frac{z}{\delta} \right) \quad (5.1)$$

où $\delta = \sqrt{\nu/\Omega}$ (S : valeur propre réelle de $\underline{\underline{\nabla}} \vec{v}$).

Noter que F est la composante radiale adimensionnelle du champ de vitesse (cf. Fig. I.3.2) et que le gradient élongationnel S que subit une particule fluide, quelle que soit sa distance radiale, est identique à celui représenté sur la figure 5.1 en fonction de la distance réduite au disque $\xi = z/\delta$. Ainsi, comme F , le gradient élongationnel S passe par un maximum

$$|S_{\max}| = 0.36 \Omega \quad (5.2)$$

  une distance voisine de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique, $z_0 \simeq \delta$ (Ω est exprimée en rd.s^{-1}).

Avec ce système on doit s'attendre dans le cas des solutions diluées de polymères à une transition du type $P \Leftrightarrow E$, lorsque toutes les conditions de cette transition sont remplies, comme dans le cas de toutes

les autres géométries discutées précédemment. Etant donné le caractère particulier de cet écoulement, on doit s'attendre à ce que des étirements apparaissent pour toutes les macromolécules se trouvant dans les plans où la condition $S\tilde{\tau}_z > 1$ est réalisée [7]. Ainsi les premières transitions doivent apparaître au voisinage de la couche limite hydrodynamique là où le gradient élongationnel est maximum (cf. Fig. 5.1) pour une vitesse de rotation critique Ω_{c1} . Lorsque $\Omega > \Omega_{c1}$, la condition $S\tilde{\tau}_z > 1$ est remplie plus tôt,

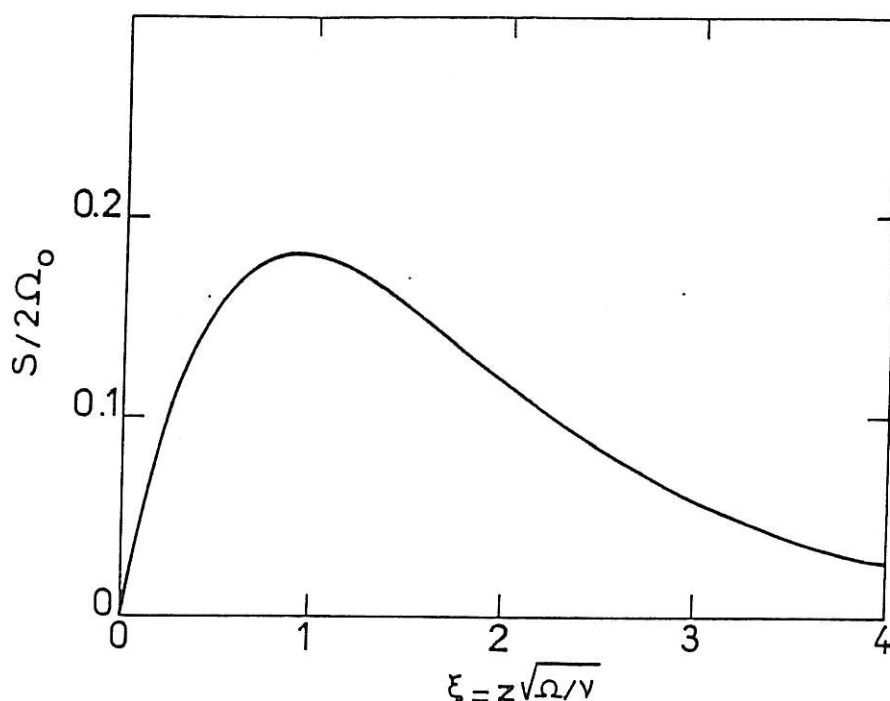


Figure 5.1 : Variation spatiale du gradient élongationnel S normalisé par $2\Omega_0$ en fonction de la distance au disque z normalisée par $\delta = \sqrt{\nu/\Omega}$.

c'est-à-dire que l'on assiste à des transitions dans des plans qui peuvent se situer beaucoup plus à l'amont de la couche limite hydrodynamique.

Dans ce qui va suivre nous allons présenter quelques résultats sur les conséquences de cette transition sur le transfert massique et sur le champ hydrodynamique, du moins au voisinage du disque. La méthode électro-

chimique adoptée lors de cette étude a déjà été présentée au Chapitre I. Nous nous abstenons de la rappeler dans la suite. Nous donnerons quelques résultats obtenus à l'aide d'une "électrode à disque tournant" (cf. I.3.2), alors que ceux obtenus avec une microélectrode circulaire excentrée seront discutés un peu plus loin dans le chapitre concernant la "réduction de frottement". Cela, pour éviter de dissocier les phénomènes observés en régime laminaire de ceux observés en transition et en régime turbulent. En effet, comme nous essaierons de le démontrer, ces phénomènes sont liés et c'est précisément cela qui nous a permis de mieux cerner le phénomène de la réduction de la turbulence.

5.2. Transfert de masse vers une "électrode à disque" en solution de polymère

Afin de bien définir le problème qui nous concerne, nous commencerons par discuter les autres phénomènes qui sont susceptibles d'être observés avec ce système du disque tournant en présence de solutions de polymère. Ainsi toute ambiguïté sera écartée.

L'utilisation d'une électrode à disque tournant (cf. Fig.I.3.3 bis) pour étudier le transfert massique est très courante (cf. § I), car on connaît d'après Levich [38] la relation qui donne le flux de matière transféré au niveau de l'électrode (cf. formule 3.19) :

$$J = 0,62(\pi R^2) D^{2/3} \nu^{-1/6} C_{\infty} \Omega^{1/2} \quad (5.3)$$

Tenant compte du couplage entre le flux de matière et les propriétés rhéologiques du fluide, par le biais de l'équation de diffusion convective, certains chercheurs ont été amenés à vérifier l'équivalent de la relation (5.3) qui correspond à différentes lois de comportement ; notamment dans le cas d'un fluide en loi de puissance caractérisant un fluide purement visqueux [39-41]. L'utilisation d'une solution de polymère à chaînes linéaires et flexibles (fluide viscoélastique) pour vérifier ce dernier cas s'est avérée être très restrictive. En effet le courant limite de diffusion (C.L.D.) I , mesuré dans différentes conditions dans le cas des solutions concentrées et semi-diluées, pouvait avoir des comportements très variés. Un premier

comportement est celui de la diminution de I , suivie d'une remontée en passant par un point de rebroussement lorsque on augmente la vitesse de rotation Ω . Ce résultat obtenu initialement par Hansford et al [39] avait été étudié par Deslouis et al [41]. D'après ces résultats expérimentaux et d'après la littérature [42-45] nous pensons que la nature physique de ce comportement peut être quasiment bien établie. On peut résumer la physique qui est derrière ce comportement en disant que, par une compétition entre les forces centrifuges $f_c \sim \Omega^2 r$ et les différences de contraintes normales (celles qui conduisent au "climbing effect" par exemple [46]), un écoulement secondaire prend naissance au bord du disque [42]. Ce dernier peut rendre l'écoulement centripète lorsque la différence des contraintes normales (négative dans notre cas) l'emporte sur les forces centrifuges. Cela se produit, pour une vitesse de rotation donnée, lorsque le disque est suffisamment petit afin que les forces centrifuges soient compensables. Autrement dit, pour un diamètre donné du disque, il faut que la "composante élastique" de la solution soit suffisamment importante pour induire une différence des contraintes normales, capables de l'emporter sur les forces centrifuges. Ce comportement a été observé expérimentalement et étudié théoriquement pour différents systèmes de révolution : sphère [45-49] et disque [41-44]. Dans ce dernier cas, la dépendance de l'apparition de ces écoulements secondaires du diamètre extérieur du disque (en accord avec celle obtenue dans le cas du "climbing effect"[50]) et de la viscoélasticité de la solution (par le biais de la concentration en polymère) a été expérimentalement établie [41]. Ceci est en accord avec les travaux théoriques relatifs à l'écoulement engendré par un disque fini, en rotation dans un liquide viscoélastique [42-44]. (Remarquons au passage que ces travaux montrent bien que si le disque n'est pas fini on ne peut avoir d'écoulement centripète quel que soit le modèle rhéologique choisi [42,51]).

En résumé, la diminution du C.L.D. est la conséquence de l'apparition d'un écoulement secondaire, accompagné d'une zone stagnante au centre du disque pouvant rendre le renouvellement de matière quasiment nul lorsque cette zone concerne toute l'électrode. Cette dernière situation qui correspond au point de rebroussement, a lieu lorsqu'il s'établit un équilibre entre les forces centrifuges et les différences de contrainte normales. Au-delà de cet équilibre, lorsque les forces centrifuges commencent par s'imposer

pour contrôler l'écoulement, le C.L.D. recommence à croître avec Ω . Loin de ce point de rebroussement on retrouve un comportement que l'on peut bien décrire en partant d'un modèle purement visqueux en loi de puissance pour traduire le caractère pseudoplastique qui pourrait caractériser ces solutions de polymère [39,41].

Cependant, dans des conditions que l'on définira par la suite, Shulman [40], puis Deslouis et al [41], avaient noté que le comportement "ostwaldien" était brusquement interrompu, à partir d'une certaine vitesse critique de rotation Ω_c , dépendant de la concentration en polymère et de la nature de ce dernier. Par contre, la non dépendance de Ω_c du diamètre extérieur du disque utilisé semble systématiquement avoir été observée. Cette interruption se traduit par l'apparition de fluctuations du C.L.D. et s'accompagne dans certains cas d'une importante diminution du C.L.D. Dans tous les cas cette transition n'a été observée jusque là que pour des solutions concentrées ou semi-diluées (par exemple dans le cas du polyox WSR 205, $\bar{M}_w \approx 6.10^5$, la concentration utilisée était $C = 30.000$ ppm [41]). Malgré les interprétations avancées de cette transition, il s'est avéré nécessaire de bien cerner cette dernière, en essayant principalement de discriminer entre un effet purement moléculaire et un effet purement hydrodynamique. Nous avons donc pris soin de nous affranchir du premier comportement discuté ci-dessus (l'apparition du point de rebroussement) en utilisant une électrode circulaire insérée axialement dans un disque de grand diamètre (cf. Figure I.3.3 bis), et par l'utilisation de faibles concentrations de polymère ($C \approx 200$ ppm pour le WSR 205).

Sur la figure 5.2 nous donnons l'aspect détaillé de cette transition dans le cas d'une solution semi-diluée de Polyoxéthylène coagulant ($\bar{M}_w \approx 5.10^6$), $C = 2000$ ppm en solution aqueuse. Sur cette figure, nous avons reporté le courant limite de diffusion représentant le flux de matière vers une "électrode à disque", de diamètre $2R = 3$ mm, insérée dans un disque de diamètre extérieur $\phi = 22$ mm, en fonction de la vitesse de rotation du disque Ω . On peut y voir l'existence de trois régimes : un premier (stable) persistant jusqu'à Ω_{c1} , à partir de laquelle s'installe un régime intermittent (voir enregistrement temporel, Fig. 5.3a) pouvant se caractériser pour chaque vitesse de rotation par un facteur d'intermittence γ (γ : fraction de temps

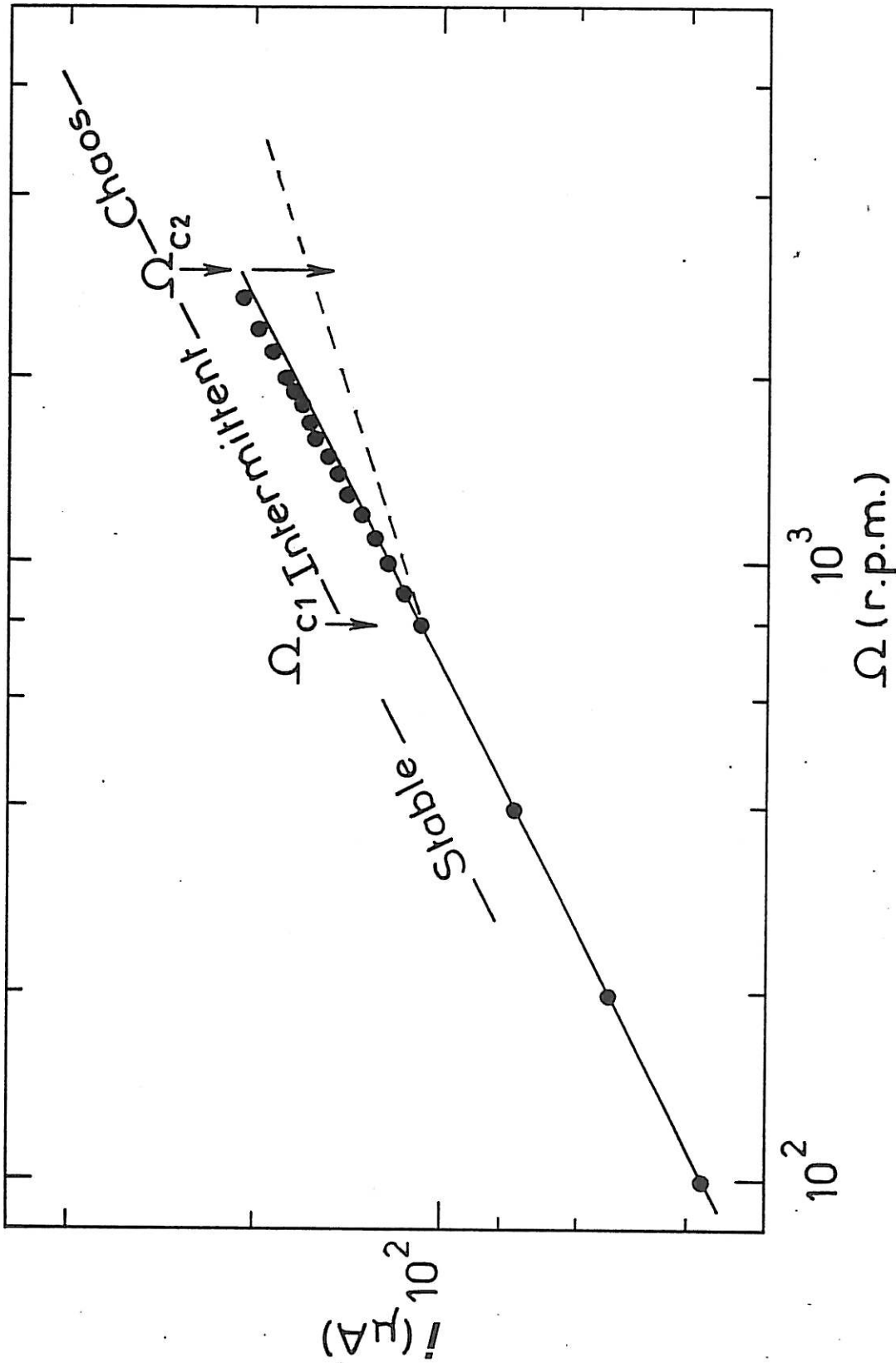


Figure 5.2 : Evolution du courant limite de diffusion dans le cas d'une "électrode à disque" en fonction de la vitesse de rotation Ω . Dans le cas d'une solution aqueuse de polyoxyéthylène coagulant ($\bar{M}_w \approx 5.10^6$) $C = 2000$ ppm.

\bullet valeur correspondant au régime laminaire
 $---$ valeur moyenne en régime chaotique (cf. 5.3 a, b).

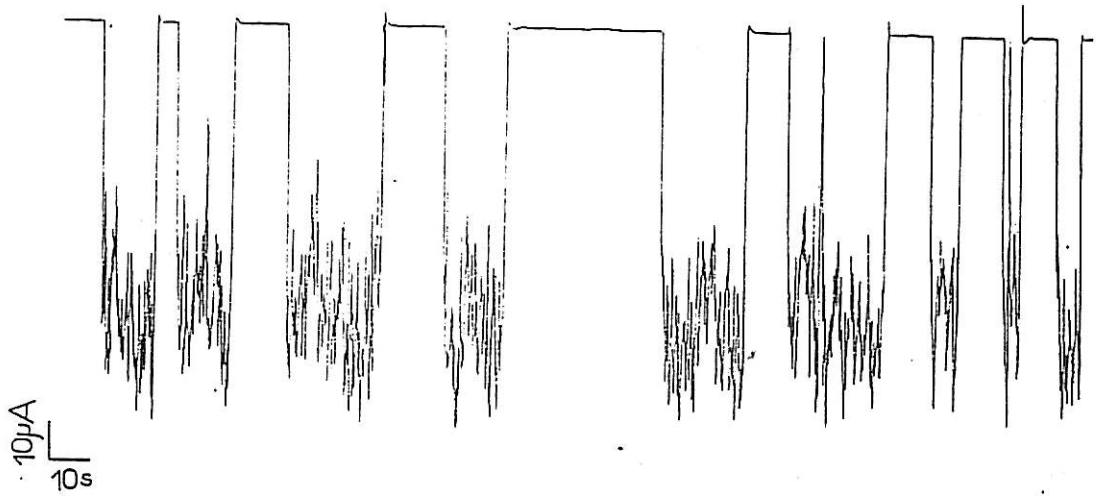


Figure 5.3.a : Enregistrement temporel en régime intermittent ($\Omega_{c1} < \Omega < \Omega_{c2}$) dans les conditions de la figure 5.2.

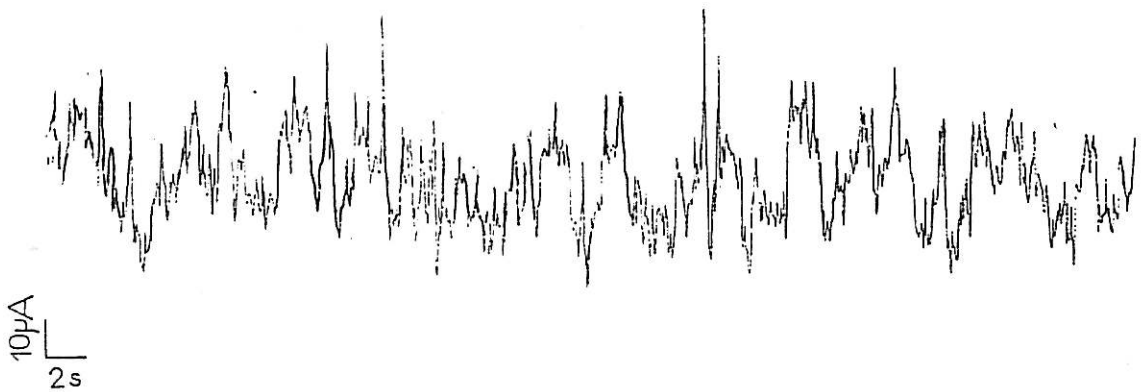


Figure 5.3.b : Enregistrement temporel en régime chaotique ($\Omega > \Omega_{c2}$) dans les conditions de la figure 5.2.

pendant laquelle l'écoulement est pleinement turbulent). Ce facteur d'intermittence, reporté sur la figure 5.4, semble varier linéairement $\gamma \sim (\Omega - \Omega_{c1})$. A partir d'une deuxième vitesse critique Ω_{c2} , un régime chaotique ($\gamma \sim 1$) s'installe (voir enregistrement temporel, Fig. 5.3b). Cependant, dans le cas des solutions relativement diluées $C < C^*$ (C^* est la concentration critique à partir de laquelle on passe d'un régime dilué au régime semi-dilué [5], $C^* \sim MR_F^{-3}$), cette transition accompagnée d'une forte diminution du C.L.D. et d'un régime intermittent disparaît au détriment d'une transition avec apparition de fluctuations du C.L.D., d'autant plus importantes en amplitude que $(\Omega - \Omega_c)$ est grand ($\Omega_{c1} \sim \Omega_{c2}$).

Maintenant que cette transition est bien décrite, pour déterminer l'origine de cette instabilité nous allons focaliser notre attention sur ce que l'on obtient en régime dilué. Comme Ω_{c1} augmente lorsque la concentration est diminuée pour le même polymère [41], les vitesses de rotations nécessaires sont mécaniquement impossibles à atteindre dans le cas du montage utilisé [41]. Pour éviter cette difficulté nous avons préféré augmenter les contraintes élongationnelles en utilisant un solvant de grande viscosité $\eta_s = 73$ CP à 25°C, constitué de 80 % de glycérol et 20 % d'eau [52]. Dans ces conditions nous avons pu obtenir l'apparition d'une telle transition avec un polymère de faible masse moléculaire (Polyox WSR 205, $\bar{M}_w \approx 6.10^5$) et pour des concentrations très faibles nous situant bien en régime dilué (pour le WSR 205, $C^* \approx 1100$ ppm, calculée à partir de sa viscosité intrinsèque $[\eta] = 600$ cm³/g mesurée avec un viscosimètre Low Shear 100). Sur la figure 5.5 nous avons rassemblé les résultats obtenus en reportant les valeurs de S_{max}^{-1} critiques calculées à partir de la formule (5.2) et correspondant à chacune des valeurs critiques Ω_c obtenues pour $C = 200, 500, 600, 1000$ et 1500 ppm. Néanmoins, nous avons, sur les figures 5.6 a et b, reporté l'évolution du courant limite de diffusion I en fonction de la vitesse de rotation Ω , dans le cas des deux faibles concentrations, $C = 200$ ppm et $C = 500$ ppm. Des courbes semblables sont obtenues avec les autres concentrations de la figure 5.5. Dans tous les cas on peut noter un comportement pratiquement newtonien qui s'accompagne brusquement, à partir d'une certaine vitesse critique Ω_c , d'une fluctuation du flux de matière. Ce comportement, nous avons pu l'obtenir avec différents polymères, tels du polystyrène sulfonate (PSS Versa TL 700, $\bar{M}_w \sim 10^6$), du polyox SE 150 (commercialisé par Toyo Soda), d'indice de polydispersité

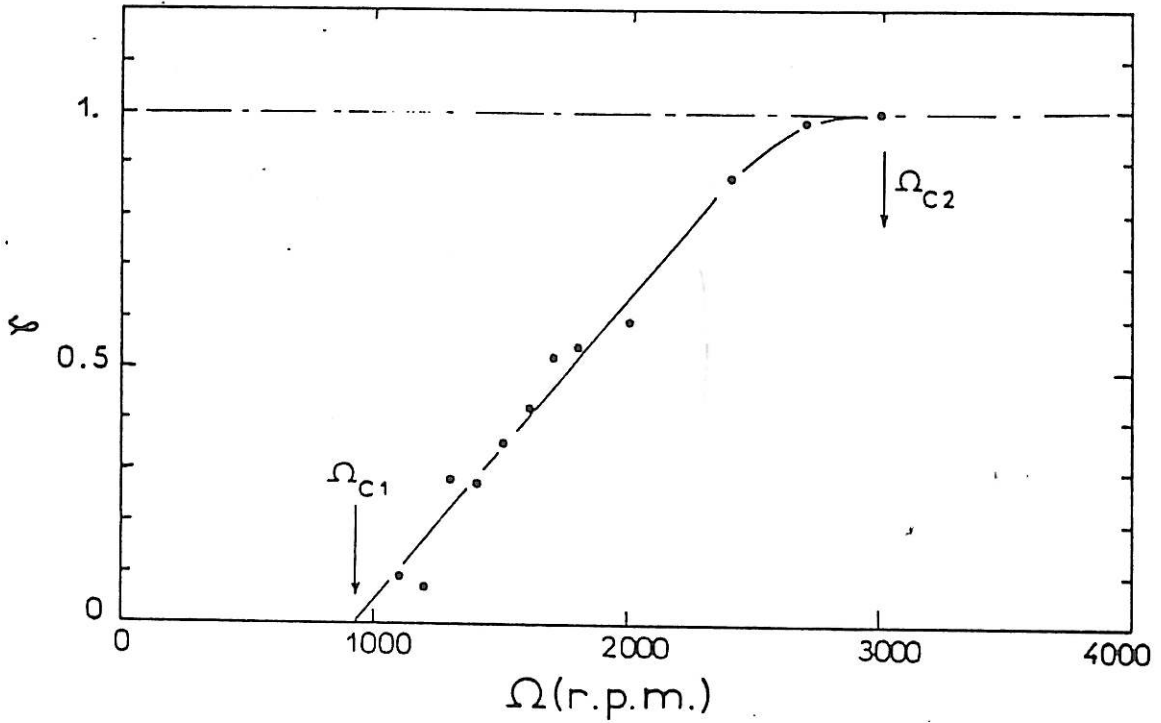


Figure 5.4 : Evolution du facteur d'intermittence γ mesuré dans le cas de la transition de la figure 5.2 en fonction de la vitesse de rotation du disque Ω .

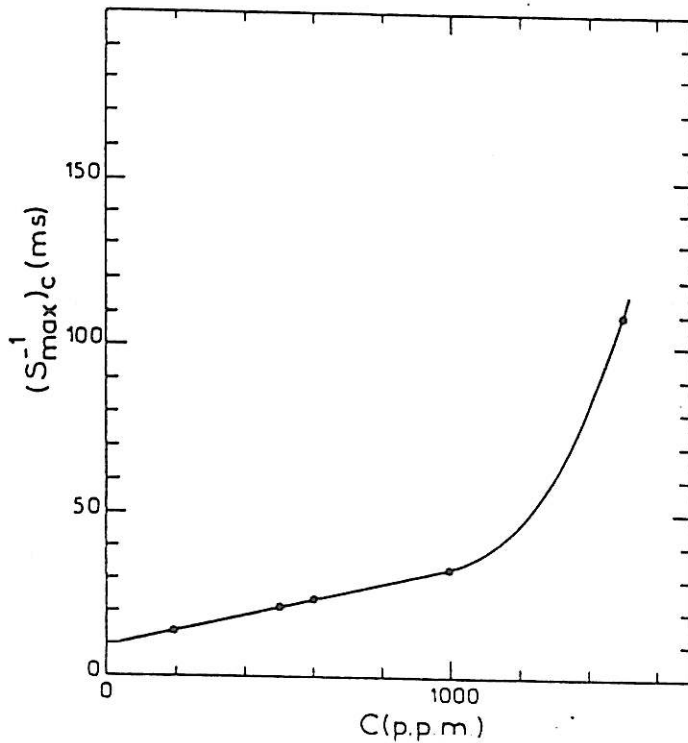


Figure 5.5 : Différentes valeurs de $(S_{\max}^{-1})_c$ calculé à partir de la formule (5.2) et correspondant à chacune des vitesses de rotation critique Ω_c à partir desquelles on peut noter des fluctuations du courant limite de diffusion dans le cas de différentes concentrations de polyoxyéthylène WSR 205 ($M_w \approx 6.10^5$, $C^* \approx 1100$ ppm).

Fig. 5.6.a

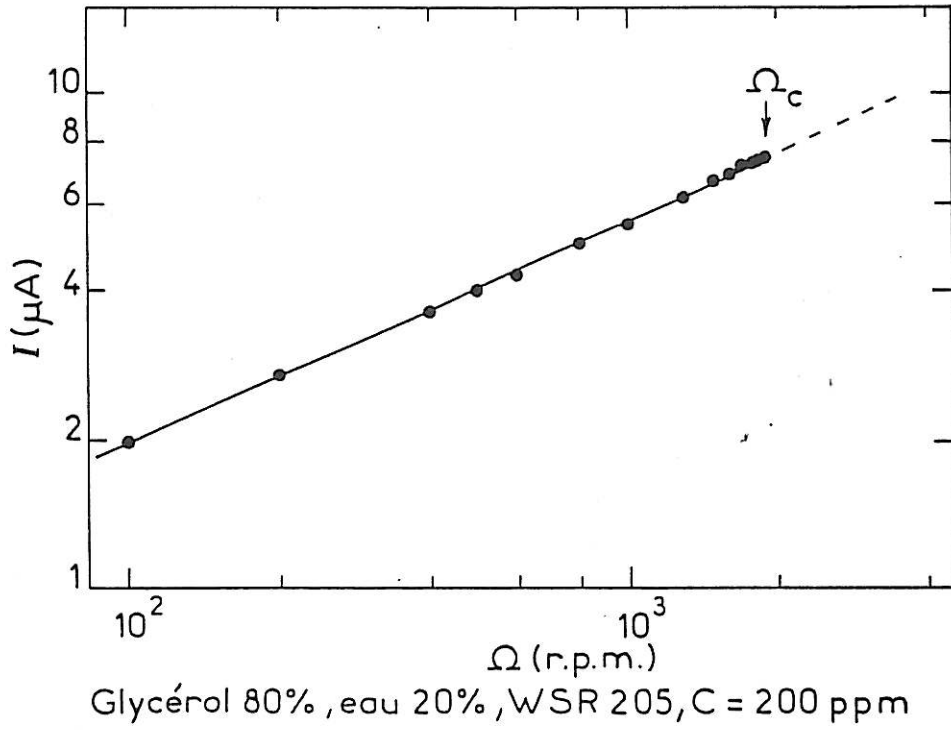
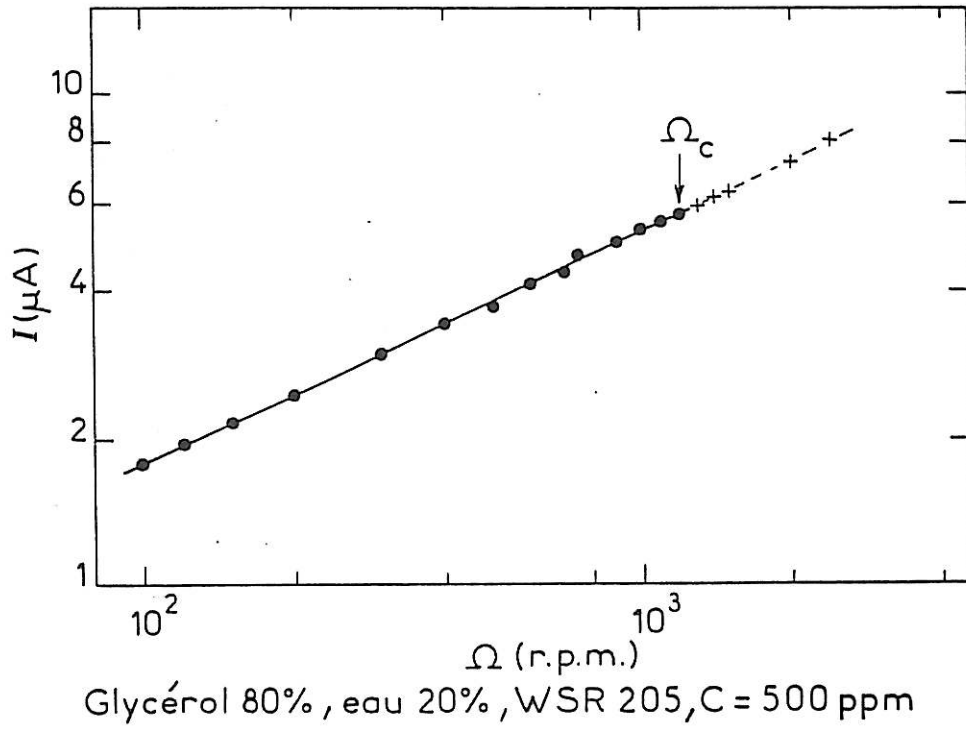


Fig. 5.6.b



$\bar{M}_W/\bar{M}_N \sim 1,12$, avec $\bar{M}_W \sim 1,2 \cdot 10^6$. Enfin, toujours avec un solvant très visqueux (80 % glycérol + 20 % d'eau), nous avons aussi pu obtenir l'apparition de fluctuations sans diminution du courant moyen, avec 50 ppm de polyox coagulant polydispersé ($\bar{M}_W = 5 \cdot 10^6$) à partir de $(S_{\max}^{-1})_c \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{s}$. Noter, par ailleurs, que l'utilisation d'un polymère de faible masse moléculaire (tel le WSR 205, $\bar{M}_W \sim 6 \cdot 10^5$) nous a permis d'élargir l'étendue du régime dilué ($C^* \nearrow$ quand $M \searrow$, car $C^* \sim MR_F^{-3} \sim M^{-0,8}$).

5.3. Origine de l'instabilité

Avec les résultats obtenus en régime dilué et notamment ceux de la figure 5.5, nous pouvons confirmer le lien entre la transition $P \Leftrightarrow E$ attendue dans le cas du disque tournant, comme cela a été décrit au § 5.1, et l'instabilité observée. Ce lien se confirme par le déplacement du seuil d'apparition de cette instabilité en jouant sur la viscosité du solvant, comme cela a déjà été utilisé dans le cas de la fente (cf. § 3.1.2). Augmenter la viscosité du solvant avait donc pour effet d'augmenter $\tilde{\tau}_z$ et de réaliser la condition $S\tilde{\tau}_z > 1$ pour des gradients de vitesse S d'autant plus faibles. L'évolution linéaire en régime dilué de $(S_{\max}^{-1})_c$ en fonction de la concentration, suivie d'une augmentation plus rapide avec le passage en régime semi-dilué, pourrait renforcer le lien avec la transition $P \Leftrightarrow E$. Enfin, pour discriminer entre un effet uniquement moléculaire et un effet uniquement hydrodynamique, nous avons procédé comme dans le cas de la fente à des visualisations de l'écoulement par l'utilisation de très fines particules d'aluminium et un éclairage par un faisceau plan vertical (laser + baguette en verre) réalisant une coupe radiale de l'écoulement. Cette visualisation nous a permis d'observer l'apparition, à partir de Ω_c , d'une turbulence localisée au niveau de la couche limite hydrodynamique de façon uniforme entre le disque et un plan parallèle à ce dernier. Ce plan a tendance à s'éloigner du disque lorsque on continue d'augmenter $\Omega > \Omega_c$. Nous avons aussi, dans le cas de la figure 5.2, procédé à une visualisation qui nous a montré une parfaite corrélation entre l'apparition de cette turbulence localisée au niveau du disque et l'apparition des bouffées intermittentes. Comme il a été très difficile de prendre des photos, nous avons réalisé un film vidéo

décrivant tous les aspects de cette transition ; nous avons aussi effectué des visualisations dans le cas d'un polymère monodisperse Polyox SE 150, $\bar{M}_W \approx 1,2 \cdot 10^6$, $\bar{M}_W/\bar{M}_N \sim 1,12$ (Toyo Soda). Ce film est disponible au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (Jussieu, tour 22, 5e ét.). Par ailleurs, des visualisations par biréfringence d'écoulement font apparaître une nappe biréfringente parallèle au disque et localisée au voisinage de ce dernier [53], corroborant les précédentes visualisations.

Toutes ces observations sont concordantes et nous conduisent à affirmer le rôle important que joue la transition $P \Leftrightarrow E$ dans l'instabilité observée, et de proposer les deux scénarios possibles. Le premier est celui dans lequel la brutalité du changement de conformation de la forme de pelote à celle étirée, de chacune des macromolécules en solution, crée une perturbation hydrodynamique au sein de la solution, et comme ce changement de conformation affecte une grande population de macromolécules qui remplissent la condition $S\tilde{\tau}_z > 1$ (se situant entre le disque et un plan parallèle), on assiste à une agitation hydrodynamique localisée au voisinage de la couche limite hydrodynamique. Un deuxième scénario est celui dans lequel le changement de conformation $P \Leftrightarrow E$ conduit à une stratification de viscosité, ou plus exactement à l'apparition d'un gradient de viscosité $\vec{\nabla}\eta$, car par leur étirement les macromolécules (se trouvant au voisinage du disque) ont un rayon hydrodynamique R_H beaucoup plus important que celui de celles n'ayant pas encore subi cet étirement (loin du disque). Dans ce processus, on aboutit à une situation hydrodynamiquement instable, semblable à celle décrite dans le cas du cylindre (cf. § 4). Ceci nous permet de conclure que les fluctuations du C.L.D. peuvent aussi trouver leur origine dans une instabilité hydrodynamique induite par l'apparition d'un $\vec{\nabla}\eta$ qui lui-même trouve son origine dans la transition $P \Leftrightarrow E$. Il est en effet établi qu'une interface entre deux fluides de viscosité différente et de même densité est très instable en cisaillement (même à de très faibles nombres de Reynolds) [54-63]. On peut cependant retenir le fait que cette instabilité trouve physiquement son origine dans une discontinuité de la vorticité. A noter aussi que la tension interfaciale a un effet stabilisant et c'est la raison pour laquelle de telles instabilités sont très difficiles à étudier expérimentalement. Or, dans notre cas, nous assistons bien à l'apparition d'un gradient de viscosité sans variation de la tension interfaciale, ce qui facilite l'apparition de ces insta-

bilités, indépendamment du nombre de Reynolds. En conclusion, les fluctuations du flux de matière trouvent leur origine dans un changement de conformation des macromolécules présentes dans la solution et cela quel que soit le scénario adopté.

5.4. Analyse spectrale

Afin de vérifier cette conclusion nous avons procédé à une analyse spectrale des fluctuations du courant limite de diffusion qui, dans les conditions de nos expériences, correspond à celle des fluctuations du flux de matière J transféré au niveau du disque. Sur la figure 5.7 nous donnons les densités spectrales de puissance (d.s.p.) des fluctuations du flux de matière $S_{\delta J}(f)$ (où $\delta J = J - \langle J \rangle$ est la composante fluctuante), dans le cas d'une solution de polyoxyéthylène WSR 205 à $C = 2000$ ppm dans un solvant constitué de 70 % de glycérol et 30 % d'eau maintenu à 16°C . Les fluctuations traitées correspondent au régime chaotique décrit précédemment, $\Omega = 3000$ t/mn. Sur cette figure on peut noter l'existence d'un palier en BF, suivi d'une décroissance en loi de puissance, $S_{\delta J} \sim f^{-m}$ en HF, avec $m \approx 3$. Si, par ailleurs, on revient à ce que nous avons développé au Chapitre I, on doit se rappeler que les d.s.p. des fluctuations du flux de matière $S_{\delta J}$ sont reliées aux d.s.p. des fluctuations hydrodynamiques ; c'est-à-dire celles de la vitesse normale au disque traduites par celles du premier coefficient du facteur non nul de cette vitesse normale : $S_{\delta\alpha}$ ($\delta\alpha = \alpha - \langle \alpha \rangle$) (cf. § I.3.2.2 et § I.4).

$$S_{\delta J}(f) = |H_2(f)|^2 S_{\delta\alpha} \quad (5.4)$$

Partant de cette relation et du fait que : $|H_2(f)|^2 \propto f^{-3}$ en HF (cf. formule I.(3.31)), la variation globale des d.s.p. de la figure 5.7 est assurée par le carré du module de la fonction de transfert flux-hydrodynamique $H_2(f)$. Ceci se justifie simplement par le fait que la fréquence de coupure hydrodynamique (cf. Fig. I.3.4) : $f_h^* = 1,71 \Omega/60$ (ici Ω est exprimée en tour/min) est suffisamment élevée ($f_h^* \approx 86$ Hz pour $\Omega = 3000$ t/mn) pour que l'on ne voit pas intervenir la "coloration" hydrodynamique. Dans ces conditions, la fréquence de coupure relevée sur la figure 5.7 est bien la fréquence de coupure massique $f_m^* = 0,2$ Hz. Or, comme $f_m^* = 2,11 \text{ Sc}^{1/3} \Omega/60$

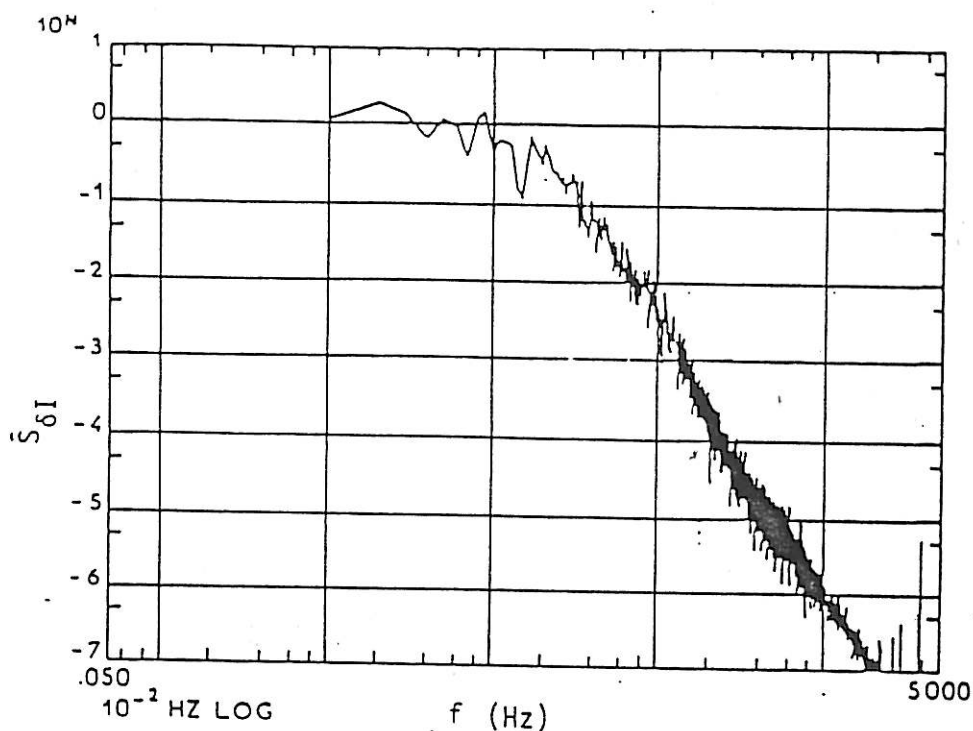


Figure 5.7 : d.s.p. des fluctuations du courant limite de diffusion $\hat{S}_{\delta I}$ normalisées par leurs valeurs B.F. Ces fluctuations sont liées aux instabilités engendrées par la rotation d'un disque à 3000 t/m dans une solution de polyox WSR 205 (C = 2000 ppm ; solvant : 70 % de glycérol et 30 % d'eau).

(cf. Fig. I.3.5., ici $\Omega = \text{t/min}$!), on peut déterminer le nombre de Schmidt Sc . Par ailleurs, il faut noter qu'en régime dilué ou semi-dilué, la présence des macromolécules n'affecte pratiquement pas le coefficient de diffusion de l'ion actif tant que la taille de ce dernier est beaucoup plus petite que la longueur de corrélation ξ du polymère en solution. Ceci est notre cas, ce qui fait qu'à partir du nombre de Schmidt $Sc = \nu/D$ mesuré, et du coefficient de diffusion D dans la solution ($\approx D$ solvant) on arrive à une viscosité de la solution 10 fois plus élevée que celle mesurée à l'aide d'un viscosimètre de couette Low Shear 100 : $\eta_s = 75$ CP (la viscosité du solvant $\eta \approx 40$ CP). Cette valeur élevée de la viscosité de la solution, déterminée à partir de la fréquence de coupure massique, corrobore la conclusion donnée ci-dessus.

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous venons de donner un certain nombre de résultats concernant la dynamique des macromolécules à chaînes linéaires et flexibles en présence d'écoulements élongationnels. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence, d'une façon indépendante de la géométrie de l'écoulement élongationnel choisi, l'existence de la transition brutale -de la conformation de pelote à la conformation étirée- des macromolécules en présence d'une élongation continue. Ceci peut constituer une confirmation expérimentale des prévisions théoriques de De Gennes [5,7] et Hinch [12] de cette transition $P \leftrightarrow E$.

Les écoulements élongationnels étudiés sont de deux natures :

(i) bidimensionnelle (écoulement à travers une fente et celui autour d'un cylindre), (ii) axiale (écoulement à travers un orifice et celui engendré par un disque tournant).

L'étude de la dynamique de ces macromolécules et son interaction avec ces différents écoulements a été effectuée par l'utilisation de deux méthodes de mesure différentes : - l'une basée sur la mesure directe de la dissipation viscoélastique qui accompagne le changement de conformation de ces macromolécules (orifice et fente), - l'autre basée sur les effets de ce changement de conformation sur le transfert massique et sur l'hydrodynamique au niveau d'un cylindre, d'une électrode à disque tournant et finalement au niveau d'une microsonde circulaire excentrée (cette dernière est traitée au chapitre III).

Dans tous les cas nous avons noté l'apparition d'instabilités hydrodynamiques trouvant directement ou indirectement leur origine dans le changement brutal de conformation de ces macromolécules lorsqu'elles remplissent les conditions nécessaires à la transition $P \leftrightarrow E$. L'analyse spectrale de ces fluctuations ne fait apparaître aucune fréquence caractéristique qui pourrait être liée à des modes discrets de relaxation des macromolécules (temps de relaxations de Zimm ou de Rouse). Ceci pourrait avoir pour origine soit un effet de la polydispersité des échantillons de polymères étudiés, soit l'absence

même de modes discrets, de ces chaînes polymériques, qui sont à remplacer par un spectre dont la fréquence de coupure serait la fréquence fondamentale de Zimm [64].

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

- [1] J.L. LUMLEY
Ann. Rev. of Fluid Mech., 1 (1969) 369.
- [2] D. ACIERNO, G. TITOMANLIO, L. NICODEMO
Rheol. Acta, 13 (1974) 352.
- [3] S.T.J. PENG, R.F. LANDEL
J. Appl. Phys., 47 (1976) 4255.
- [4] A. AMBARI, D. BENSEDDIK, E. GUYON
18e Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Paris (1983).
- [5] P.G. DE GENNES
"Scaling concepts in polymer physics", Cornell Univ. Press, Ithaca and London (1979).
- [6] C. TANFORD
"Physical chemistry of macromolecules", Wiley (1961).
- [7] P.G. DE GENNES
J. Chem. Phys., 60 (1974) 5030.
- [8] S. DAOUDI
Thèse d'Etat, Univ. Paris-Sud (1978).
- [9] P. PINCUS
Macromolécules, 9 (1976) 386.
- [10] A. PETERLIN
Pure Appl. Chem., 12 (1966) 563.
- [11] W. KUHN and H. KUHN
Helv. Chim. Acta, 28 (1945) 1533.
- [12] E.J. HINCH
Colloques internationaux du C.N.R.S., n° 233, Brest, Polymères et lubrification (1974) 241.
Phys. of Fluids, 20 (1977) S22.

- [13] F.S. HENEY and Y. RABIN
J. Chem. Phys., 82 (1985) 4362.
Y. RABIN and D.B. CREAMER
Macromolécules, 18 (1985) 301.
Y. RABIN and J.W. DASH
Macromolécules, 18 (1985) 442.
Y. RABIN
J. Polym. Sci., 23 (1985) 11.
Y. RABIN, F.S. HENEY and R.R. PATHRIA
(LJI P-85-332), in "Polymer-Flow Interaction", Y. Rabin Editor (AIP Press, New York), sous presse.
- [14] A. AMBARI, C. DESLOUIS and B. TRIBOLLET
Mass transfer and polymer - Flow interactions close to a wall in elongational and turbulent flows. Drag reduction 84.
- [15] H.T. KIM, S.J. KLINE and W.C. REYNOLDS
J. Fluid Mech., 50 (1971) 133.
A. CRAYA
J. de Phys., 37 (1976) C1-35.
- [16] D.G. CROWLEY, F.C. FRANK, M.R. MACKEY, R.C. STEPHENSON
J. Polym. Sci., 14 (1976) 1111.
- [17] D.P. POPE and A. KELLER
Colloid Polym. Sci., 255 (1977) 633.
- [18] A. KELLER and J.A. ODELL
Colloid and Polymer Sci., 263 (1985) 181.
- [19] A. LYAZID, O. SCRIVENER, R. TEITGEN
VIIe Int. Congr. Rheology, Naples (1980).
- [20] MORSE et FESHBACH
"Methods of theoretical Physics", McGraw Hill (1953) Tome II.
- [21] A. AMBARI, M. BENHAMOU et E. GUYON
A soumettre.
- [22] A. AMBARI
Thèse de Doct-Ing., Univ. Pierre et Marie Curie (Paris VI) (1979).
- [23] A. AMBARI
"Ecoulement des solutions aqueuses diluées de polyoxyéthylène dans une fente très allongée en mince paroi". C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, t. 289 (1979) 1.

- [24] A. EINSTEIN
Ann. Phys. (Leipz.) 19 (1906) 289.
- [25] H. SHIN
Thesis doctor of Sci. "Reduction of drag in turbulence by dilute polymer solutions", M.I.T. (1967).
- [26] E. BILGEN
J. Mécan., 12 (1973) 375.
- [27] D.F. JAMES and J.H. SARINGER
J. Fluid Mech., 97 (1980) 655.
- [28] A. OUIBRAHIM
J.N.-Newt Fluid Mech., 11 (1982) 341.
- [29] T. HASEGAWA
J.N.-Newt Fluid Mech., 15 (1984) 257 et 279.
- [30] S.P. BUROW, A. PETERLIN and D.T. TURNER
- [31] R.A. SAMPSON
Phil. Trans. Roy. Soc., A182 (1891) 449 - Une erreur topographique apparaît dans son résultat final.
- [32] J. HAPPEL et H. BRENNER
"Low Reynolds Number Hydrodynamics" (Noordhorff Ed.) (1973).
- [33] R. ROSCOE
Phil. Mag., 40 (1949) 338.
- [34] R.E. NICKELL, R.I. TANNER and B. CASWELL
J. Fluid Mech., 65 (1974) 189.
- [35] H.L. WEISSBERG
Phys. Fluids, 5 (1962) 1033.
- [36] M. FERMIGIER, P. JENFFER, L. LIMAT, E. GUYON and A. AMBARI
Fourth Intern. Conf. Physico-Chem. Hydrodynamics, Annals of the N.Y. Acad. of Sci., 404 (1983) 87.
- [37] A. AMBARI, P. JENFFER, E. GUYON
"An experimental study of turbulent pair diffusivity in drag reduction".
A soumettre.
- [38] V. LEVICH
"Physicochemical Hydrodynamics" Ed. Printice-Hall (1962).

- [39] G.S. HANSFORD and M. LITT
Chem. Engng. Sci., 23 (1968) 849.
- [40] Z.P. SHULMAN, N.A. POKRYVAILO, V.I. KORDONSKII and E.B. KABERDINA
Progress Heat Mass Transfer, 5 (1972) 177.
- [41] C. DESLOUIS et B. TRIBOLLET
J. Chimie Physique, 72 (1975) 224.
B. TRIBOLLET
Thèse d'Etat, Paris VI, 1978.
- [42] D.F. GRIFFITHS, D.T. JONES and K. WALTERS
J. Fluid Mech., 36 (1969) 161.
- [43] N.D. WATERS and M.J. KING
Quart. J. Mech. Appl. Math., 24 (1971) 331.
- [44] R.W. WILLIAMS
Rheol. Acta, 19 (1980) 548.
- [45] O. WEIN, S. LHOTAKOVA and N.A. POKRYVAJLO
J. Non-New Fluid Mech., 11 (1982) 163.
- [46] R.B. BIRD, O. HASSAGER, R.C. ARMSTRONG and C.F. CURTISS
"Dynamics of polymeric liquids" (Wiley N.Y. 1977) Vol. I.
- [47] H. GIESEKUS
Rheol. Acta, 3 (1963) 59.
- [48] R.H. THOMAS and K. WALTERS
Quart. J. Mech. Appl. Math., 17 (1964) 39.
- [49] K. WALTERS and N.D. WALTERS
Rheol. Acta, 3 (1963) 312.
- [50] G.S. BEAVERS and D.D. JOSEPH
J. Fluid Mech., b9 (1975) 475.
- [51] E.W. WILLIAMS
J. Non-Newt. Fluid Mech., 1 (1976) 51.
- [52] A. AMBARI, H. ABEL, C. DESLOUIS et B. TRIBOLLET
International Workshop on extensional Flows, La Bresse (24-28 janv. 1983).
- [53] C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET, R. CRESSELY et R. HOCQUART
Rheol. Acta, 20 (1981) 29.

- [54] C.S. YIN
J. Fluid Mech., 27 (1967) 337.

- [55] C.H. LI
Phys. Fluids, 12 (1969) 2473.

- [56] A.P. HOOPER and W.G.C. BOYD
J. Fluid Mech., 128 (1983) 507.

- [57] E.J. HINCH
J. Fluid Mech., 144 (1984) 463.

- [58] A.D.D. CRAIK
J. Fluid Mech., 36 (1969) 685.

- [59] D.D. JOSEPH, K. NGUYEN and G.S. BEAVERS
J. Fluid Mech., 141 (1984) 319.

- [60] D.D. JOSEPH, M. RENARDY and Y. RENARDY
J. Fluid Mech., 141 (1984) 309.

- [61] N.D. WATERS
Rheol. Acta, 21 (1982) 488.

- [62] M.E. CHARLES and L.U. LILLELEHT
J. Fluid Mech., 22 (1965) 217.

- [63] T.W. KAO and C. PARK
J. Fluid Mech., 52 (1972) 401.

- [64] P.G. DE GENNES
Cours du Collège de France (1985).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement des solutions aqueuses diluées de polyoxyéthylène dans une fente rectangulaire très allongée en mince paroi.* Note (*) de Abdelhak Ambari, présentée par Paul Germain.

On trouvera ci-après quelques résultats expérimentaux sur l'importante modification du coefficient de débit par l'adjonction de très faibles quantités de polymère. On en donne une interprétation moléculaire. Du point de vue rhéologique, on met en évidence l'existence de deux temps caractéristiques d'une solution diluée de polymère.

Some experimental results on the important modification of the discharge coefficient by addition of very small quantities of polymer will be found below. A molecular interpretation is given here. From the rheological point of view we show the existence of two characteristic times of dilute solution of polymer.

INTRODUCTION. — L'écoulement des solutions aqueuses diluées de polyoxyéthylène à travers les orifices circulaires a été étudié expérimentalement par de nombreux chercheurs ([1] à [4]). Ceux-ci ont successivement enregistré des modifications parfois très importantes du coefficient de débit par l'adjonction de très faibles quantités de polymère.

De notre côté nous avons voulu explorer dans un écoulement bidimensionnel ce phénomène qui, jusqu'à présent, n'a été observé expérimentalement qu'en géométrie circulaire.

INSTALLATION EXPÉRIMENTALE. — Nous avons obtenu une fente très étroite en juxtaposant les côtés tranchants de deux demi-lames de rasoir, collés sur une grande fente préalablement réalisée dans une platine. Cet artifice nous a permis d'atteindre un écartement de $50\ \mu$, tout en maintenant les critères d'une fente en mince paroi; ce qui représente une dimension trois fois plus petite que le plus petit diamètre déjà utilisé pour les orifices. La platine a alors été placée entre deux joints plats; le tout a été ensuite serré entre les extrémités de deux réservoirs parallélépipédiques en Plexiglas, suffisamment grands pour assurer les conditions du réservoir infini. L'installation fonctionne en jet noyé, éliminant ainsi les effets de capillarité.

Le débit a été mesuré par pesée du liquide à sa sortie du réservoir aval. On a mesuré la différence de pression ΔP entre les deux côtés de la fente à l'aide de deux manomètres différentiels, l'un à mercure, l'autre à eau selon la gamme de pression utilisée. Les deux trous de prise de pression ont été percés à 10 mm de part et d'autre de la fente. Les résultats partiels rapportés ci-après ont été obtenus avec une fente rectangulaire très allongée, ayant pour largeur $50\ \mu\text{m}$ et pour longueur 5,71 mm, le rapport de contraction $m=0,001$.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons étudié les variations du coefficient de débit C_q qui est défini par la formule $Q=C_q \cdot 2e \sqrt{2\Delta P/\rho}$, en fonction du gradient de vitesse $G=U/2e$:

Q , débit par unité de longueur de fente;

$2e$, largeur de la fente;

ΔP , différence de pression entre l'amont et l'aval de la fente;

U , vitesse débitante;

ρ , masse volumique du liquide.

Après vérification sous microscope, nous avons voulu nous assurer que nos lames donnaient de bons résultats en effectuant des essais avec de l'eau déminéralisée. Ceux-ci concordaient avec les résultats déjà connus pour les fentes en mince paroi [5]. Après dépouillement des résultats, obtenus pour trois échantillons [13] de différentes masses moléculaires et pour différentes concentrations, nous avons constaté que le coefficient de

débit C_q au travers d'une fente rectangulaire très allongée en mince paroi est complètement modifié par l'adjonction de très faibles quantités de polyoxyéthylène. La figure 1 (les légendes indiquent respectivement la largeur de la fente, le produit utilisé, la concentration et le type de manomètre utilisé) montre que C_q croît, prenant des valeurs supérieures à celles obtenues pour l'eau, ce qui correspond, pour un même débit, à une réduction de la différence de pression ΔP . Après avoir atteint un maximum, ce coefficient décroît lentement tant que le gradient de vitesse est inférieur à une valeur critique G_{max} . Si on continue à augmenter la différence de pression ΔP , on assiste à une chute brutale et simultanée du coefficient de débit et du gradient de vitesse, ce dernier prenant alors une valeur minimale G_{min} . Cette transition,

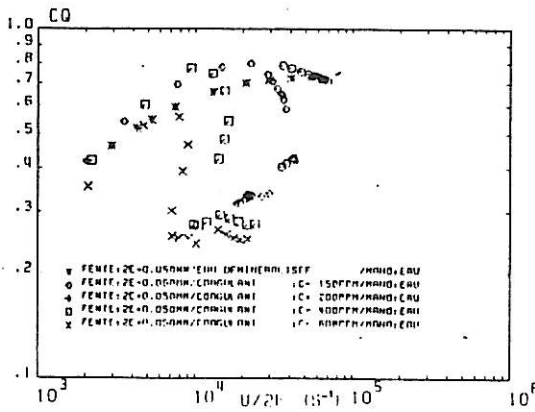


Fig. 1

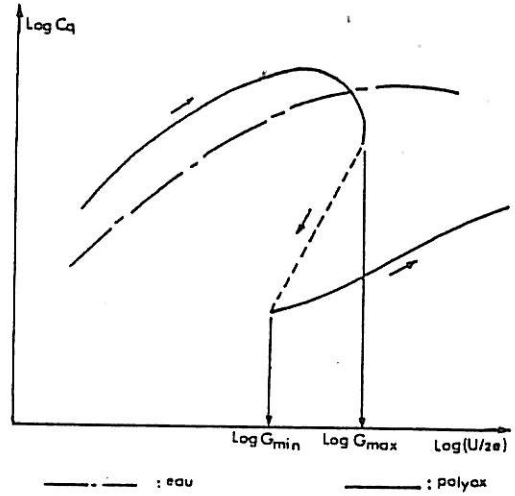


Fig. 2

correspondant à un régime instationnaire, devient moins brutale quand on augmente la concentration. En augmentant toujours la différence de pression ΔP , le coefficient de débit et le gradient de vitesse recommencent à croître, allant rejoindre les valeurs obtenues pour l'eau (le croquis 2 donne l'allure générale des courbes).

La présence d'une instabilité, lors de la transition, nous a permis de constater que pour déterminer les valeurs extrêmes de G_{max} et de G_{min} , il faudrait opérer respectivement dans les sens ΔP croissant puis décroissant.

Il est important de noter que cette analyse a été présentée en terme de coefficient de débit, dans le seul but de permettre une comparaison avec les résultats obtenus, pour les orifices circulaires, par les autres chercheurs : ceux-ci avaient en effet utilisé ce même paramètre. Cependant, comme nous travaillons à de faibles nombres de Reynolds, et comme, en conséquence, les termes de viscosité sont prépondérants, il semble préférable de présenter les résultats en substituant au coefficient de débit le paramètre $\Delta P_+ = \Delta P \cdot 2e/\eta_0 \cdot U$, où η_0 est la viscosité du solvant (voir fig. 3 et 4).

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Écoulement d'une solution de « Polyox » WSR 301 à travers la fente utilisée dans cette étude (concentration massique $C=400 \cdot 10^{-6}$).

INTERPRÉTATION. — L'existence de deux gradients de vitesse critiques G_{\max} et G_{\min} avec une transition discontinue, accompagnée de l'apparition d'un écoulement instable est liée au fait que l'on soumet les molécules flexibles (peut être sous forme d'agrégats compacts du fait de leur dilution dans l'eau) à un champ de gradient de vitesse très élevé de nature élongationnelle au voisinage de l'entrée de la fente [6]. Dans ces conditions nous pensons qu'il s'est produit un changement de conformation des macromolécules de l'état pelote à l'état étiré (transition

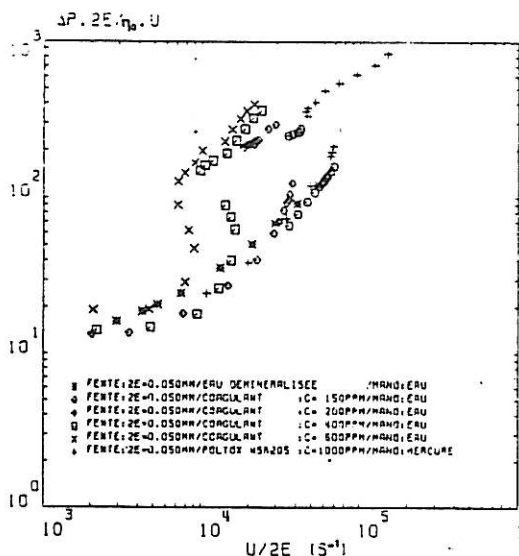


Fig. 3

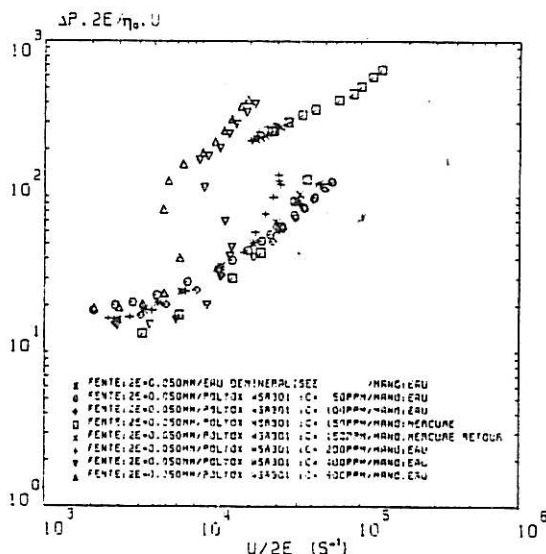


Fig. 4

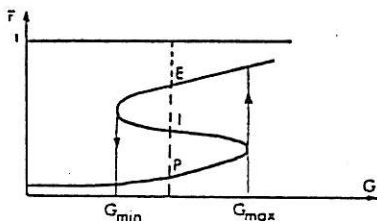
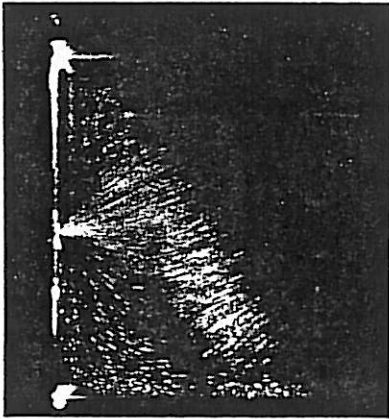
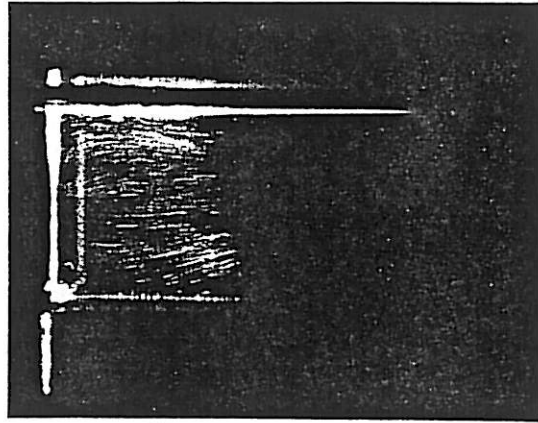


Fig. 5. — La transition $P \leftrightarrow E$ d'une macromolécule isolée dans un champ de gradient de vitesse longitudinal d'après (7) : $\bar{F} = r/Z \cdot a$; r , longueur de la macromolécule; Z , nombre de monomères; a , longueur d'un monomère.

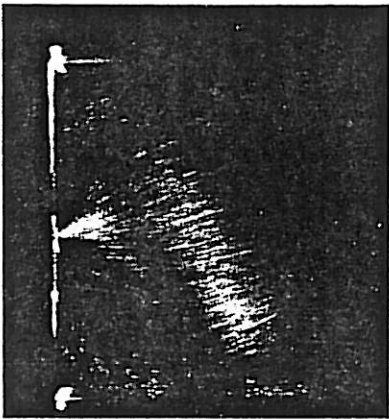
du premier ordre) tel que l'a décrit P. G. de Gennes [7]. En effet la courbe de l'élongation de la macromolécule en fonction du gradient de vitesse a la forme d'un S (croquis 5 d'après [7]) et présente de ce fait la possibilité d'hystérésis, dans le cas où la macromolécule voit un gradient de vitesse constant le long de sa trajectoire : suivant la valeur de G , on peut avoir un seul état d'équilibre stable sous la forme pelote pour $G < G_{\min}$, ou un seul état stable sous la forme étirée pour $G > G_{\max}$, cependant pour $G_{\min} < G < G_{\max}$ on a trois possibilités, un état stable sous la forme pelote (P), un état instable (I) et un état stable sous la forme étirée (E). Les limites G_{\min} et G_{\max} sont respectivement de l'ordre de $1/\tau_R$ et de $1/\tau_0$ (τ_R : 1^{er} temps de relaxation de Rouse [8], τ_0 : 1^{er} temps de relaxation de Zimm [9]). D'autre part il a été suggéré ([7], [10], [11]) que dans un champ de gradient de vitesse G de type longitudinal et pour G suffisamment grand (dépassant une certaine valeur critique G_c) une macromolécule isolée flexible pourrait passer abruptement d'une forme pelote (coil) à une forme étirée (stretch).



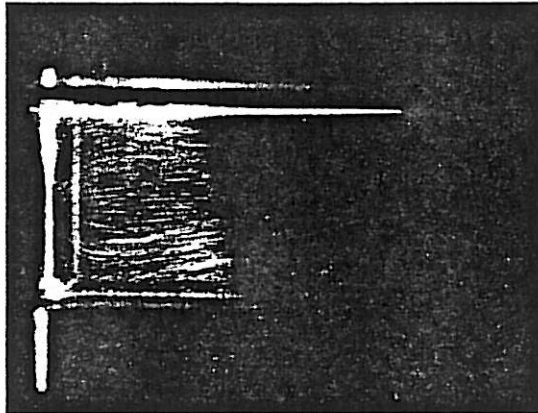
$\frac{U}{2e} = 7860 \text{ s}^{-1}, \quad \Delta P_+ = 31$
avant la transition



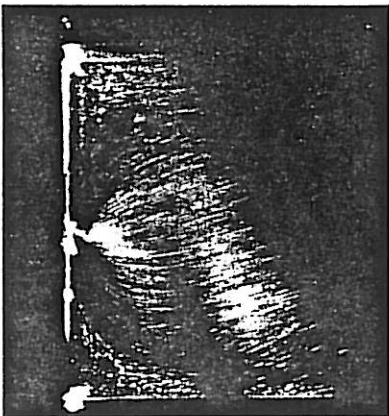
$\frac{U}{2e} = 8850 \text{ s}^{-1}, \quad \Delta P_+ = 44$
avant la transition.



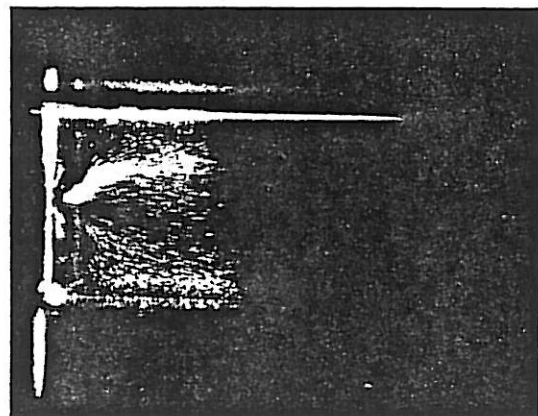
$\frac{U}{2e} = 11130 \text{ s}^{-1}, \quad \Delta P_+ = 89$
pendant la transition



$\frac{U}{2e} = 10460 \text{ s}^{-1}, \quad \Delta P_+ = 116$
pendant la transition.



$\frac{U}{2e} = 12050 \text{ s}^{-1}, \quad \Delta P_+ = 235$
après la transition.



$\frac{U}{2e} = 15400 \text{ s}^{-1}, \quad \Delta P_+ = 395$
après la transition.

Malgré la similitude des deux phénomènes, celui de la transition $P \leftrightarrow E$ d'une macromolécule isolée placée dans un champ de gradient de vitesse élongationnel et celui observé expérimentalement sur un grand nombre de macromolécules placées dans un champ de gradient de vitesse du même type, on ne peut, à ce stade, affirmer que le phénomène observé constitue une mise en évidence expérimentale de cette transition $P \leftrightarrow E$, tant que la discrimination entre un effet principalement moléculaire et un effet principalement hydrodynamique n'est pas clairement établie. A cette fin nous avons procédé à une visualisation dans les deux plans de symétrie de l'écoulement, à l'amont de la fente. L'écoulement a été visualisé en ajoutant au fluide des particules d'aluminium et en l'éclairant intensément dans le plan de symétrie perpendiculaire à l'axe d'observation. L'analyse successive de toutes les photos de visualisation dont six particulièrement représentatives sont données sur la planche, semble confirmer l'absence d'un changement important des lignes de courant quand G est voisin de G_c . Ce n'est que bien au delà de la transition que l'on constate un changement des lignes de courant. On a en outre pu remarquer que l'évolution de ces lignes de courant est la même dans les deux plans de symétrie. A la lumière de cette analyse on peut dire qu'un effet principalement hydrodynamique, qui se traduirait nécessairement par un changement des lignes de courant lors de l'apparition du phénomène, n'est peut être pas à envisager et de ce fait, une interprétation principalement moléculaire ne paraît pas devoir être écartée.

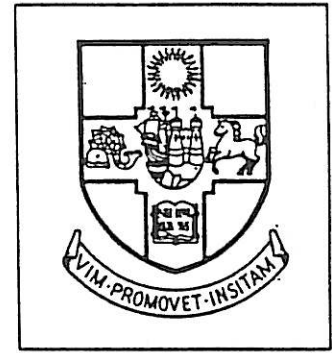
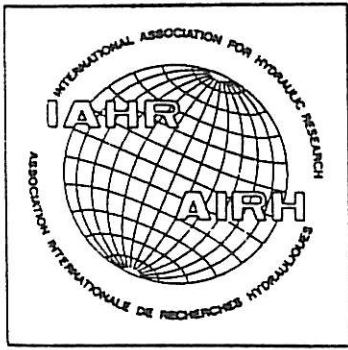
CONCLUSION. — Du point de vue moléculaire nous pensons que le phénomène observé pourrait trouver son origine, principalement, dans un changement de conformation des macromolécules, suivant la transition $P \leftrightarrow E$ prévue théoriquement par P. G. de Gennes [7], et par E. J. Hinch ([10], [12]) qui la considère comme l'instrument principal de la réduction de frottement (effet Toms).

Du point de vue de la mécanique des fluides ces deux gradients de vitesse critiques G_{\max} et G_{\min} permettent de mettre en évidence l'existence de deux temps caractéristiques $t_{c1} \sim 1/G_{\max}$ et $t_{c2} \sim 1/G_{\min}$ d'une solution de polymère. Ces deux temps sont dans un rapport qui peut atteindre deux.

(*) Remise le 26 février 1979 et acceptée, après révision, le 2 juillet 1979.

- [1] H. G. BATE, *Nature*, 216, 1967, p. 1100.
- [2] W. B. GILES, *Nature*, 224, 1969, p. 584.
- [3] E. BILGEN, *J. Mécan.*, 12, 1973, p. 375.
- [4] J.-M. PIAU, *Comptes rendus*, 279, série B, 1974, p. 373.
- [5] A. FORTIER, *Cours d'hydrodynamique supérieure*, Faculté des Sciences de Paris, 1953.
- [6] A. B. METZNER et A. P. METZNER, *Rheologica Acta*, 9, 1970, p. 174.
- [7] P. G. DE GENNES, *J. Chem. Phys.*, 60, 1974, p. 5030.
- [8] P. E. ROUSE, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1272.
- [9] B. H. ZIMM, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 269.
- [10] E. J. HINCH, *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, n° 233, Brest, *Polymères et lubrification*, 1974, p. 241.
- [11] S. DAOUDI, *Étude des polymères dans des situations de déformations fortes* (Thèse de docteur ès-sciences physiques, 22 mars 1978, Université Paris-Sud).
- [12] E. J. HINCH, *Phys. Fluids*, 20, n° 10, Pt. II, octobre 1977, p. 22.
- [13] Polyoxyéthylène $(CH_2 - CH_2 - O)_n$: produit commercialisé sous la dénomination « Polyox » par Union Carbide. « Polyox » WSR 205 ($\bar{M}_w = 6 \cdot 10^5$), « Polyox » WSR 301 ($\bar{M}_w = 4 \cdot 10^6$), « Polyox » coagulant ($\bar{M}_w = 5 \cdot 10^6$) (\bar{M}_w : masse moléculaire moyenne en poids).

Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris-VI,
Laboratoire de Mécanique expérimentale des Fluides,
campus universitaire, Bât. n° 502, 91405 Orsay.



Drag Reduction

Papers presented at the Third International Conference on Drag Reduction

Conference held on the Fundamentals and Applications
of Polymer Drag Reduction in Liquid Flows
at the University of Bristol, 2-5 July 1984

Edited by
R. H. J. Sellin and R. T. Moses
University of Bristol

MASS TRANSFER AND POLYMER - FLOW INTERACTIONS CLOSE TO A WALL
IN ELONGATIONAL AND TURBULENT FLOWS

A. Ambari^{*,}, C. Deslouis, B. Tribollet

Physique des Liquides et Electrochimie, CNRS, Université Pierre et Marie Curie
4, Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05 - FRANCE

^{**} Also Laboratoire d'Hydrodynamique et Mécanique Physique
E.S.P.C.I., 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05

The drag reduction phenomenon by high polymer additives has received a great attention since the first work by Toms but mainly devoted to the modifications of momentum transfer as regards to the pure newtonian turbulent situation, and reviewed in the paper of Lumley [1].

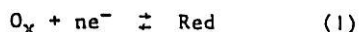
In contrast, only few experimental studies deal with the concurrent modifications on the transfer of the associated scalar quantities, i.e. mass and heat transfer. As to mass transfer, direct correlations between the reductions of the mass transfer rate and the skin friction with dilute polymer solutions have been demonstrated either for internal flows (e.g. Virk et al for the pipe flow [2]) or external flows (e.g. Deslouis et al for the rotating disk system [3]). In refs [2,3], a similar conclusion was drawn about the decrease of the eddy diffusivity explained by a drastic damping of the turbulent microscale in the conditions of the maximum drag reduction effect.

Measurements by a forced Rayleigh technique led also Ambari et al [4,5] to display the same behavior for the thermal diffusivity, in these solutions flowing in a rectangular channel. The data were obtained in the turbulent core.

The damping of the small structures was evidenced earlier by LDA experiments reported e.g. by Scrivener et al [6], in the same geometry or by M.C. Comb et al [7] for a grid turbulence. In this work, we present an experimental study of mass transfer in dilute polymer solutions, in the general framework of the polymer-flow interactions which include not only the drag reduction phenomenon but also the anomalous transitions appearing for laminar elongational flows. To this end, we selected the rotating disk system which allows us to obtain, with the same device, laminar, transition and turbulent flows by an appropriate choice of the rotation speed.

PRINCIPLE OF THE ELECTROCHEMICAL METHOD :

The mass fluxes are measured by means of a redox reaction evolving at an electrode embedded at the wall. If a "high" enough overvoltage is applied at the electrode, one species can be consumed at its interface with the fluid fast enough so that a perfect mass sink is obtained at the wall ($C_w = 0$).



The limiting diffusion current I measured in such conditions is proportional to the mass transfer rate J ($J = D \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_0$) as follows :

$$I = n F J$$

D is the molecular diffusion coefficient and F is the Faraday number. In this work, the reaction $Fe(CN_6)^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN_6)^{4-}$ has been used on a

platinum electrode with a large excess of supporting electrolyte $KCl(M)$ so as to eliminate the migration current due to electric field ($Fe(CN_6)^{3-} = Fe(CN_6)^{4-} = 10^{-2}$).

The disk system consisted of a truncated cone in insulating material (Plexiglass) with a small base angle, the cross section of which generated the flow under investigation. A small circular microelectrode (ϕ 80 μm) located at $r = 2.7$ cm from the rotation axis allowed us to study the laminar flow but also the transition and the turbulent flow. The external disk radius was 3 cm.

LAMINAR FLOW FIELD :

The laminar flow field created by an infinite disk rotating in an incompressible fluid with constant physical properties was first studied by Von Karman [8]. The velocity components can be written in the following form by use of quantities characteristic of the boundary layer :

$$v_r = r\Omega F(\xi), \quad v_\theta = r\Omega G(\xi) \quad \text{and} \quad v_y = \sqrt{\nu\Omega} H(\xi) \quad (2)$$

with $\xi = y\sqrt{\Omega/\nu}$.

r , θ and y are the radial, circumferential and axial coordinates in a cylindrical system. Ω is the angular velocity ($rd.s^{-1}$) and ν the kinematic viscosity. The rate of strain tensor may be derived and thus the elongational gradient S may be calculated and is equal to $2F\Omega$. This is the most salient feature for the polymer study : all the fluid particles entering the boundary layer bear the same elongational gradient at a given distance from the wall.

From [8], the maximum value of $F(\xi)$ is of the order of 0.18 at reduced axial distance $\xi \sim 1$ and therefore $S_{max} \sim 0.36\Omega$. According to theoretical predictions by de Gennes [9] and Hinch [10] namely for an elongational gradient S high enough (exceeding a critical value S_c) a linear flexible chain polymer, originally under a coil shape, could be sharply stretched into a fully extended shape. This coil \rightarrow stretch transition is expected when the criterion $S_c \tau_z > 1$ is fulfilled [11]

$$\text{where} \quad \tau_z = \frac{\eta_s R_F^3}{k_B T} \quad (3)$$

is the Zimm relaxation time of the polymer coil in an infinitely dilute solution, η_s is the solvent viscosity and R_F is the Flory gyration radius.

MASS TRANSFER ANALYSIS :

The mass balance equation relating the time varying concentration field c , to the velocity may be written as :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad } c = D \nabla^2 c \quad (4)$$

If the microelectrode diameter, d , is very small, then the concentration profile cannot be developed far from the wall.

Cochran [12] has shown that the dimensionless velocity components may be written as series expansions for small values of ξ :

$$F(\xi) = 0.51023 \xi + \dots, G(\xi) = 1 - 0.61592 \xi + \dots$$

$$\text{and } H(\xi) = -0.51023 \xi^2 + \dots \quad (5)$$

The term v_y which varies as y^2 may be disregarded in equ(4) and the equation depends only on the tangential component $v_x (v_x = (v_r^2 + v_\theta^2)^{1/2})$.

(i) Time average values :

The integration of equ(4) yields in terms of time average values.

$$\bar{J} = D \iint_A \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} r d\theta dr = \frac{Dc_\infty}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{\bar{\gamma} \Omega^{1/2} \nu^{-1/2} r}{9Dd} \right)^{1/3} \quad (6)$$

with $\bar{\gamma} = (\bar{F}'^2(o) + \bar{G}'^2(o))^{1/2}$

A is the electrode area. The quantities with over bars are time averages.

(ii) Analysis of the instabilities :

In the same way as in the hot wire anemometry technique, the instantaneous mass transfer fluctuations can be related to the velocity fluctuations. It is known that, in the framework of a linear theory and assuming the system as ergodic, the mass flux power spectrum density (psd) ω_1 can be linked through the following relationship:

$$\omega_1 = ||H(j\omega)^2|| \omega_2 \quad (7)$$

$H(j\omega)$, which is the transfer function between sine wave variations of low amplitude of these quantities, must be calculated or measured.

For a microelectrode v_x is the tangential component. From above it comes :

$$v_x = (\bar{\gamma} + \tilde{\gamma}) \Omega^{1/2} \nu^{-1/2} r y \quad (8)$$

Then $\frac{\tilde{v}_x}{\bar{v}_x} = \frac{\tilde{\gamma}}{\bar{\gamma}}$; the superscript \sim is for the time dependent perturbing quantities.

To calculate the transfer function $H(j\omega)$, several attempts were done to solve the mass balance equation relating the concentration field to the velocity field. The analytic solutions disregarded the longitudinal diffusion which must be taken into account at the edge of a microelectrode [13]. The numerical solutions considered an ideal rectangular microelectrode with a position very well defined with respect to the flow lines [14]. These simplifications were too crude and both solutions failed to accurately predict the microelectrode response. More precisely, the response shape was correct but the absolute frequency dependence was wrong and it appeared necessary to experimentally determine the unknown numerical factor. Therefore direct measurement of this transfer function was performed by using a modulated flow. If this type of flow is generally difficult to carry out, it is not the case for a rotating disk system. The frequency response analysis of an electrochemical current \bar{I} to a sinusoidal speed modulation Ω at a rotating electrode is in fact a new experimental method used by electrochemists [15]. By this way, the transfer function $\bar{I}/\bar{\Omega}$ is directly measured and can be split up as the product of two transfer functions :

$$\frac{\bar{I}}{\bar{\Omega}} = \frac{\bar{I}}{\bar{\gamma}} \cdot \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\Omega}} \quad \text{with} \quad H(j\omega) = \frac{\bar{\gamma}}{\bar{\Omega}} \quad (9)$$

The hydrodynamic transfer function $(\bar{\gamma}/\bar{\Omega})$ depends on the dimensionless frequency p ($p = \frac{\omega}{\Omega}$) [16] and $H(j\omega)$ is a function of the dimensionless frequency $p S_c^{1/3}$ [17]. By using different electrochemical solutions corresponding to different Schmidt numbers S_c ($S_c = \nu/D$) the both transfer functions can be determined from the measurements. On the figure 1, the normalized function : $||H_N(j\omega)|| = ||H(j\omega)||/H(o)$ is given versus the dimensionless frequency $p S_c^{1/3}$. When the frequency tends towards zero, \bar{I} tends towards the derivative of the stationary current \bar{I} with respect to the velocity gradient. From (6) :

$$\frac{\partial \bar{I}}{\partial y} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{3} \frac{\bar{I}}{y}$$

$$S_o ||H(j\omega)|| = \frac{1}{3} \frac{\bar{I}}{y} ||H_N(j\omega)|| \quad (10)$$

When the frequency tends towards infinity, the convective terms in the mass balance equation (4) become then negligible as regards to the diffusive terms, then an asymptotic solution can be obtained in the form $||H(j\omega)|| \propto (p S_c^{1/3})^{-1.5}$. This solution is in agreement with the experimental transfer function given in figure 1.

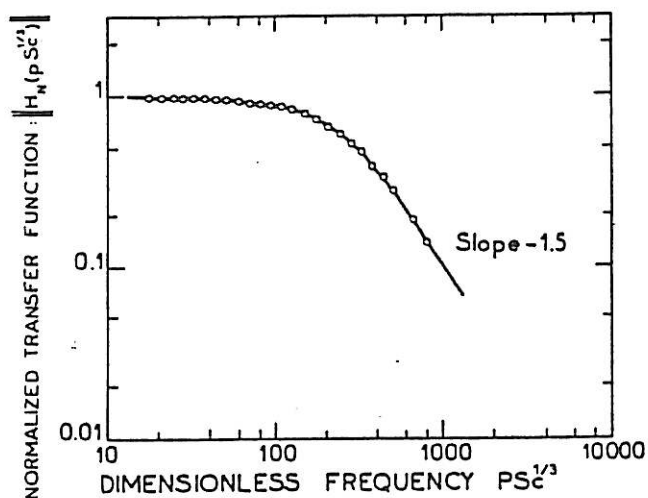


Figure 1 : Amplitude of the transfer function vs the dimensionless frequency for the microelectrode used in the following measurements.

RESULTS :

(i) Time average values :

According to earlier works, namely by Gregory, Stewart and Walker [18], three domains can be characterized in a newtonian fluid, i.e. the laminar, transition and turbulent flows.

From the time average data for the mass transfer rate on the microelectrode reported in figure 2, only two domains are visible : the first one below a Reynolds number Re ($Re = \frac{\Omega r^2}{\nu}$) of $3.2 \cdot 10^5$ ($\Omega = 398 \text{ rd.s}^{-1}$ or 3800 rpm), corresponds to a mass transfer equation of the form $\bar{I} = \Omega^{1/2}$ previously established in laminar flow [19].

The second domain, above this Re value, fits an equation like $\Gamma \propto \Omega^{0.6}$ corresponding to a fully developed turbulent flow [20]. However, fluctuations occur much below this critical Re number of $3.2 \cdot 10^5$, and have been ascribed to the development of Stewart vortices [18]. In fact, when considering the turbulent mass transfer intensity of these fluctuations (figure 7□) in water, a second critical Re number of $1.4 \cdot 10^5$ ($\Omega \sim 180 \text{ rd.s}^{-1}$ or 1700 rpm) marking the onset of these vortices can be measured. It may be noticed in the same figure, that the maximum turbulent intensity corresponds to $Re \sim 3.2 \cdot 10^5$, i.e. the first critical Re determined from the time average data of figure 1.

Since the Stewart vortices represent large scale fluctuations, they bring no significant increase of the time average value. The observed behaviour above $Re \sim 3.2 \cdot 10^5$ may then be assigned to the breaking of those vortices which generates an inertial and a dissipating microscales giving rise to an increase of the wall velocity gradient.

When small amounts of "PEO coagulant" ($M_v \sim 5 \cdot 10^6$) are added to the solution, (e.g. 50 and 100 ppm in figure 2), a deviation with respect to the solvent curve is observed, starting from small Ω values (31.4 rd.s^{-1} or 300 rpm). On the same time, and when increasing Ω , instabilities take place, in a velocity range far below the onset of the Stewart vortices in water. The critical Ω^* - and therefore S^{*-} - values were determined by considering the velocity for which the derivative of the fluctuations power with Ω is maximum (point of inflection on the curves (o), (x) and (e) in figure 7). The obtained values for S^{*-1} lie between 3 and $4 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ and are of the same order of magnitude as the Zimm relaxation time, $\tau_z \cdot 10^{-2} \text{ s}$, according to eq(3).

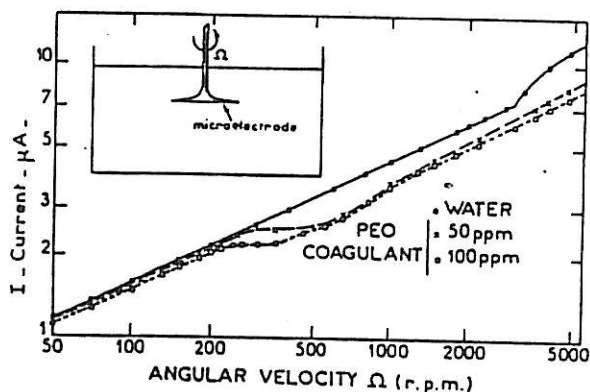


Figure 2 : Variation of the time average current of the microelectrode ($\phi = 80 \mu\text{m}$, $r = 2.7 \text{ cms}$) vs the angular velocity for water and PEO solutions in laminar, transition and turbulent flows.

(ii) Power spectrum densities (psd) :

The different psd of the fluctuations of the diffusion current have been calculated by means of a Fourier analyzer HP 5451C.

a. Laminar flow :

In figure 3 are displayed, for the same angular velocity (105 rd.s^{-1} or 1000 rpm), the psd of the diffusion current fluctuation for a 50 and 100 ppm PEO solutions. The background noise, recorded in the solvent, is recalled in dashed line and falls much lower. These spectra reveal the same features that are an horizontal plateau at low frequencies followed at higher frequencies by a sharp decreasing power-law domain with an exponent smaller than - 3.

Due to the outstanding role of the transfer function $H(j\omega)$ on the shape of the psd of mass transfer, we deduced the psd of the velocity fluctuations w_y by use of equation (7). The function $H(j\omega)$ was calculated on the basis of a laminar mean flow distribution and by use of the time average diffusion current values given in figure 2. The resulting relative psd $\frac{w_y}{\bar{w}_y}$ have been plotted in figure 4. The psd corresponding to the 100 ppm solution shows a lower cut-off frequency than the 50 ppm solution.

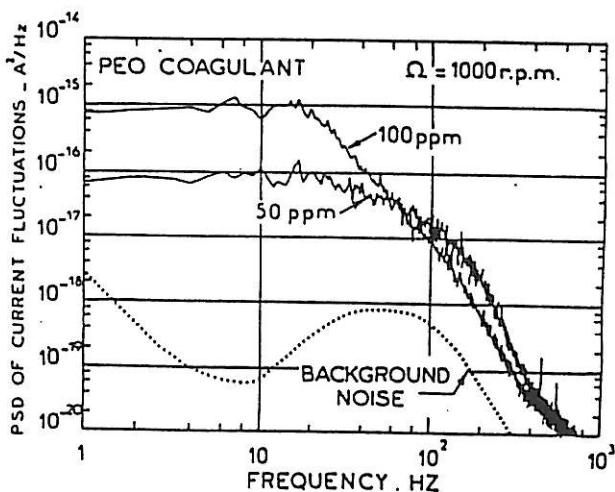


Figure 3 : psd of current fluctuations for two PEO solutions and for water (background noise).

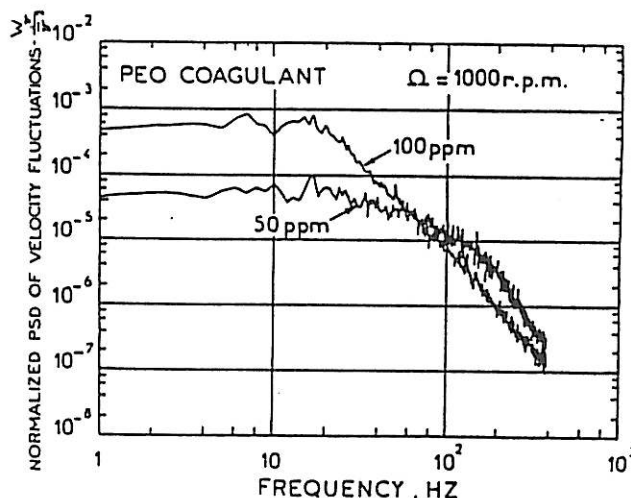


Figure 4 : Same data as in figure 3 corrected by means of eq(7).

b. Transition flow :

In what follows, the psd of the velocity fluctuations only will be presented, after the procedure defined previously of taking out the effect of the mass transfer attenuation. In figure 5 are plotted the spectra for water and for a 50 ppm PEO solution at $\Omega = 230 \text{ rd.s}^{-1}$ (or 2200 rpm), i.e. in transition flow for water: The spectrum in water shows a rather complex shape with a marked shoulder centered around 400 Hz which contains a significant part of the energy of the overall fluctuations. This frequency band is related to the Stewart vortices.

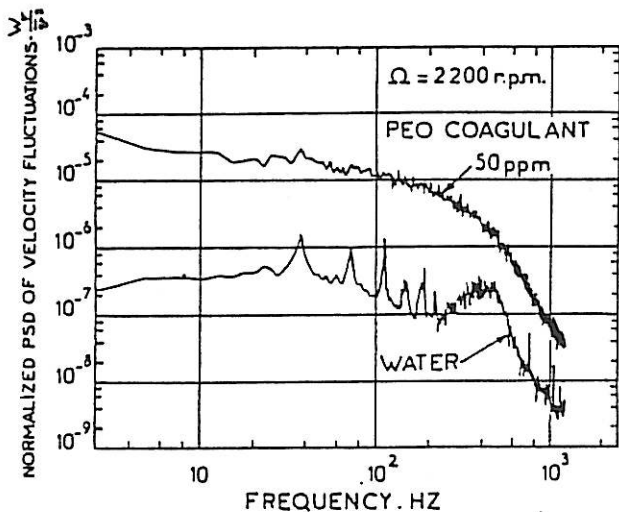


Figure 5 : psd of the velocity fluctuations in transition flow.

In PEO solution, the spectrum appears more smoothed the peaks assigned to the fundamental ($\sim 40 \text{ Hz}$) and harmonics of the angular velocity as well as that of the Stewart vortices having vanished. On the same time, the energy level is considerably increased at all frequencies.

c. Turbulent and drag reduction regimes :

The spectra for water and PEO solution shown in Figure 6 exhibits similar features. However, a cross-over of the curves happens at about 1 kHz where begins the inertial subrange, the energy contained in the large structures being higher for the PEO solution and on the contrary the smaller structures appearing more damped in the PEO solution.

In the inertial subrange, a dependence of the form $W_v = f^{-2}$ for water is found, at variance with the usual "five-third" Kolmogorov law. Such a behaviour has been predicted earlier for Lagrangian type measurements. In the PEO solution, the slope of the HF range portion of the curve equals about - 4 as for the laminar and transition flows.

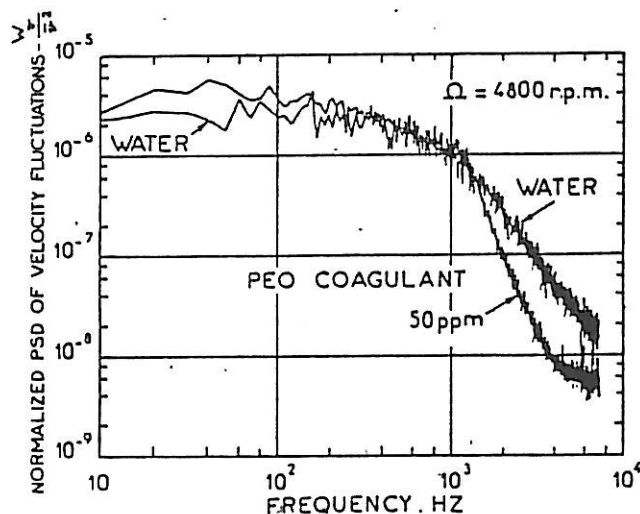


Figure 6 : psd of the velocity fluctuations in turbulent flow.

The power of the mass transfer fluctuations has been reported in Figure 7 for water and different PEO solutions (50, 100, 200 and 1200 ppm) as functions of the angular velocity. Since the microelectrode used possesses a cut-off frequency for the mass transfer attenuation high enough, the curves displayed in Figure 7 can be also considered as the rms values for the velocity fluctuations. The sharp increase of the power of the fluctuations corresponds to the point where the time average mass transfer rate decreases as regards to that in the solvent alone ; the maximum value for the polymer is approached whereas no Stewart vortices are detected from the solvent curve examination. At higher angular velocities, the turbulent intensities tend toward the same value except for the 1200 ppm solution.

DISCUSSION AND CONCLUSION :

The most striking feature concerning the sequence of the different spectra in the PEO solutions is that they display a quasi identical shape in the three hydrodynamic regimes, with the same - 4 slope at high frequencies, their cut-off frequency depending linearly on the angular velocity from 1000 to 4800 rpm. This observation tells in favour of a shift of the onset of the transition to turbulence and also of a severe damping of the inertial subrange. In particular the inhibition of the Stewart vortices in transition flow must be paralleled with the same behaviour of the Taylor cells in a Couette flow with a PEO solution [22]. The same authors also mentioned that superimposed instabilities could be detected. As to the damping of the inertial subrange, similar conclusions were previously drawn for a grid turbulence [7], or in the turbulent core region for a boundary layer turbulence [6] : In both cases, the turbulence intensity remained quite unaffected with respect to the solvent behaviour. Likewise, it can be clearly seen in the Figure 7 that all the curves of the fluctuations power tend to the same value (that of the newtonian solvent) at the beginning of the turbulent flow.

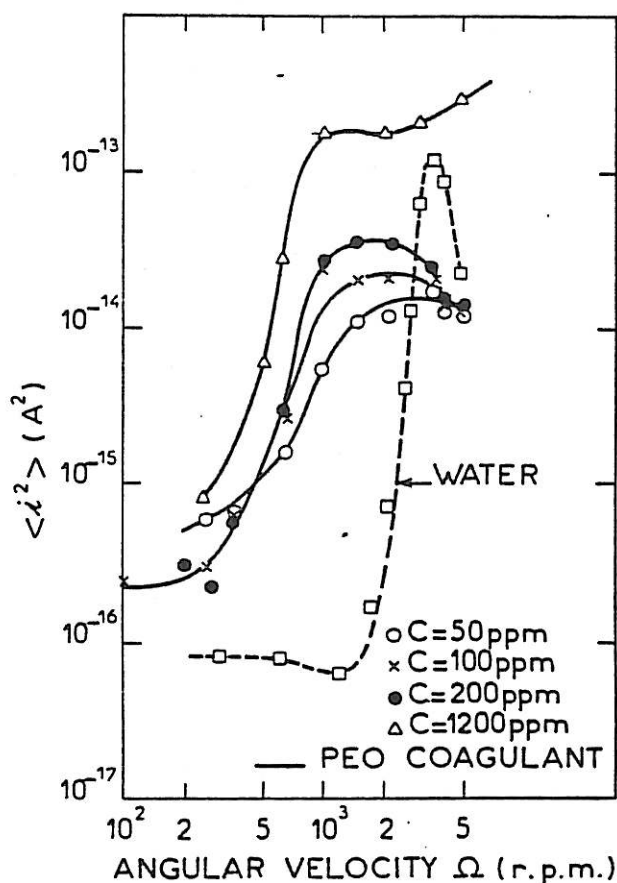


Figure 7 : rms values of the mass transfer fluctuations for water and PEO solutions vs the angular velocity.

It is interesting to note that the disturbances generated by the PEO action decrease in intensity, precisely when the Stewart vortices appear in the solvent alone. This clearly confirms and demonstrates that the polymer modifies the path to turbulence at the very first step by inhibiting the primary disturbances which originate periodical spatial structures then furtherly broken into the inertial and dissipative scales. In the present case, these structures cannot even develop, due to the high efficiency of the studied polymer. In other experiments carried out with a PSS of lower efficiency and not presented here, those structures were not completely suppressed but their characteristic frequency was decreased by a factor 4 indicating that the number of the Stewart vortices was reduced by the same factor.

Concerning now the instabilities arisen in laminar flow, the interpretation given in a similar type of experiments with a small cylinder can be reinforced and substantiated [23]. In this earlier work indeed, it was asserted that these instabilities were caused by the molecular conformational change, the non linear nature of which transition producing local jumps in the fluid velocity, or by a viscosity stratification situation such as that described by Yih [24] or by other authors in related works [25,26].

As a matter of fact, due to the transition,

an increased (elongational) viscosity prevails near the wall and when the viscosity difference with the bulk solution is high enough, a disturbance may occur, the further stretching of fresh polymer entering the boundary layer continuously feeding the process. Since both explanations are not mutually exclusive in principle, it is necessary to discuss the consistency of the results.

The roughly linear increase with PEO concentration of the rms value of the fluctuations, especially in the dilute range, is readily understood in the frame of a molecular interpretation: in fact, the polymer coils can be considered individually as elementary sources of velocity disturbances whose effects are summed and a linear increase of the fluctuations level with concentration may be anticipated.

However, against the molecular interpretation, the psd curves do not exhibit a pike (monodisperse) or an increased energy in a frequency band (polydisperse) around the reciprocal of the polymer Zimm relaxation time. In addition, these fluctuations due to the polymer stretching, since they appear at the outer edge of the boundary layer and given their characteristic frequency, should be fastly damped and therefore undetectable at the wall.

Considering the explanation based on an hydrodynamical instability induced by a viscosity stratification it must be noticed that the spectra indicate a rather uniform distribution of energy, the decrease appearing only at high frequencies. Though the nature and properties of the instability studied by Yih were not described in details in his work [24] (except for some cases where it was predicted to be neutral), a spectrum with a regular shape is the more likely. Moreover, the elongational viscosity is depending on the polymer concentration and therefore, presumably such is the case for the amplitude of the instability which must depend on the viscosity difference between the regions of high (wall region) and low (bulk) viscosities. It may be confirmed by the curves in Figure 4 that the spectrum for the 50 ppm solution has a higher cut-off frequency than that of the 100 ppm solution, which indicates thus an increase of the viscosity with the polymer concentration even in the dilute range.

To summarize, the rotating disk appeared as a very attractive geometry for providing a comprehensive study of the drag reduction phenomenon by high polymer additives. This was mainly due to the existence of an average elongational gradient, able to give rise to the so-called coil stretch transition in laminar flow. This conformational change was thus proved to be at the origin of the inhibition of the Stewart vortices in transition flow as well as of the damping of the inertial subrange. The associated instabilities were assigned to the existence of an elongational viscosity near the wall, leading to an hydrodynamical unstable situation.

In conclusion, it must be emphasized that the electrochemical methods, presented in this work, allowed a statistical analysis from mass transfer data which appeared as accurate as an equivalent one carried out with heat transfer

data, due to the fact that the transient response of the system to a given velocity perturbation was previously studied and therefore perfectly known.

REFERENCES :

1. LUMLEY, Annual Review of Fluid Mech, Vol. 1, pp. 367-384, 1969
2. P.S. VIRK and T. SURAIYA, 2nd Int. Conf. Drag Reduction, Cambridge, pp. 65, 41-56, 1977
3. C. DESLOUIS, B. TRIBOLLET et L. VIET, Electrochimica Acta, Vol. 26, n° 10, pp. 1457-1466, 1981
4. M. CLOITRE, M. FERMIGIER, P. JENFFER, L. LIMAT, C. ALLAIN, E. GUYON and A. AMBARI, 4th Int. Conf. on Physicochemical Hydrodynamics, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 404, pp. 87-88, 1983
5. A. AMBARI, P. JENFFER, E. GUYON, To be published
6. C. BERNER et O. SCRIVENER, Viscous Drag Reduction Symposium, Dallas, 1970
7. W.D. Mc COMB and L. H. RABIE, AIChE J., Vol. 28, pp. 547-565, 1982
8. VON KARMAN, Zeit Angew. Math. und Mech., Vol. 1, p. 233, 1921
9. P.G. DE GENNES, J. Chem. Phys. Vol. 60, pp. 5030-5042, 1974
10. E.J. HINCH, Colloque International du CNRS : Polymère et Lubrification, Brest, pp. 241-247, 1974
11. P.G. DE GENNES, Scaling concepts in polymer physics, Part A, Cornell Univ. Press, Ithaca and London, 1979
12. W.G. COCHRAN, Proc. Camb. Phil. Soc., Vol. 30, pp. 365-375, 1934
13. G. FORTUNA and J.T. HANPATTY, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 14, p. 1499, 1971
14. J.Y. DUMAINE, Letters Heat Mass Transfer, Vol. 8, pp. 293-302, 1981
15. K. TOKUDA, S. BRUCKENSTEIN and B. MILLER, J. Electrochem. Soc., Vol. 120, pp. 1351-1356, 1973
16. B. TRIBOLLET and J. NEWMAN, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, pp. 2016-2026, 1983
17. C. DESLOUIS, C. GABRIELLI, Ph. SAINTE ROSE FANCHINE and B. TRIBOLLET, J. Electrochem. Soc., Vol. 129, pp. 107-118, 1982
18. N. GREGORY, J.T. STUART and W.S. WALKER, Phil. Trans. of the Roy. Soc., London, A 248, pp. 155-199, 1955
19. L. MOLLET, P. DUMARGUE, M. DAGUENET and D. BODIOT, Electrochimica Acta, Vol. 12, P. 841, 1974
20. C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, B. TRIBOLLET and L. VIET, J. Fluid Engng. Trans ASME, Vol. 101, pp. 121-127, 1979
21. A. KELLER, G. KISS, M.R. MACKLEY, Nature, Vol. 257, pp. 304-305, 1975
22. J. FRENE and D. NICOLAS, Euromech 90, Nancy, 1977
23. A. AMBARI, C. DESLOUIS and B. TRIBOLLET, Chem. Eng. Com. (to be published)
24. C.S. YIH, J.F.M., Vol. 27, p. 337, 1967
25. A.D. CRAIK, J.F.M., Vol. 36, p. 685, 1969
26. A.P. HOOPER and W.G. SOYD, J.F.M., Vol. 128, p. 507, 1983

INTERACTION HYDRODYNAMIQUE ENTRE PARTICULES SOLIDES
EN REGIME DE STOKES

	<u>Page</u>
- INTRODUCTION	150
- WALL EFFECTS ON A SPHERE TRANSLATING AT CONSTANT VELOCITY	152
- EFFECT OF A PLANE WALL ON A SPHERE MOVING PARALLEL TO IT	171
- DIRECT MEASUREMENT OF TUBE WALL EFFECT ON THE STOKES FORCE	175
- SPHERE MOVING BETWEEN TWO PLANE PARALLEL WALLS	178

INTRODUCTION

A first step in the understanding of the hydrodynamic behavior of suspensions of spherical particles is the study of the hydrodynamic interactions between individual particles of particle motion in the presence of bounding walls and of combinations of these two effects. A major difficulty in the experimental determination of these interactions comes from the lack of control of the exact location of each individual particle when the particles move under an external force field or an imposed velocity field. We present experimental results on the effect of solid boundaries on the hydrodynamic force F experienced by a rigid sphere in magnetic levitation whose position is kept fixed by an optical feed back system. The cell containing a Newtonian liquid moves with respect to the sphere at a small fixed velocity U ($Re \ll 1$). The force F is deduced from the feed back current on the magnetic loop surrounding the sphere. We consider three different situations [1].

(i) When the sphere approaches a wall perpendicular to U , the increase in F due to lubrication agrees quantitatively with theoretical results obtained neglecting the unsteadiness of the flow field.

(ii) In the complementary case of a sphere moving along the axis of a cylindrical tube, our results, expressed as a function of the eccentricity of the trajectory and of the ratio of the diameter of the sphere to that of the cylinder, confirm and extend previous theoretical results ; in particular they show the existence of a minimum of F away from the axis of the cylinder and a sharp increase of F when the sphere approaches the side wall. We analyse the effect of the curvature of the tube by comparing with results obtained with a sphere moving parallel to a flat tube.

(iii) We also consider a sphere moving between two plane parallel walls. There is no such minimum of F away from the plane of symmetry. By comparing the results (ii) and (iii) with those of Taneda [2] obtained with a cylinder moving perpendicular to its axis between two parallel walls, we emphasize the role of the back flow effect is effected by the walls and its contribution to the asymmetry of the trajectory.

References

- [1] A. AMBARI, B. GAUTHIER-MANUEL et E. GUYON
"Back flow and wall effects on the Stokes force", European Mechanics Colloquium n° 191, on The physics of dispersion of small particles (septembre 1984, Cambridge).
- [2] S. TANEDA
J. Phys. Soc. of Japan, 19 (1964) 1024.

Wall effects on a sphere translating at constant velocity

By A. AMBARI†, B. GAUTHIER-MANUEL AND E. GUYON

Laboratoire d'Hydrodynamique et de Mécanique Physique, ERA N° 1000, ESPCI,
10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05

(Received 12 April 1984)

We present experimental results on the modified Stokes force F exerted on a sphere in magnetic levitation whose position is kept fixed by an optical feedback system. A Newtonian liquid moves at a constant velocity U relative to the sphere. We consider the motion in two different situations.

(i) When the sphere approaches a wall perpendicular to U , the increase in $|F|$ due to lubrication agrees quantitatively with theoretical results such as those of Brenner (1961) and Maude (1961), obtained neglecting the unsteadiness of the flow field.

(ii) In the complementary situation of a sphere moving along the axis of a cylindrical tube, our results expressed as a function of the eccentricity of the trajectory and of the ratio of the two radii confirm and extend previous theoretical analyses. They show in particular the existence of a minimum of $|F|$ away from the axis of the cylinder and a sharp increase in $|F|$ when the sphere approaches the sidewall. By comparing with the results for a sphere moving parallel to a flat wall, we analyse the effect of the curvature of the cylindrical tube.

1. Introduction

A logical first step towards the elucidation of the hydrodynamic behaviour of suspensions of spherical particles is the study of the hydrodynamic interactions between individual particles, of particle motion in the presence of bounding walls and of combinations of these two events. The interactions are caused by the long-range velocity distribution generated in the fluid surrounding each moving particle; they control the distribution of the particles. In turn, the distribution itself determines the dynamical behaviour of each individual particle.

For instance, in sedimentation the average speed of fall of a particle depends on concentration; the dependence, mainly due to the hydrodynamic interactions, was studied theoretically by Batchelor (1972).

A major difficulty in the experimental determination of these interactions comes from the absence of control of the spatial location of each particle within the bed of particles or near fixed walls, as the particles move under an external force field or in an imposed velocity field.

In this paper we describe an original method for the measurement of the hydrodynamic force impressed on an individual sphere when the law of displacement is imposed externally.

The technique had been introduced in our laboratory as a rheometric method to study the viscosity and elasticity during a gelation process (Gauthier-Manuel & Guyon

† Also Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, Université P. et M. Curie, T 22, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

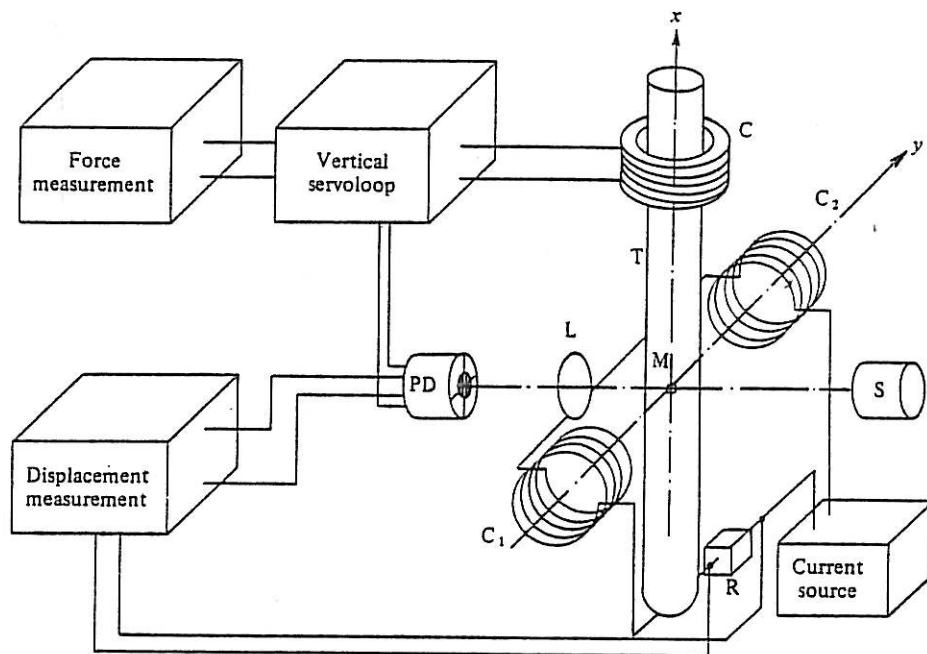


FIGURE 1. Experimental apparatus: M, magnetic sphere; C, levitation coil; (C₁, C₂), deviation coils; PD, four-quadrant photodiodes; S, lamp source; L, microscope objective; T, tube.

1980); a technical description of the sphere rheometer is given in Gauthier-Manuel, Meyer & Pieranski (1984). It was first used by Ambari, Gauthier-Manuel & Guyon (1983) in the context of the present project to study the effect of a plane wall on the hydrodynamic force exerted on a sphere moving parallel to it at a constant velocity. The results were compared with the theoretical models of O'Neill (1964), O'Neill & Stewartson (1967), Goldman, Cox & Brenner (1967) and Faxén (1921). The results are summarized in §4 of this paper.

In §3 we present experimental results on the hydrodynamic force exerted on a sphere moving towards a plane wall at a fixed velocity. The method leads to a continuous measurement of the variation of the force. This study was made at different low Reynolds numbers $Re \sim 10^{-4}$. The results are compared with the theoretical calculations of Maude (1961) and Brenner (1961). The present study deals with hydrodynamic wall effects at small separations, but could easily be extended to a sphere approaching a surface of spherical or cylindrical shape. Such wall effects play an essential role in the dynamical behaviour of non-dilute suspensions, as stressed in particular by de Gennes (1981) in the study of plug flow of such suspensions. It is also of direct importance in problems of aggregation of particles or in their capture (filtration).

In §4 we present some original experimental results on the variation of the hydrodynamic force exerted on an eccentrically positioned sphere in a circular cylindrical tube filled with a Newtonian fluid. The displacement of the sphere takes place without rotation in the axial direction; the force is measured as a function of the eccentricity and of the reduced diameter of the sphere. The study provides a direct verification of the theoretical predictions of Brenner & Happel (1958). As far as we know, there is no other direct quantitative experimental data in the literature concerning this problem. A striking result obtained is that the drag force decreases

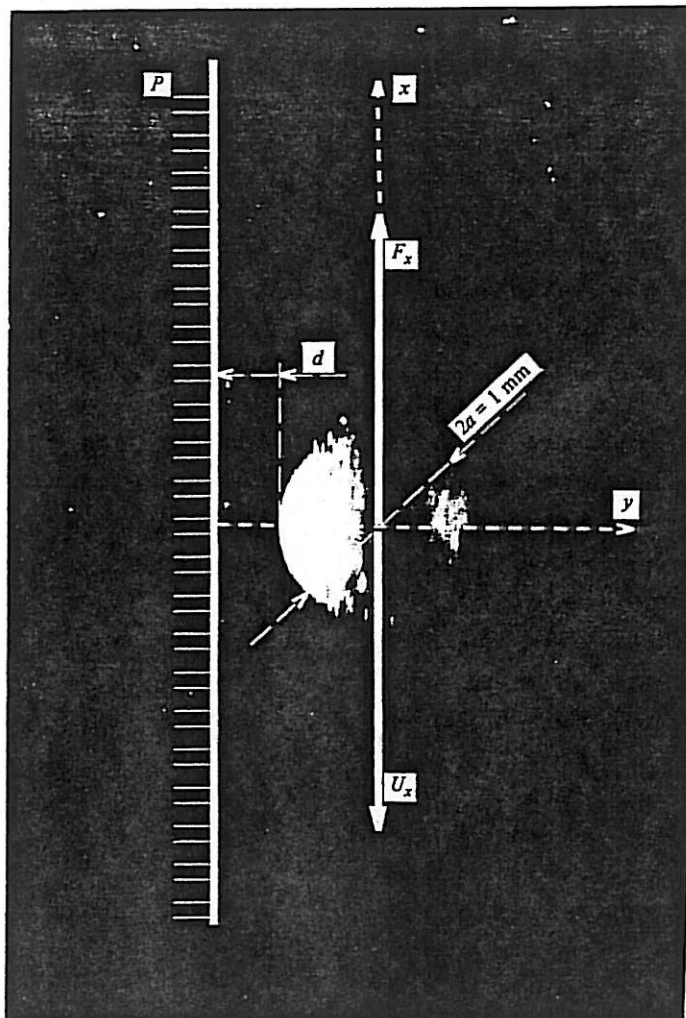


FIGURE 2. Photograph of a sphere of diameter $2a = 1.0$ mm near a vertical plane P .

and goes through a minimum as the sphere moves away from the tube axis. The results are also compared with the theoretical calculations of Tözeren (1983) for small eccentricities in a more limited range of parameters. Applications of this last study are numerous, and range from falling-ball viscosimeters, capillary blood flow to flow of particles in porous materials, which are often visualized as a bundle of tubes.

2. Experimental

2.1. The sphere rheometer

The sphere rheometer was initially built to study the viscous and elastic behaviour during the formation of transparent gels. A first application to the study of the viscous behaviour of spheres in limited geometries was described in Ambari *et al.* (1983), and a detailed description of the experimental set-up can be found in Gauthier-Manuel *et al.* (1984). We will only recall its essential elements.

Figure 1 is a schematic view of the apparatus. It uses a magnetic sphere maintained

in a fixed position by magnetic levitation (figure 2) within a mobile experimental cell containing a Newtonian fluid of viscosity η (Rhodorsil silicone oil). The vertical stability of the sphere (M) is obtained using a feedback loop. A microscope objective (L) forms the image of the sphere, lit by a 15 W lamp source (S), on a differential photodiode (PD). The difference of the area of the shadow of M between the quadrants of the upper and lower halves of the photodiode when the sphere moves vertically from its central position is amplified into a control current, which is sent into a levitating coil (C), which provides a vertical magnetic induction B_x . The vertical force on the sphere of magnetization μ is

$$F_{mx} = \mu \cdot \nabla B_x.$$

The induction field B also ensures horizontal radial equilibrium of the sphere.

In static conditions the magnetic force F_{mx} exactly balances the apparent weight of the sphere (corrected by buoyancy). When the cell (tube T on figure 1) moves at a constant vertical velocity U_x , a hydrodynamic friction force F_x adds to or subtracts from the apparent weight, depending on the sign of U_x . The control current varies to keep the sphere fixed. This variation is proportional to the hydrodynamic force, which, for a cell of dimensions large compared with that of the sphere, is the Stokes result:

$$F_S = 6\pi\eta a U_x, \quad (2.1)$$

where a is the radius of the sphere.

The electronic time constant ($\sim 10^{-2}$ s) (see Gauthier-Manuel *et al.* 1984) is always shorter than the convective timescale a/U_x (~ 10 s). In non-stationary cases, like the near approach of a sphere to a wall, the spacing of the data points (as given on figure 5) is limited by that of the acquisition chain (20 ms), and there is no reason to expect an appreciable effect of the electronic response for such data.

The control current is recorded continuously using a programmable multichannel analyser (Tracor) with an accuracy of 1%.

The horizontal position of the sphere can be controlled using a pair of Helmholtz coils (C_1, C_2) of horizontal axis mounted in opposition, which provides a constant gradient of induction near the centre O of the cell. The constant horizontal force F_{my} opposes the restoring horizontal force due to the field in the coil (C). The equilibrium distance c from the centre of the sphere to O is an increasing function of the current in the coils (C_1, C_2).

2.2. Calibration

The photodiode system (PD) has four quadrants and can also be used to determine the difference in intensity of light due to a horizontal displacement of the shadow of the sphere. We have checked that the detection of the horizontal displacement c of the sphere is linear to better than 0.7% for a value of c lower or equal to 40% of its radius ($c = 0.17$ mm for a sphere of diameter 0.87 mm). The sensitivity of the detection of 1 mV per μm is large, and suitable for very small displacements. For larger displacements, we use the direct measurement of the voltage V_B applied to the coils (C_1, C_2). Figure 3 gives V_B as a function of the reduced distance $e = c/R$ measured from photographs. In experimental conditions (radius $a = 0.6$ mm, radius of the tube T $R = 5$ mm), a good linearity is obtained up to a value of $c = 4.4$ mm corresponding to the contact of the sphere with the tube.

The vertical displacement of the cell is known with an accuracy of 1 μm using a displacement gauge attached to it. Absolute displacements have also been obtained from photographs, using the accurately known sphere radius for calibration.

The temperature of the cell is regulated to 25 ± 0.1 °C by circulating water from

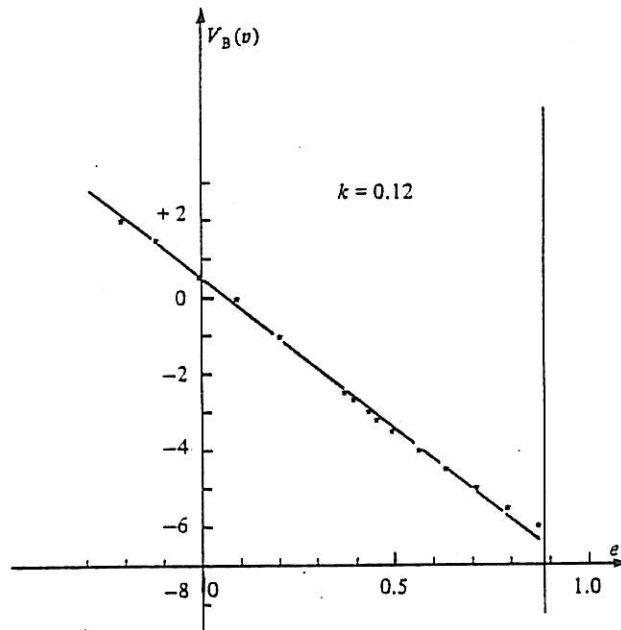


FIGURE 3. Measurement of the voltage V_B applied to the coils (C_1, C_2) plotted as a function of the reduced distance to the axis $e = c/R$, measured from photographs (for $R = 5$ mm and $k = a/R = 0.12$).

a thermostatic bath in a jacket surrounding the cell to avoid thermal-convection effects which could be induced in the cell by the lamp source. The heat dissipated by induction in the sphere is also totally negligible with the horizontal and vertical fields used ($\sim 10^{-3}$ and 10^{-5} T). We may note, however, that (as suggested by a referee) the study of the variation of the Stokes force for larger heating current could provide original information on the convection currents within such a cell. At this temperature, the kinematic viscosity of the Rhodorsil silicone oil used (47 V 100) is $\nu = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.3. Rotation of the sphere

The sphere is equivalent to a magnetic moment μ attached to the sphere which aligns along the induction field B under the influence of a magnetic torque $\Gamma_m = \mu \times B$. In most experimental situations, a hydrodynamic torque Γ_z accompanies the hydrodynamic Stokes force F_x . As we only want to study the linear relation between the velocity U_x and the force without influence of the rotation of the sphere we must make sure that no appreciable rotation is obtained.

Using an estimate of $\Gamma_z \approx 2 \times 10^{-8}$ N m and the results of the theoretical calculation given in §4.2, we find an equilibrium angle of rotation given by $\sin \theta = \Gamma_z / \mu B$. For $\mu \approx 10^{-3} \text{ J T}^{-1}$, $B = 2 \times 10^{-3}$ T. The rotation angle $\theta \approx 10^{-2}$ rad is very small, and no permanent rotational motion should take place.

3. Effect of a plane wall on a sphere moving perpendicular to it

In this section we consider the effect of a plane wall on the hydrodynamic force exerted on a sphere moving towards it. We record continuously the increase of the force when the sphere moves towards the plane with a constant speed at a low Reynolds number.

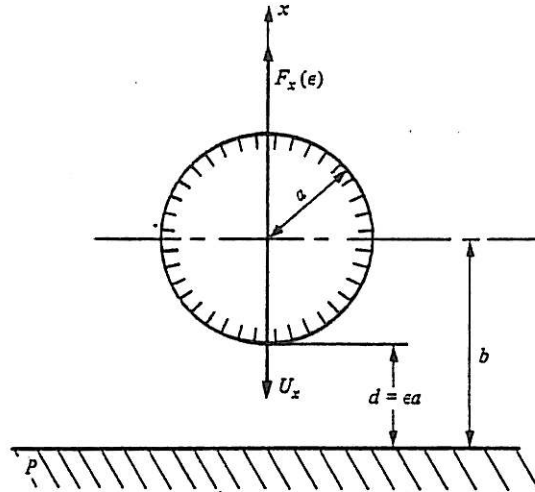


FIGURE 4. Sketch of the geometry of the experiment dealing with a sphere approaching a horizontal plane *P*.

3.1. *Formulation of the problem*

Figure 4 gives the geometry of the experiment. The sphere moves at a fixed velocity U_x towards the rigid plane ($x = 0$), the upper half-space ($x > 0$) being filled with a Newtonian fluid of known viscosity η (this description is given in a reference frame moving at a velocity $-U_x$ with the plane which is the bottom wall of the cell; in an absolute reference frame, the sphere is fixed). The problem is geometrically unsteady due to the linear variation of the distance d (and of $b = d + a$) with time. We defer the discussion to the end of the paragraph and assume first that a quasi-static solution applies ($DV/Dt = 0$). A correction factor $\delta(\epsilon)$ (where $\epsilon = d/a$) in the Stokes force has been obtained independently by Maude (1961) and Brenner (1961) using bipolar coordinates which had been used first by Stimson & Jeffrey (1926):

$$F_x(\epsilon) = 6\pi\eta a U_x \delta(\epsilon) \tag{3.1}$$

$$\delta(\epsilon) = \frac{1}{3} \sinh \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[\frac{2 \sinh(2n+1)\alpha + (2n+1) \sinh 2\alpha}{4 \sinh^2(n+\frac{1}{2})\alpha - (2n+1)^2 \sinh^2 \alpha} - 1 \right], \tag{3.2}$$

where

$$\alpha = \cosh^{-1}(1 + \epsilon).$$

The expression (3.2) reduces to the result obtained by Lorentz (1907) for large separations ($\epsilon \gg 1$)

$$\delta(\epsilon) \simeq 1 + \frac{9}{8} \frac{1}{1 + \epsilon}, \tag{3.3}$$

and to that attributed to Taylor in the lubrication limit $\epsilon \rightarrow 0$

$$\delta(\epsilon) \simeq \epsilon^{-1}, \tag{3.4}$$

which can be derived from the asymptotic expansion of (3.2) given by Cox & Brenner (1967)

$$\delta(\epsilon) \underset{\epsilon \rightarrow 0}{\simeq} \epsilon^{-1} (1 - \frac{1}{3}\epsilon \ln \epsilon + 0.9712\epsilon). \tag{3.5}$$

Let us consider more closely the condition of validity of quasi-static flows. The

problem is geometrically unsteady owing to the variation of the distance d . In the Navier-Stokes equation a term $\partial v/\partial t$ must be added to the convective acceleration $(v \cdot \nabla)v$. The existence of the two terms implies that the direction of motion of the sphere with respect to the plane does not just change the sign of the force as it would do in a time-reversible Stokes solution.

The condition of quasi-static flow was expressed by Cox & Brenner (1967) in the form $\epsilon Re \ll 1$. The condition can be found by expressing that the velocity field in the gap created by the relative motion of the sphere with respect to the wall must establish itself by viscous diffusion in a time characteristic of the non-stationary flow d/U_x . Taking the distance as d we get the condition

$$d^2/\nu \ll d/U_x$$

or
$$Re (= U_x a/\nu) \ll \epsilon^{-1}. \tag{3.6}$$

On the other hand, in the lubrication limit ($\epsilon \ll 1$), the geometrical distance for the establishment of the velocity field around the whole sphere is of the order of the radius of the sphere a (instead of d); this gives another condition in this limit

$$a^2/\nu \ll d/U_x$$

or
$$Re \ll \epsilon. \tag{3.7}$$

This relation (3.7) is also given by Cooley & O'Neill (1969).

In conclusion, we expect that inertial terms due to convective and local accelerations caused by the changing geometry can be neglected if both relations (3.6) and (3.7) are satisfied. We will see that the conditions are fulfilled in the present experiments. The use of, say, larger objects moving at the same velocity would permit a study of such non-stationary terms.

3.2. Method and experimental results

We have used the set-up described in §2. The cylindrical tube has a flat horizontal bottom and moves at a constant velocity $-U_x$ while the sphere is kept fixed along the central axis of the cell. The cell is filled with silicone oil up to a level much higher than that of the sphere to make free-surface effects negligible. The position $d = \epsilon a$ of the sphere with respect to the plane is obtained, *a posteriori*, from the known velocity of the tube and from the instant of 'contact' between the sphere and the plane at which the force diverges; this time can be deduced from an extrapolation of the force increase using the asymptotic relation (3.4). Thus d is determined with an accuracy $\bar{U}_x \Delta t$ where $\Delta t = 0.02$ s is the time unit of data acquisition of the multichannel analyser used in the experiment.

Far from the plane, the Stokes hydrodynamic force must be corrected for the effect of the lateral walls of the cylindrical cell of radius R ($2a = 0.87$ mm and $2R = 10$ mm in the experiment):

$$F_x(\infty) = \lambda_0 \left(\frac{a}{R}\right) F_S, \tag{3.8}$$

where F_S is the bulk Stokes force (2.1). Near the plane, (3.1) must be replaced, using (3.8), by

$$F_x(\epsilon) = \delta(\epsilon) F_x(\infty).$$

On figures 5(a, b) we have plotted the theoretical variation of $\delta(\epsilon)$ calculated from the exact expression (3.2). On the same figures, we also show our experimental results, corresponding to values of ϵ in the range $1.9 \times 10^{-2} < \epsilon < 1.15$ and to a velocity

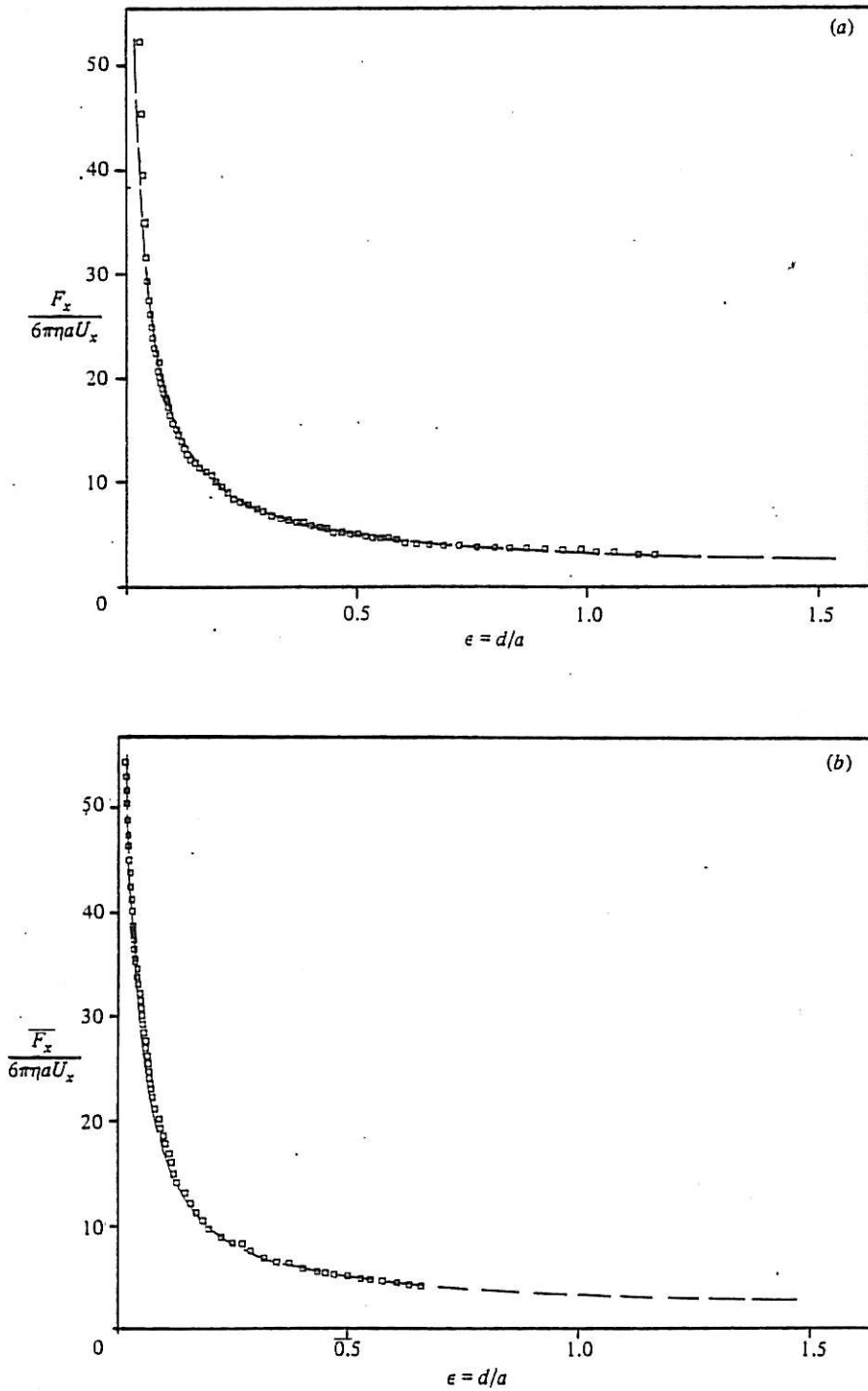


FIGURE 5. The drag force on the sphere normalized to the Stokes value $F_x(\epsilon)/(6\pi\eta a U_x)$ is plotted versus the reduced distance to the horizontal wall $\epsilon = d/a$. The curve shows the increase of the force due to lubrication as the sphere approaches the wall. —, theoretical curve (a) \square , experimental values for $Re = U_x a/\nu \sim 2.9 \times 10^{-4}$, $\nu = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (silicone oil 47V100), $U_x = 6.7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, $a = 0.435 \text{ mm}$. (b) \square , experimental values for $Re = 1.45 \times 10^{-4}$, $\nu = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $U_x = 3.5 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$; $a = 0.435 \text{ mm}$.

$U_x = 6.7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ for figure 5(a) to the values of $1.8 \times 10^{-2} < \epsilon < 0.66$ and to a velocity $U_x = 3.3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ for figure 5(b).

The Reynolds numbers $Re = U_x a / \nu$ respectively equal to 2.9×10^{-4} and 1.45×10^{-4} are sufficiently small and allow satisfaction of the two relations (3.6) and (3.7); thus the quasi-static approximation is justified. The smallest value of ϵ corresponds to $d_{\min} = 8 \text{ } \mu\text{m}$ and to a value of the ratio $\delta(\epsilon) = 54$ times that taken at infinity; it still fulfils condition (3.7).

We also note that the London–Van der Waals attractive forces are completely negligible at these large distances, compared with the hydrodynamic ones.

The agreement between theory and experiment is excellent, as can be seen on figures 5(a, b). It was verified for a number of experiments with variable but small Re obtained by varying U_x or ν . The results can be compared with those obtained by Mackay & Mason (1961), Mackay, Suzuki & Mason (1961) and Yuu & Fukui (1981). A major difference between these results and the present ones is the fact that we impose well-defined hydrodynamic conditions (in particular, Re is constant in the experiment up to the contact) whereas the previous works with an imposed external force $= \frac{1}{3}\pi a^3(\rho_s - \rho)g$ (apparent weight of the sphere of density ρ_s) have a continuously variable Reynolds number from Re_∞ far from plane to $Re = 0$ at the contact. However, when Re_∞ is small and $\frac{2}{3}(a^3/\nu^2)(\rho_s - \rho)g/\rho \ll 1$ as given by Cooley & O'Neill (1969) we find similar results with both types of studies.

We intend to broaden the comparison beyond the quasi-static approximation by using magnetic particles embedded in spheres with a larger radius a . The inertial effects met in the present problem and resulting from the presence of both convective and local acceleration terms in the complete Navier–Stokes equations must be studied at a fixed Reynolds number as the sphere approaches the plane. This condition can only be realized by the present experiment. If the force is imposed, the Reynolds number decreases to zero when the sphere approaches the wall because the force F_x goes to infinity in the lubrication limit.

4. Off-axis motion of a sphere in a fluid-filled cylindrical tube

In this study, we consider the variation of the hydrodynamic force exerted on a sphere positioned eccentrically within a cylindrical tube filled with Newtonian fluid and translating along the axial direction without rotation.

4.1. Formulation of the problem and experimental results

The parameters of the experiment are given on figure 6. The study is made as a function of the two dimensionless variables: the reduced radius $k = a/R$ of the sphere and the eccentricity $e = c/R$ of the sphere trajectory.

The eccentricity ratio e varies from 0 along the cylinder axis to $e_{\max} = 1 - k$ as the sphere touches the sidewalls. The position is controlled by the current sent into the pair of coils (C_1, C_2) as described in §2.2. The tube is displaced vertically at a constant velocity $U_x = 6.7 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ in all the experiments. The velocity is small enough so that the flow takes place in the Stokes regime ($Re \sim 10^{-3}$).

In figures 8(a–e) we give the experimental results of the force $F_x(e, k)$, normalized to its value measured on the axis, $F_x(0, k)$, for two spheres ($2a = 1 \text{ mm}$ and $2a = 0.87 \text{ mm}$) as a function of e , for different reduced radii $k = 0.12$ (8a), 0.17 (8b), 0.29 (8c), 0.44 (8d), 0.6 (8e).

The experimental set-up has already been described in §2. It uses a magnetic sphere

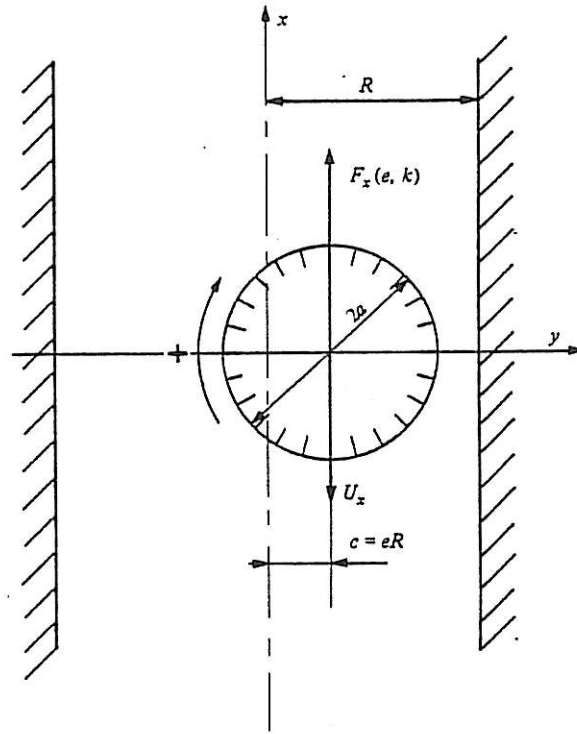


FIGURE 6. Sketch of the experimental geometry for the off-axis motion of a sphere along a fluid-filled cylindrical tube of radius R .

of radius a kept in a fixed position in vertical glass tubes of different diameters $2R$ (10, 5, 3, 2 and 1.45 mm) filled with silicone oil.

4.2. Comparison with theory

This study provides a direct check on various theoretical models which have not yet received a direct experimental assessment. It also goes beyond the range of application of these analyses. In fact, a theoretical analysis of this problem showing a decrease of the force away from the axis, which we observe experimentally, had been made long ago by Brenner & Happel (1958, 1973). Their calculation, using the method of 'reflections' which is valid for $k \ll 1$, led to the following expression:

$$F_x(e, k) = 6\pi\eta a U_x [1 + kf(e) + \dots], \quad (4.1)$$

with

$$f(e) = 2.10444 - 0.6977e^2 + O(e^4). \quad (4.2)$$

This expansion is valid for eccentricities $e \rightarrow 0$ (near the cylinder axis). The function $f(e)$ has been calculated as a power series in e , and tabulated by Happel & Brenner (1973) and Famularo (1962). Their results indicate that the drag experienced by a small sphere translating at a fixed velocity in a quiescent fluid does not increase monotonically as we proceed outward from the cylinder axis towards the wall. Rather, it attains a minimum value at $e \approx 0.4$. At a larger distance from the wall ($e \approx 0.55$), it recovers the value it has on the axis of the tube. Similar results are obtained in the present experiment for a large range of values of the reduced radii k .

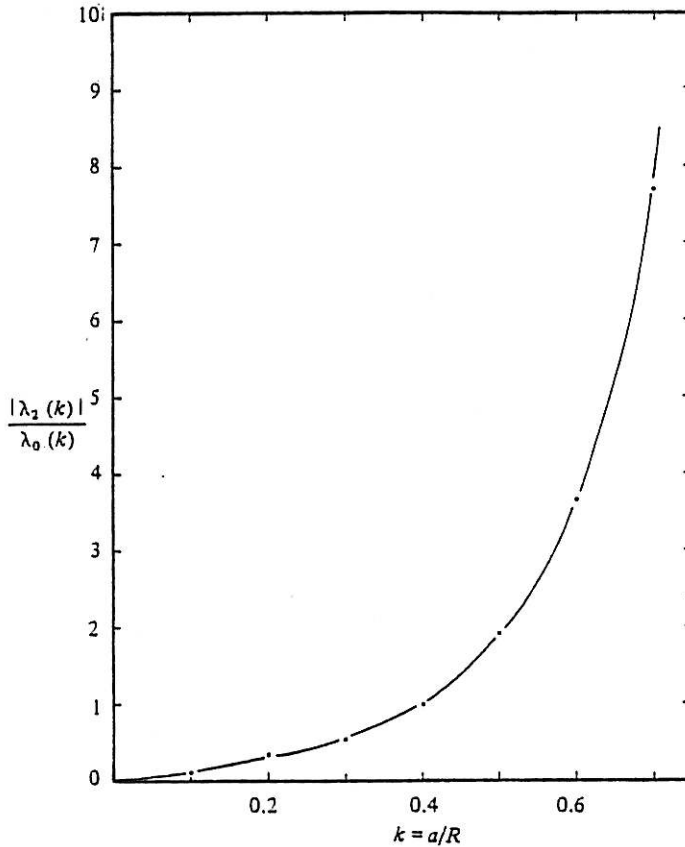


FIGURE 7. The function $|\lambda_2(k)|/\lambda_0(k)$ calculated from Tözeren's results ($\lambda_0(k)$ is given in table 1 and $\lambda_2(k)$ in table 4 of Tözeren (1983) is plotted versus the reduced radius $k = a/R$.

On the other hand, the frictional torque Γ_z (about the sphere centre) experienced by the sphere is an odd function of e . This is physically obvious since the sphere will tend to rotate in a direction opposite to its original direction and at the same angular velocity when it is placed symmetrically with respect to the cylinder axis. The torque is given by the following expression (Happel & Brenner 1973):

$$\Gamma_z = 8\pi\eta a^2 U_x k^2 g(e), \tag{4.3}$$

with
$$g(e) = 1.296e + O(e^3) \quad \text{for } e \rightarrow 0. \tag{4.4}$$

Near the axis the sign of Γ_z corresponds to a positive sign of the rotation for the configuration of figure 6. This can be understood physically by stating that the backflow accompanying the motion of the sphere, which is more important in the wider gap symmetric to the off-centring of the sphere, controls the sign of the rotation of the sphere. This argument also suggests a reason for the decrease of the force away from the centre: this situation is more favourable to a decrease in the drag force, as it provides a larger space for the backflow of the liquid in the centre part of the cell.

Results similar to those of Brenner for the force were also obtained using a different method by Hasimoto (1976). The solution of the Stokes equations of motion reduces to a simple boundary-value problem for three harmonic functions.

246

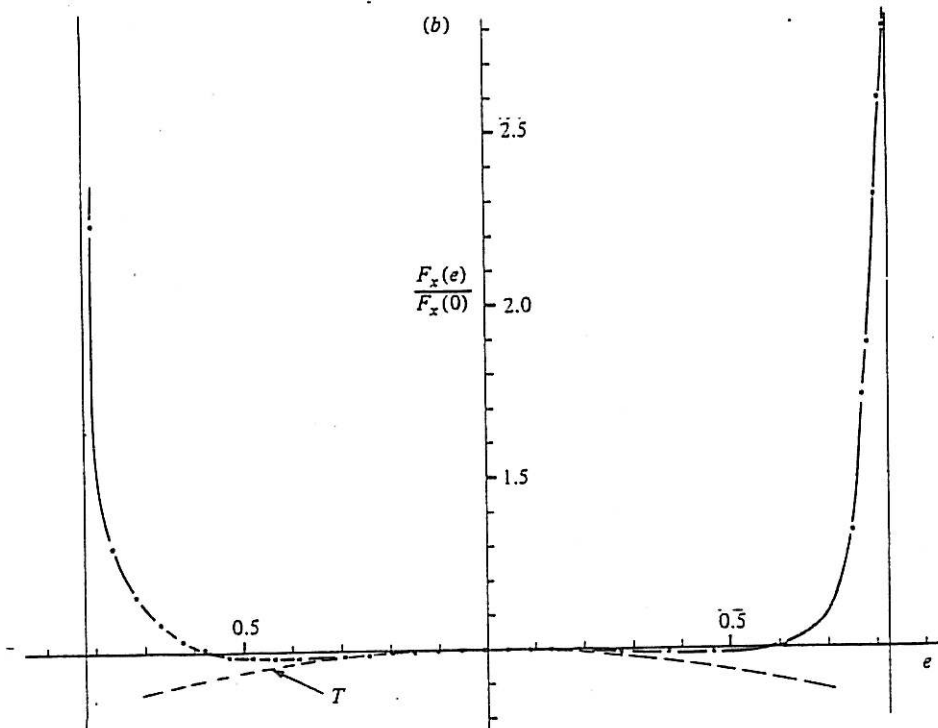
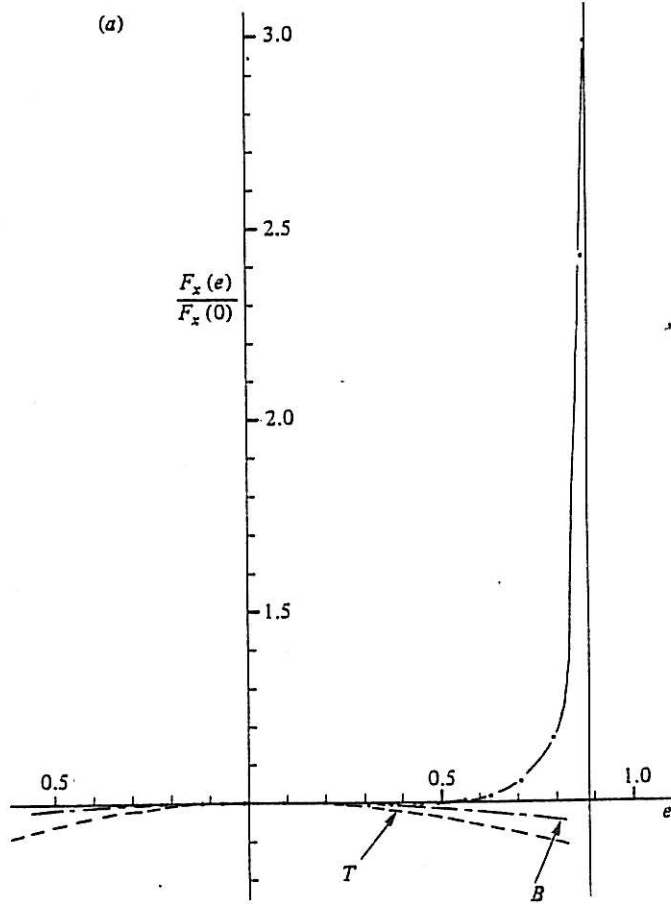


FIGURE 8. For caption see p. 248.

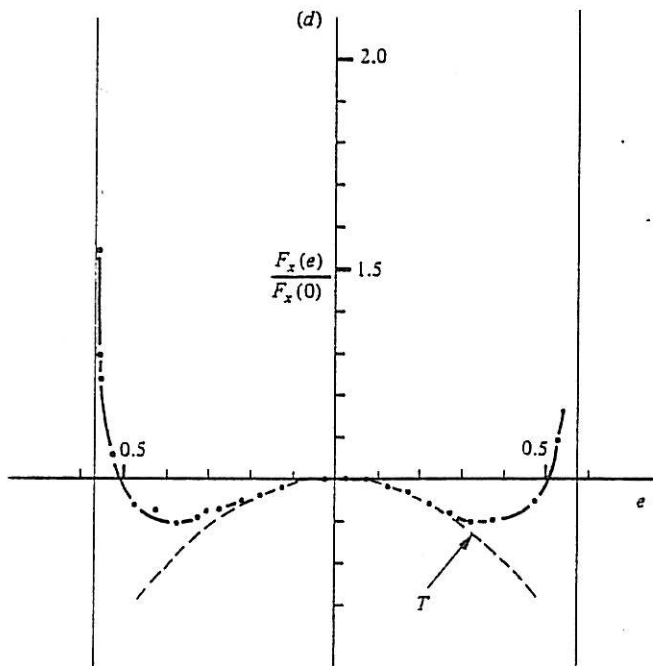
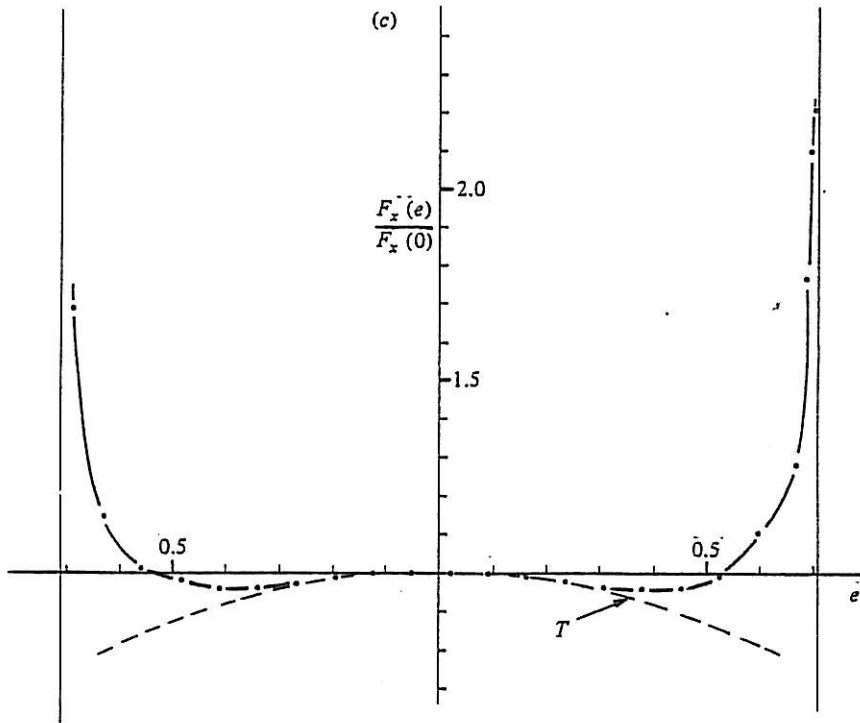


FIGURE 8. For caption see p. 248.

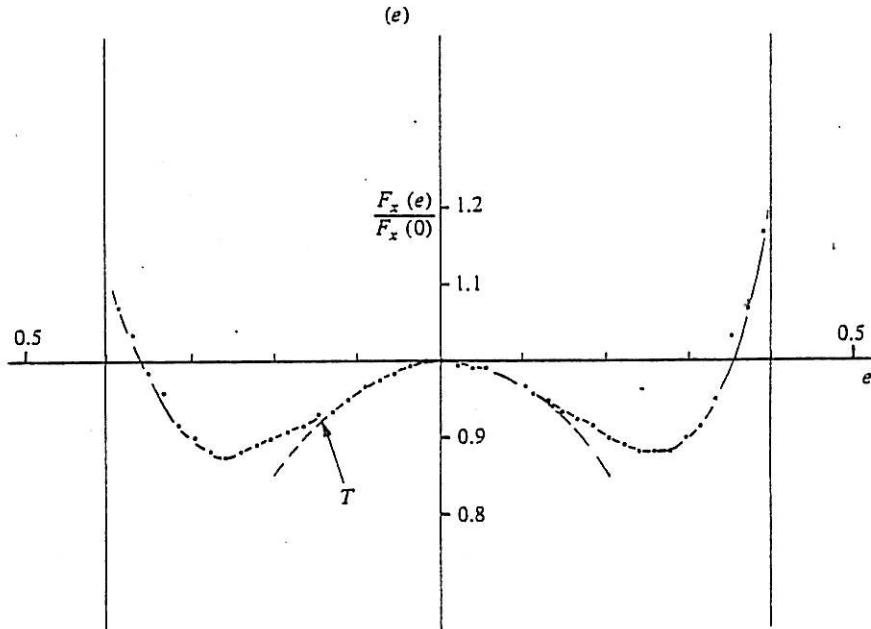


FIGURE 8. The curves in the figure show the variation of the drag force $F_x(e, k)$ (normalized to its value measured on the axis $F_x(0, k)$) exerted on a sphere moving at the same constant velocity as a function of the eccentricity e and of the normalized radius k . —, the theoretical curves indicated by B and T correspond respectively to Brenner's (1958) and Tözeren's (1983) theories; ..., the experimental points correspond to the following parameters: $U_x = 6.7 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$; $\nu = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (silicone oil 47V100). (a) $k = 0.12$ for a sphere of diameter $2a = 1 \text{ mm}$ and tube of diameter $2R = 10 \text{ mm}$; (b) $k = 0.17$, $2a = 0.87 \text{ mm}$, $2R = 5 \text{ mm}$; (c) 0.29 , 0.87 mm , 3 mm ; (d) 0.44 , 0.87 mm , 2 mm ; (e) 0.60 , 0.87 mm , 1.45 mm .

A more complete analysis was done recently by Tözeren (1983) using a perturbation solution on $e \ll 1$ but using finite k -values (up to $k = 0.7$). The results can be summarized using the following expression:

$$F_x(e, k) = 6\pi\eta a U_x [\lambda_0(k) + \lambda_2(k) e^2 + \dots], \quad (4.5)$$

valid for $e \rightarrow 0$.

The values $\lambda_0(k)$ for a sphere falling along the axis of a cylinder given by Tözeren agree with those given by Haberman & Sayre (1958). The values of $\lambda_2(k)$ are negative, which expresses the decrease of the force away from the axis.

We compare our results with those of Tözeren by calculating the ratio

$$A(e, k) = \frac{F_x(e, k)}{F_x(0, k)} = 1 - \frac{|\lambda_2(k)|}{\lambda_0(k)} e^2 \quad (4.6)$$

and plotting it on figure 8.

The function $|\lambda_2(k)|/\lambda_0(k)$ (figure 7) increases with k as found experimentally. Thus we see that our results reproduce quantitatively the variations of (4.1) valid over a large range of e but for small reduced radii k and those of (4.5) for small eccentricities e but for a large range of values of k ; they also extend these results for arbitrary e and k , in particular when the sphere approaches the wall.

To discuss the results in this limit, it is worthwhile to consider the effect of the horizontal component of the force F_y , which we have neglected by assuming that the position of the sphere was fully determined by the value of the horizontal field.

The horizontal force F_y induced by inertial effects on a sphere moving with a constant velocity without rotation in a tube has been obtained theoretically by Shinohara & Hasimoto (1979):

$$F_y = \frac{2}{3}\eta a U_x Re h(e); \quad (4.7)$$

$h(e)$ is expressed by infinite series.

The sphere is always found to be pushed towards the axis of the cylinder; the magnitude of F_y is proportional to e when e is sufficiently small, and has a maximum value near the wall. The expression of F_y is also given by Faxén (1921) in the Oseen approximation and in the limit $k \rightarrow 0$ (plane wall).

F_y is small in our experimental conditions ($2a = 0.87$ mm or 1 mm and $Re \sim 10^{-3}$) over most of the range of e , except possibly in the lubrication regime ($e \approx e_{\max}$); as the horizontal stability is ensured by the magnetic coils (C_1, C_2), we have neglected the effect of F_y . We have indeed verified from the differential signal between the photodiodes, described in §2.2, that there was no appreciable horizontal displacement of the sphere when the motion was established.

Let us now examine the rotational motion of the sphere. The torque Γ_z experienced by a slightly off-centred sphere can be calculated from (4.3) and (4.4) in the limit $k \ll 1$. In the general case where k is not small, an expansion in powers of k , valid for $e \rightarrow 0$, has been given by Tözeren (1983):

$$\Gamma_z = 8\pi\eta a^2 U_x A(k) e + O(e^3). \quad (4.8)$$

$A(k)$ is given by Tözeren (1983) (table 2) for $10^{-3} \leq k \leq 0.7$.

In all cases, the sphere experiences a positive torque in to the configuration of figure 6. When calculated for the most-unfavourable case (i.e. $k = 0.6$), the hydrodynamic torque is still smaller than that when the sphere is near the lateral wall ($e \rightarrow e_{\max}$). In the latter case, a calculation by Bungay & Brenner (1973) in the conditions $k \rightarrow 1$ give an asymptotic expression for the torque:

$$\Gamma_z = -\frac{4}{3}\pi\eta a^2 \left(\frac{1-k}{k}\right)^{\frac{1}{2}} U_x \ln \frac{32}{1-e/e_{\max}}. \quad (4.9)$$

In this lubrication limit the torque is negative: it tends to rotate the sphere in the direction of rolling along the lateral wall as in the case of a sphere moving parallel to a plane (Ambari *et al.* 1983).

In the most-unfavourable conditions $k = 0.6$ and $e/e_{\max} = 0.99$ with $2a = 0.87$ mm and $U_x = 6.7 \times 10^{-4}$ m s⁻¹ we get $\Gamma_z = 2 \times 10^{-8}$ N m, which is 2 orders of magnitude less than the magnetic torque $\Gamma_m = 2 \times 10^{-6}$ N m (see §2.3). Thus the relative translation of the sphere takes place without any appreciable rotation, because the hydrodynamic torque can be easily compensated by the restoring torque Γ_m .

Let us now consider the variation of the force experienced by the sphere as it gets closer to the sidewalls. On figure 8 we see that the minimum of the force shifts from $e \sim 0.4$ for $k = 0.12$ (figure 8a) to $e = 0.25$ for $k = 0.6$ (figure 8e). A similar shift is obtained on the position of intercept of the force curve with the horizontal axis. Beyond this point, the force $F_x(e, k)$ normalized to $F_x(0, k)$ increases above unity owing to lubrication. The maximum of the reduced force decreases as k increases towards 1. This decrease is due to the fast increase of the denominator $F_x(0, k)$ with k ; actually, $F_x(e, k)$ also increases with k as $k \rightarrow 1$. The force F_x appears to saturate to a finite value as $e \rightarrow e_{\max}$ (a result already obtained in the case of a plane wall; see figure 10 below). In figure 9, this maximum force has been normalized to F_5 . The normalization has been made using $\lambda_0(k)$ (see (4.5)), which is known theoretically from the work of Haberman & Sayre (1958) and which we have also measured in independent

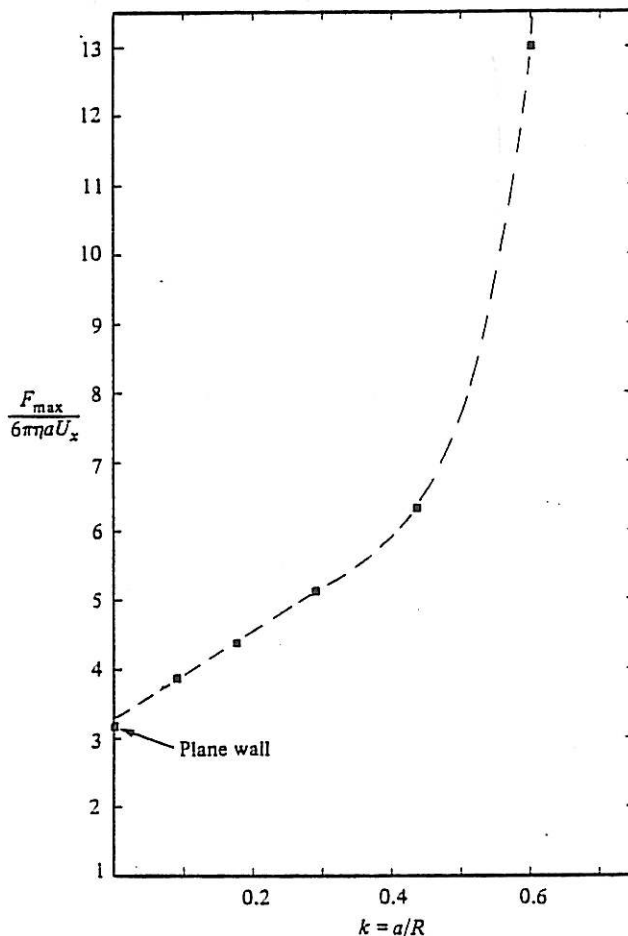


FIGURE 9. The maximum of the drag force $F_x(e, k)$, obtained experimentally for $e \sim e_{\max} = 1 - k$ and normalized to the Stokes force, plotted versus $k = a/R$ shows the effect of the curvature of the wall in the lubrication limit. The open-square data have been obtained independently by Ambari *et al.* (1983).

experiments. Figure 9 expresses the fact that the curvature of the lateral wall tends to increase the drag on the sphere next to it. We also note that the extrapolation of the ratio $F(e \sim e_{\max}, k)/F_s$ to $k = 0$ is very close to that obtained in the case of a sphere moving parallel to a wall. This case has been studied previously by us (Ambari *et al.* 1983), and the results are reproduced on figure 10.

Finally we note that the present results can be compared qualitatively with the observations made by Christopherson & Dowson (1959), by the authors quoted in Bungay & Brenner (1973) and by M. C. Anselmet and R. Blanc (private communication). These observations on a free-falling sphere in a cylindrical tube also show that the sphere gets off-centred from the cylinder axis. It also rotates in a direction opposite to that very near the wall which would correspond to a sphere rolling without sliding against the wall.

We note, however, that the migration away from the axis of the cylinder is in opposite direction from that given by the lateral force F_y discussed above ((4.7)) due to inertial effects. It is also of a sign opposite to the transverse force F_L induced by

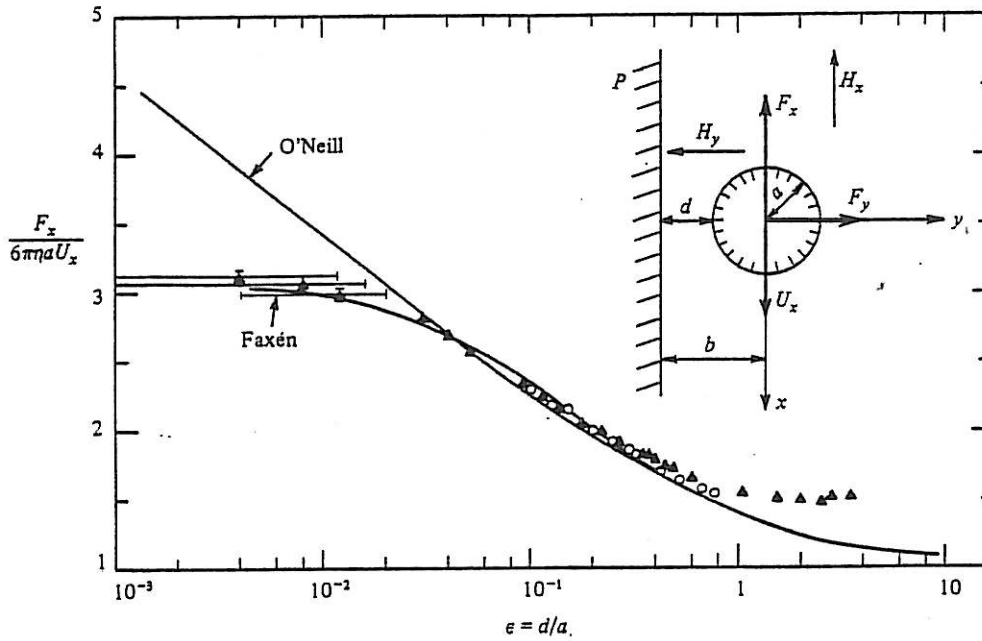


FIGURE 10. The figure gives the value of the vertical force F_x exerted on a sphere near a wall and normalized to the Stokes force far from it. The distance is measured by the lubrication ratio $\epsilon = d/a$. The geometry of the experiment and coordinate system is given schematically (Δ , silicone oil 47V100, $\nu = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; \circ , silicone oil 47V20, $\nu = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$); $Re \sim 10^{-3}$. The experimental points depart from the exact solution which O'Neill obtained in the absence of rotation. The saturation effect could be due to the rotation of the sphere when the magnetic torque can no longer balance the hydrodynamic one which diverges as $\epsilon \rightarrow \epsilon_{\text{max}}$ (cf. 4.9). The agreement with the approximate solution of Faxén obtained by a reflection method is probably fortuitous.

the spinning of the falling sphere in the positive direction of figure 6. This force was expressed by Rubinow & Keller (1961) as

$$F_L = \pi a^3 \rho \Omega \times U_x [1 + O(Re)], \tag{4.10}$$

where Ω is the angular velocity; F_L is directed towards the axis.

The physical explanation of the migration force has its origin in the backflow induced by the motion of the sphere, which is limited by the lateral walls of the cylinder tube: The backflow was observed in the reference frame of the cylinder as a vortex ring around the sphere by Coutanceau (1968) (figure 3-5). This vortex gets asymmetric when the sphere moves sideways in such a way as to minimize viscous dissipation in this low-Reynolds-number case. The motion of the sphere away from the centre in the experiments under an imposed force field must have the same origin as the decrease of the vertical force we have observed in our experiments.

5. Conclusion

The present experimental work has made use of an original viscometer using a sphere moving at a fixed velocity relative to a liquid and measuring the force exerted on the sphere. We have studied two types of interaction of a sphere with a solid surface. In the unsteady problem of a sphere moving towards a plane wall, we have

found an increase of the Stokes force due to lubrication effects, in agreement with theoretical models formulated for this problem. An interesting extension, not possible with conventional experiments where the force on a sphere is imposed, would be to study time-dependent (Basset-integral) inertial effects; this is a realizable extension of the present work. The second experiments deal with the stationary motion of a sphere parallel to the axis of a cylindrical tube. The results confirm theoretical findings which show a decrease of the Stokes force away from the centre of the tube, the existence of a minimum and a further increase when the sphere approaches the sidewalls. In this limit they also show the effect of the wall curvature with respect to the motion parallel to a flat wall. In this geometry our results extend the range of variation of the variables of the theories. In our experiment the rotation of the sphere was negligible, but one should be able to measure the torque exerted on the magnetic sphere if it were larger.

The experiments are of direct relevance to practical problems of motion of suspended solid objects in limited geometries. They also illustrate some of the basic problems in the hydrodynamics of suspensions: the lubrication effects which control the relative approach of spheres in shear flows, or the backflow effect which causes the decrease of the sedimentation velocity of a finite concentration of spheres. More direct applications of the present apparatus to the hydrodynamics of suspensions can be designed easily: unsteady motion of a sphere parallel to or towards another spherical object; drag force on a particular sphere sedimenting in a fixed bed (the magnetic sphere having its position controlled magnetically while the other spheres are held fixed mechanically with very thin threads), or in a bed of freely sedimenting particles around the control sphere. Another possibility (indicated by a referee) is to study the approach of a sphere to a horizontal free surface or interface (see Lee, Chadwick & Leal 1979; Lee & Leal 1980; O'Neal & Ranger 1983). We had indeed tried such an experiment, but there are difficulties due to the deformation of the surface as the sphere approaches it, which is controlled by the crimpation effect. It is the hope of the authors that the present work will stimulate interactions with the community of fluid-mechanicians studying heterogeneous matter to define crucial projects around a very versatile tool of experimentation.

One of us (B.G.-M.) acknowledges a grant from C.E.A. (Laboratoire L. Brillouin) for the time during which this research was performed. The authors wish to thank Professor de Gennes, who introduced us to suspension problems. We wish also to thank M. Clement for his generous assistance and D. Lhuillier, J. F. Brady, Y. Pomeau and F. Feuillebois for helpful discussions.

REFERENCES

- AMBARI, A., GAUTHIER-MANUEL, B. & GUYON, E. 1983 Effect of a plane wall on a sphere moving parallel to it. *J. Phys. Lettres* **44**, L143-L146.
- BATCHELOR, G. K. 1972 Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. *J. Fluid Mech.* **52**, 245-268.
- BRENNER, H. 1961 The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chem. Engng Sci.* **16**, 242-251.
- BRENNER, H. & HAPPEL, J. 1958 Slow viscous flow past a sphere in a cylindrical tube. *J. Fluid Mech.* **4**, 195-213.
- BUNGAY, P. M. & BRENNER, H. 1973 The motion of a closely-fitting sphere in a fluid-filled tube. *Intl J. Multiphase Flow* **1**, 25-56.

Wall effects on a sphere translating at constant velocity

253

- CHRISTOPHERSON, D. G. & DOWSON, D. 1959 An example of minimum energy dissipation in viscous flow. *Proc. R. Soc. Lond. A* **251**, 550-564.
- COOLEY, M. D. A. & O'NEILL, M. E. 1969 On the slow motion generated in a viscous fluid by the approach of a sphere to a plane wall or stationary sphere. *Mathematika* **16**, 37-49. (Note that in their calculations a factor of $\frac{1}{2}$ has been omitted.)
- COUTANCEAU, M. 1968 Mouvement uniforme d'une sphère dans l'axe d'un cylindre contenant un liquide visqueux. *J. Méc.* **7**, 49-67.
- COX, R. G. & BRENNER, H. 1967 The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface - II. Small gap widths including inertial effects. *Chem. Engng Sci.* **22**, 1753-1777.
- DE GENNES, P. G. 1981 Dynamics of concentrated dispersions: a list of problems. *Physico-Chem. Hydrodyn.* **2**, 31-44.
- FAMULORO, J. 1962 D.Eng.Sci. thesis. New York University.
- FAXÉN, H. 1921 Einwirkung der Gefäßwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit. Diss. Uppsala, pp. 55-128.
- GAUTHIER-MANUEL, B. & GUYON, E. 1980 *C.R. Acad. Sci. Paris B* **290**, 465-467.
- GAUTHIER-MANUEL, B., MEYER, R. & PIERANSKI, P. 1984 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* (to appear).
- GOLDMAN, A. J., COX, R. G. & BRENNER, H. 1967 Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - I. Motion through a quiescent fluid. *Chem. Engng Sci.* **22**, 637-651.
- HABERMAN, W. & SAYRE, R. M. 1958 *David Taylor Model Basin Rep.* 1143 (US Navy Dept, Washington DC).
- HAPPEL, J. & BRENNER, H. 1973 *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Noordhoff.
- HASIMOTO, H. 1976 Slow motion of a sphere in a cylindrical domain. *J. Phys. Soc. Japan, Lett.* **41**, 2143-2144.
- LEE, S. H., CHADWICK, R. S. & LEAL, L. G. 1979 Motion of a sphere in the presence of a plane interface. Part 1. An approximate solution by generalization of the method of Lorentz. *J. Fluid Mech.* **93**, 705-726 (and Corrigendum, *J. Fluid Mech.* **104** (1981) 534).
- LEE, S. H. & LEAL, L. G. 1980 Motion of a sphere in the presence of a plane interface. Part 2. An exact solution in bipolar co-ordinates. *J. Fluid Mech.* **98**, 193-224.
- LORENTZ, H. A. 1907 *Abhandl. theor. Phys. (Leipzig)* **1**, 23.
- MACKAY, G. D. M. & MASON, S. G. 1961 Approach of a solid sphere to a rigid plane interface. *J. Colloid Sci.* **16**, 632-635.
- MACKAY, G. D. M., SUZUKI, M. & MASON, S. G. 1963 Approach of a solid sphere to a rigid plane interface - Part 2. *J. Colloid Sci.* **18**, 103-104.
- MAUDE, A. D. 1961 End effects in a falling sphere viscometer. *Brit. J. Appl. Phys.* **12**, 293-295.
- O'NEILL, M. E. 1964 A slow motion of viscous liquid caused by a slowly moving solid sphere. *Mathematika* **121**, 67-74.
- O'NEILL, M. E. & RANGER, K. B. 1983 The approach of a sphere to an interface. *Phys. Fluids* **26**, 2035-2042.
- O'NEILL, M. F. & STEWARTSON, K. 1967 On the slow motion of a sphere parallel to a nearby plane wall. *J. Fluid Mech.* **27**, 705-724.
- RUBINOW, S. I. & KELLER, J. B. 1961 The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid. *J. Fluid Mech.* **11**, 447-459.
- SHINOHARA, M. & HASIMOTO, H. 1979 The lateral force on a small sphere sedimenting in a viscous fluid bounded by a cylindrical wall. *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 320-327.
- STIMSON, M. & JEFFERY, G. B. 1926 The motion of two spheres in viscous fluid. *Proc. R. Soc. Lond. A* **111**, 110-116.
- TÖZEREN, H. 1983 Drag on eccentrically positioned spheres translating and rotating in tubes. *J. Fluid Mech.* **129**, 77-90.
- YUU, S. & FUKUI, Y. 1981 Measurement of fluid resistance correction factor for a sphere moving through a viscous fluid toward a plane surface. *AIChE J.* **27**, 168-170.

Classification

Physics Abstracts

47.10 — 47.55K — 47.80

Effect of a plane wall on a sphere moving parallel to it

A. Ambari (*), B. Gauthier Manuel and E. Guyon

Laboratoire d'Hydrodynamique et de Mécanique Physique (**),
E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 22 octobre 1982, révisé le 14 décembre, accepté le 23 décembre 1982)

Résumé. — L'étude de l'effet d'une paroi plane sur la force hydrodynamique exercée sur une sphère en mouvement de translation parallèle, pose des problèmes expérimentaux. Nous présentons ici une méthode originale permettant la mesure de cette force tout en imposant une valeur constante de la distance entre la sphère et la paroi. Les résultats de cette expérience sont confrontés aux théories de O'Neill, de Goldman *et al.*, et de Faxén.

Abstract. — The effect of a plane wall on the hydrodynamic force exerted on a sphere moving parallel to it presents experimental difficulties. We describe an original method for the measurement of the force while keeping constant the distance between the wall and the sphere. The results are compared with the theoretical models of O'Neill, of Goldman *et al.*, and of Faxén.

The study of hydrodynamic suspensions of spherical objects in fluids is complex [1] : it involves the determination of interparticle interactions which control the particles distribution ; this distribution itself determines the dynamical behaviour of each individual particle. A simpler case, more studied theoretically, is that of a fixed bed where the distribution of solid objects is rigidly determined as is the case in the free fall of a pair of spheres of equal radius [2] or in a dense array of particles.

We consider here a particular example of such a distribution, the fall of a sphere S (radius a) parallel to a vertical plane wall W, in a viscous liquid (inset of Fig. 1). We use an original rheometer, developed in our laboratory [3], which uses a magnetic sphere maintained at a fixed level by levitation in a vertical field H_x . The horizontal position — in particular the distance b to the vertical wall \perp to y is adjusted by an additional horizontal field $H_y(y)$ given by a pair of vertical Helmholtz coils in opposition and giving a constant gradient dH_y/dy . A vertical glass tube containing the viscous liquid is limited to half a cylinder by fitting in it a solid lucite wall W in a diametral plane. The assembly is moved at a constant vertical velocity U_x . The Stokes force F_x impressed on the sphere, whose fixed position within the half cylinder tube is controlled optically, is detected as an additional current sent, by a feed-back system, to the horizontal coil which produces the

(*) Also Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, Université P. et M. Curie, T 22, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

(**) E.R.A. n° 1000.

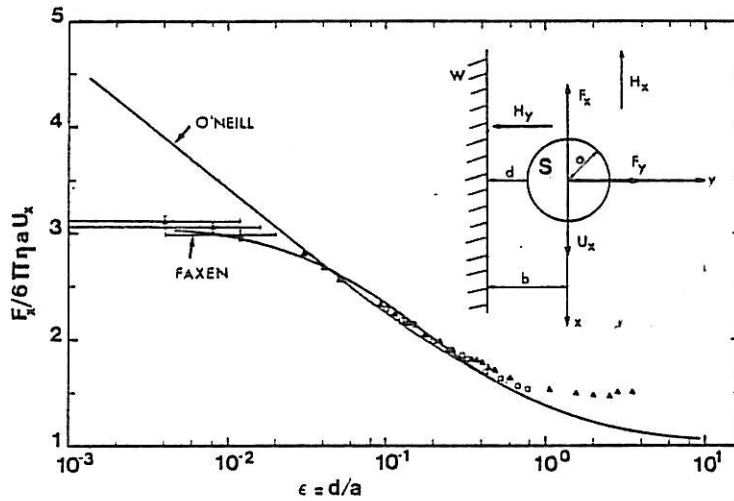


Fig. 1. — The figure gives the value of the vertical Stokes force exerted on a sphere near a wall and normalized to the usual Stokes result far away from it. The distance is measured by the lubrication ratio $\epsilon = d/a$. The geometry of the sphere rheometer experiment and of the coordinate system is given schematically in figure 1. (Δ silicone oil 47 V 100; \circ silicone oil 47 V 20.)

field H_x . Thus the experiment leads to the measurement of the variation of the Stokes force F_x exerted on a sphere of radius a moving, at a constant velocity U_x at a fixed distance b from a wall [4].

This last feature is an original characteristic of the present experiment. In the free fall of a sphere, the presence of a wall gives rise, when b becomes of the order of the radius a , to two contributions : i) a decrease of the velocity of translation and a rotation of particles in the case of spherical objects, often interpreted as a slip effect at the walls [5]; ii) when inertial terms become appreciable, a transverse force F_y away from the wall [2, 6, 11]. This effect leads to a decrease of concentration near the wall which adds up to a purely steric contribution. The resultant of these two actions is called the Σ effect [7-8]. Thus, when the viscosity is measured with two set ups having different characteristic dimensions comparable with a , the measurements on suspensions (unlike those on pure Newtonian fluids) will lead to different results.

Lorentz [9] and Stock [10] were the first to solve the effect of a fixed plane wall on a sphere S moving parallel to it (our experimental situation not including the Σ effect), the fluid being at rest at infinity and not being submitted to any constraint. But it was Faxén [11] who gave a solution of the problem satisfying Oseen's equation whilst allowing the sphere to rotate. He used a « method of reflections ». With a 4th order expansion (two reflexions on P and a single one on S), he obtained an expression for the hydrodynamic force :

$$F_x / (6 \pi \eta a U_x) = \left[1 - \frac{9}{16} k \cdot f\left(\frac{U_x b}{2 \nu}\right) + \frac{k^3}{8} - \frac{45 k^4}{256} - \frac{k^5}{16} \right]^{-1}, \quad (1)$$

$b = d + a$ is the distance of the centre of S to W ; $k = a/b$.

The numerical values of $f(x)$ and the expression for F_y , which is directed away from W , are given in reference [11].

In equation (1), the force E_x is normalized to the usual Stokes expression obtained far away from the wall ($k \rightarrow 0$). The expansion is valid when k is small and when the Reynolds number associated with the sphere's radius, $Re = aU_x/\nu$, is also small.

Faxén also showed that the sphere undergoes a rotation around the z axis with an angular velocity ω in the direction that it would have if it were in contact with W and would roll without shearing.

The theoretical results are given in figure 1 in the limit where inertial terms are negligible : $f(U_x b/2 \nu) \sim 1$ (which corresponds to the experimental condition). We also give the numerical result of an « exact » calculation by O'Neill [12] done by solving the Stokes equation using bipolar coordinates. However the solution corresponds to the case where the sphere moves parallel to the wall without rotation. This result was confirmed by a calculation [13, 14] in the lubrication limit $\varepsilon = d/a \ll 1$.

The experiments were done using a sphere of diameter $2a = 1$ mm and a variable distance to the wall ($d/a \sim 5 \times 10^{-2}$ to 3) (Fig. 2). The accuracy on the measurements of the smallest values of d is $\sim \pm 4 \mu\text{m}$. We used two silicone oils, Rhodosil 47 V 20 and 47 V 100, of kinematic viscosities $\nu = 0.2$ and $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ at 20°C . The relative velocities of the sphere were respectively $U_x = 40 \text{ mm/min}$. and $U_x = 8 \text{ mm/min}$. Thus $U_x b/2 \nu \sim 6 \times 10^{-2}$ and 5×10^{-4} in the two cases ; the condition of validity of (1), $(U_x a/\nu) \ll 1$, is also fulfilled. We have checked experimentally that the measurements were done in a stationary regime (constant F_x). The permanent regime establishes itself faster (with a $t^{-3/2}$ saturation law) in the presence of a wall than in the absence of it ($t^{-1/2}$) [15].

The experimental results are presented in figure 1 for the two oils used. For large separations ($4 \times 10^{-2} < \varepsilon < 0.4$) the results agree with the different theoretical models. We attribute the deviation of experimental points from the theoretical predictions to the effect of the cylindrical wall of the tube ($D \sim 10 \text{ mm}$) which causes additional friction at larger distances from the walls.

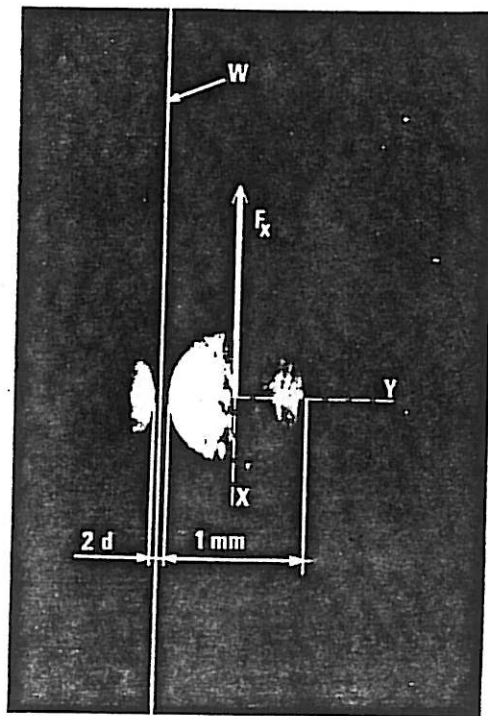


Fig. 2. — Photograph of the magnetic sphere next to the vertical reflecting wall W . The distance d is accurately determined using the reflection image of the sphere, when the tube is displaced vertically.

Despite the limited accuracy of the measurements of the smallest separations d the results also indicate a saturation of the forces as $d \rightarrow 0$. In O'Neill's solution there is a divergence of F_x in the lubrication limit $\varepsilon \rightarrow 0$ which would be due to the friction of the wall and the non rotating sphere in contact with it. On the other hand a saturation effect is predicted in Faxén's model where the sphere is free to rotate near the wall. A similar saturation effect is also found with the model of Goldman *et al.* [14]. In their treatment they consider separately the effects of translation and rotation, and by superposition they calculate exactly the force in the lubrication limit. When $d \rightarrow 0$, they find that $a\omega/U \sim 1/4$. This result is incompatible with the no slip condition at the wall which would imply $a\omega/U = 1$. Thus a saturation effect is also expected for small separations.

The present experimental techniques can easily be extended to other projects involving suspensions ; like for example measuring the force on a levitated magnetic sphere placed in the middle of an array of spheres falling around it or fixed mechanically and in a moving liquid. Such situations are closer to theoretical models where the velocity fields rather than force fields — as in classical experiments — are defined.

Acknowledgments. — We are very grateful to M. Clément for his helpful assistance. The authors thank C. Deslouis, J. Dufaux, J. P. Jorre, and D. Lhuillier for helpful discussions.

References

- [1] A list of problems to be studied experimentally and theoretically has been proposed by DE GENNES, P. G., *Phys. Chem. Hydro.* **2** (1981) 31.
- [2] COX, R. G. and MASON, S. G., *Ann. Rev. Fluid Mech.* **3** (1971) 291.
- [3] GAUTHIER MANUEL, B., MEYER, R. and PIERANSKI, P., Submitted to *J. Phys. E*.
- [4] It is also possible to measure the component F_x of the force by measuring the horizontal displacement of the sphere, when the liquid is set in motion, knowing dH_y/dy . This was not done in the present preliminary study.
- [5] BRUNN, P., *Int. J. Multiphase flow* **7** (1981) 221.
- [6] GOLDSMITH, H. L. and MASON, S. G., *Rheology*, vol. 4 (Acad. Press) 1967, p. 150.
- [7] SCHULTZ-GRUNOW, F., *Ing. Archiv.* **28** (1959) 307.
- [8] BRANDT-BUGLIARELLO, *Trans. Soc. Rheol.* **10** (1966) 229.
- [9] LORENTZ, H. A., *Zittingsverlag Akad. Wet. Amsterd.* **5** (1896) 168. *Abhand-Lungen über theoretisch I* (1907) S. 23 (Leipzig).
- [10] STOCK, J., *Bull. Int. Acad. Cracovie* (1911) A 18-27.
- [11] FAXÉN, H., *Einwirkung der Geräßwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer Zähnen Flüssigkeit* (Diss) (Upsala) (1921) pp. 55-128.
- [12] O'NEILL, M. E., *Mathematica* **11** (1964) 67.
- [13] O'NEILL, M. E. and STEWARTSON, K., *J. Fluid Mech.* **27** (1967) 705.
- [14] GOLDMAN, A. J., COX, R. G., BRENNER, M., *Chem. Eng. Sci.* **22** (1967) 637.
- [15] WAKIYA, S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **19** (1964) 1401.

Direct measurement of tube wall effect on the Stokes force

A. Ambari,^{a)} B. Gauthier-Manuel, and E. Guyon

Laboratoire d'Hydrodynamique et de Mécanique Physique, E.S.P.C.I., 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received 23 October 1984; accepted 16 January 1985)

Using an original apparatus, an accurate measurement of the correction factor of the Stokes force is given for a sphere moving along the axis of a cylindrical tube.

One of the simplest methods to measure the viscosity η of a liquid is from the terminal velocity U_x of a sphere of radius a falling under gravity in a vertical cylindrical tube of radius R filled with the liquid at low Reynolds numbers ($Re = \rho U_x a / \eta \ll 1$), where ρ is the density of the liquid. Because of the finite value of the ratio $k = a/R$, the Stokes force expressing the viscous drag of the sphere must be corrected for the effect of the lateral cylindrical wall and

$$F_x(k) = 6\pi\eta a U_x \lambda(k). \quad (1)$$

The correction factor $\lambda(k)$ increases continuously from the

value 1 for $k = 0$ (classical Stokes formula). As k approaches 1, $\lambda(k)$ should tend to infinity because of the increased shear stresses between the surfaces in relative motion. An additional effect, which can be expressed as a "back flow" contribution, comes from the continuity equation for the fluid. As the sphere moves downwards, an equivalent amount of fluid must move upwards in the restricted annulus between the

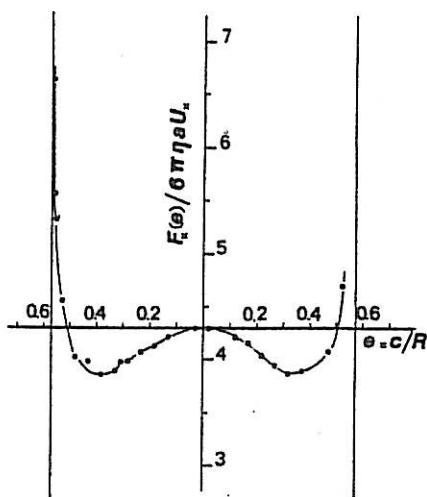


FIG. 1. The curve fitting the experimental points in the figure shows the variation of the drag force $F_x(e)$ normalized to the Stokes force exerted on a sphere of radius $a = 0.43$ mm moving at the same constant velocity $U_x = 6.7 \times 10^{-4}$ m sec $^{-1}$ as a function of the eccentricity $e = c/R$ (c is the distance of the sphere center to the axis of the cylindrical tube) for the reduced radius $k = a/R = 0.435$. The kinematic viscosity of the liquid is $\nu = 10^{-4}$ m 2 sec $^{-1}$ (Rhodorsil Silicone Oil 47V100).

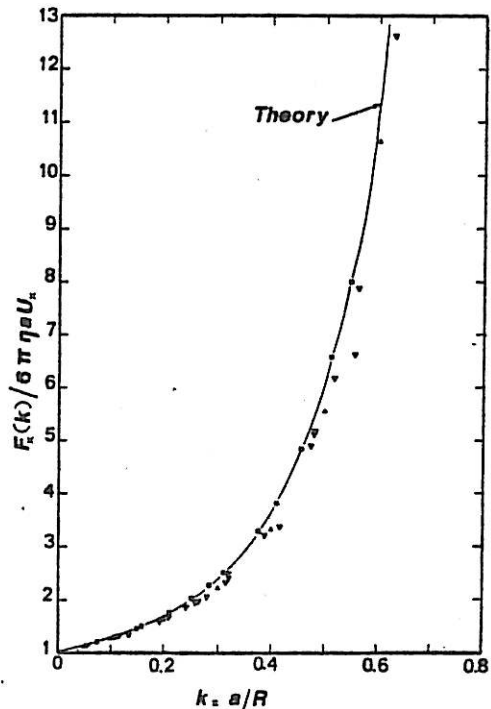


FIG. 2. Experimental wall correction factors of solid spheres in circular cylinders are plotted versus the reduced radius $k = a/R$. \odot : our experimental results at $Re \approx 10^{-3}$, \triangle : Fidleris *et al.*¹⁸ results (Table 4), \triangle : Francis¹⁷ results (Tables II and III).

TABLE I. Summary of results for the correction factor $\lambda(k)$.

$k = a/R$	Haberman <i>et al.</i> ^a exact solution	Coutanceau ^b	Haberman <i>et al.</i> ^a formula(2)	Paine <i>et al.</i> ^c	Tözeren ^d
0.1	1.263	1.2633	1.263	1.26330	1.263
0.2	1.680	1.6806	1.680	1.67980	1.680
0.3	2.371	2.3698	2.370	2.37109	2.371
0.4	3.596	3.5943	3.582	3.59464	3.593
0.5	5.970	5.9498	5.870	5.95938	5.952
0.6	11.135	11.13	10.593	11.14580	11.11
0.7	24.955	24.96	21.425	25.01092	24.77
0.8	73.555	73.0		78.51925	
0.9		471.		737.25652	

^aReference 5.

^bReference 9.

^cReference 11.

^dReference 12.

sphere and the cylinder (this is the main contribution for the reduction of the sedimentation velocity of an ensemble of particles when the concentration increases).

The calculation of $\lambda(k)$ was considered by many investigators: Ladenburg,¹ Faxén,² Wakiya,³ Happel and Byrne,⁴ Haberman and Sayre,⁵ Bohlin,⁶ Wang and Skalak,⁷ Burot and Sigli,⁸ Coutanceau,⁹ Bungay and Brenner,¹⁰ Paine and Scherr,¹¹ and recently Tözeren.¹² Whereas the theory has been aimed toward more accurate estimates of the correction factors up to $k = 1$, the experiments depend crucially on the exact location of the sphere with respect to the axis of the tube, and systematic erroneous measurements have been reported. The reason can be traced back to an effect which we have demonstrated experimentally (Ambari *et al.*¹³) with an original rheometer using a magnetic sphere whose position is controlled accurately by an external magnetic field. We refer to Gauthier-Manuel *et al.*¹⁴ for a detailed description of the experimental setup. In Fig. 1, we have reproduced one of our experimental findings: the correction factor λ , defined in (1), is given as a function of the reduced distance $e = c/R$ of the sphere to the axis of the cylinder for a fixed value of the ratio $k = 0.435$ and for $Re = 10^{-3}$. We see that the λ decreases quadratically with e for small e as it had been predicted theoretically long ago by Brenner and Happel.^{15,16} This effect becomes stronger as k increases towards unity, which is in good agreement with a more complete analysis given recently by Tözeren¹² using a perturbation solution on $e \ll 1$. Thus it is natural to expect that when the sphere is freely falling under gravity in a vertical tube, it will move away from the center to reduce the drag force. Associated with this off-centering, a rotation of the sphere has been observed, as expected, with an angular velocity varying linearly with c . The effect has to do with a more favorable distribution of the back flow currents in this case. As all the experimental measurements of $\lambda(k)$ have been made from free-fall measurements, there is a suspicion that they can be affected by this effect. The results obtained by Francis¹⁷ up to $k = 0.9$, by Fidleris *et al.*¹⁸ up to $k = 0.6$ and McNown *et al.*¹⁹ up to $k = 0.9$ are several percent lower than those given by the most accurate theoretical results.^{5,9,11,12} Notice that the deviation with the theoretical curve given in Fig. 2 increases as k tends to 1. Further experimental results were given by

Iwaoka *et al.*,²⁰ but the presentation of the results is not precise enough to estimate their accuracy.

In this brief communication, we report measurements of $\lambda(k)$ using the magnetic sphere rheometer mentioned above. The sphere is maintained in fixed absolute position on the axis of a cylinder containing Newtonian silicone oil ($\nu = \eta/\rho = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$). The cylinder is displaced vertically at a fixed velocity $U_x (= 6.7 \times 10^{-4} \text{ m sec}^{-1})$. The sphere has a diameter of $2a = 0.74 \text{ mm}$. The diameter of the tube is varied: $2R = 1.35$ to 10.1 mm (ratio k between 0.074 and 0.55).

$$\lambda(k) = \frac{1 - 0.75857k^5}{1 - 2.1050k + 2.0865k^3 - 1.7068k^5 + 0.72603k^6} \quad (2)$$

In Fig. 2, our experimental results are plotted together with the theoretical results of Haberman *et al.*⁵ (also given in Table 7-3.2 of the book by Happel and Brenner.)¹⁶ Up to $k = 0.6$ the theoretical data agree well with those of Coutanceau,⁹ Paine *et al.*¹¹ and Tözeren;¹² they can also be calculated with a good approximation by Haberman's formula (2). All of these results are summarized in Table I. There is excellent quantitative agreement up to the larger values of k . In order to compare the experimental results with the theory, a determination of the bare Stokes force $F_x(k = 0)$ is needed. This was not easily done in our experiment; because of the linear correction of the force for low k , a very large diameter tube would have been needed. On the other hand, it has been shown by Francis¹⁷ that the experimental and theoretical values of $\lambda(k)$ agree well for low k for which the effect of off-centering is negligible. Thus we have used the measurement $F_x(k_0)$ for the lowest value of the ratio $k_0 = 0.074$ for the normalization of our results:

$$F_x(k)/F_x(0) = \lambda(k_0)F_x(k)/F_x(k_0),$$

with the theoretical value of $\lambda(k_0)$.

It would be interesting to extend the data for larger values of k . This would require a good calibration and alignment of the cylindrical tube as well as a fine control of the parallel motion of the tube which are beyond the capability of the present viscosimetric equipment.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Professor P. G. De Gennes, Professor R. Blanc, and Dr. M-C. Anselmet for discussions on the physics of suspensions related to this study.

^{a1}Also at Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, Université Pierre et Marie Curie, Tour 22, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France.

¹R. Ladenburg, *Ann. Physik* **23**, 447 (1907).

²M. Faxén, *Ark. Mat. Astron. Fys.* **17**, 1 (1923).

³S. Wakiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **8**, 254 (1953).

⁴J. Happel and B. J., Byrne, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1181 (1954).

⁵W. L. Haberman and R. M. Sayre (private communication); W. L. Haberman, Ph.D. thesis, University of Maryland, 1956.

⁶T. Bohlin, *Trans. R. Inst. Technol. Stockholm*, **155**, 3 (1960); H. Faxén, *Kolloid Z.* **167**, 146 (1959).

⁷H. Wang and R. Skalak, *J. Fluid. Mech.* **38**, 75 (1969).

⁸J. M. Bourot and D. Sigli, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. A* **270**, 343 (1970).

⁹M. Coutanceau, Thèse d'Etat, Université de Poitiers, 1971.

¹⁰M. Bungay and H. Brenner, *Int. J. Multiphase flow* **1**, 25 (1973).

¹¹P. L. Paine and P. Sherr, *Biophys. J.* **15**, 1087 (1975).

¹²H. Tözere, *J. Fluid Mech.* **129**, 77 (1983).

¹³A. Ambari, B. Gauthier-Manuel, and E. Guyon, *J. Phys. Lett.* **44**, L 143 (1983); *J. Fluid. Mech.* **149**, 235 (1984).

¹⁴B. Gauthier-Manuel, R. Meyer, and P. Pieranski, *J. Phys. E* **17**, 1177 (1984).

¹⁵H. Brenner and J. Happel, *J. Fluid. Mech.* **4**, 195 (1958).

¹⁶J. Happel and H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics* (Noordhoff, Leyden, 1973). In the (7-3.116) formula a term $(-1.7068k^5)$ has been omitted typographically in the denominator.

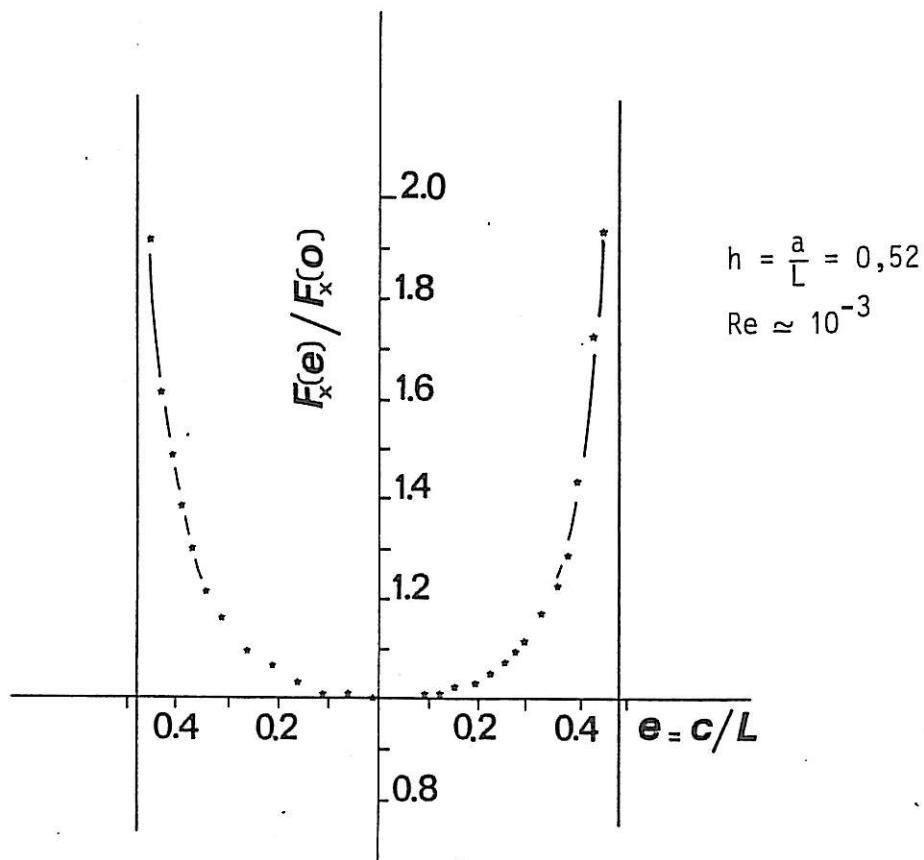
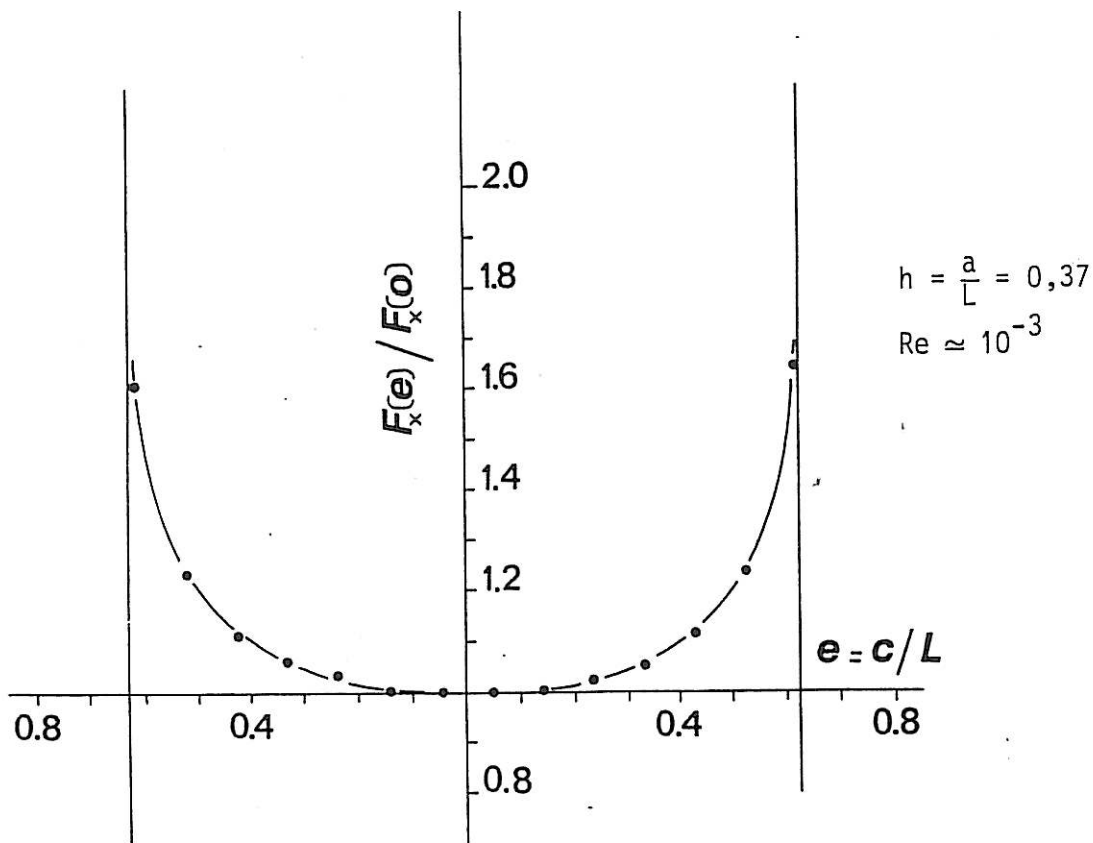
¹⁷A. W. Francis, *Physics* **4**, 403 (1933).

¹⁸V. Filderis and R. L. Whitmore, *Br. J. Appl. Phys.* **12**, 490 (1961).

¹⁹J. S. Mc Nown, H. M. Lee, M. B. Mc Pherson, and S. M. Engez, *Proceedings of the VII International Congress on Applied Mechanics*, London, England, 1948, Vol. 2, Part I, pp. 17-29.

²⁰M. Iwoaka and T. Ishii, *J. Chem. Eng. Jpn.* **12**, 239 (1979).

CAS D'UNE SPHERE QUI SE DEPLACE PARALLELEMENT, ENTRE DEUX PLANS PARALLELES



Ces deux courbes montrent la variation de la force $F_x(e)$ (normalisée par sa valeur mesurée dans le plan de symétrie $F_x(o)$) exercée sur une sphère se déplaçant à la même vitesse constante en fonction de l'excentricité, $e = c/L$ (c est la distance entre le plan de symétrie et le centre de la sphère, L est la demi-distance entre les deux plans) et le rayon réduit de la sphère, $h = a/L$.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons regroupé les différents résultats obtenus sur un certain nombre de situations d'interaction hydrodynamique entre une particule sphérique solide et une ou plusieurs parois. Les situations étudiées sont :

- (i) L'étude de l'approche perpendiculaire à vitesse constante U d'une paroi plane, par une sphère en régime de Stokes. En se plaçant dans les conditions qui permettent de négliger le terme $\partial V/\partial t$ qui traduit l'instantanéité géométrique de l'écoulement, nous avons obtenu des résultats expérimentaux sur l'augmentation de la force de Stokes due à la lubrification. Ceux-là s'avèrent être en excellent accord avec la théorie.
- (ii) L'étude du déplacement d'une sphère dans un tube cylindrique, parallèlement à son axe de symétrie, en régime de Stokes. Des mesures de la résistance de Stokes pour chacune des positions excentrées de sa trajectoire et pour différents rayons réduits, $k = a/R$, de la sphère (par le rayon du tube) montrent d'une façon incontestable l'existence d'une situation où il y a brisure de symétrie (ou peut-être une dégénérescence de symétrie). Cette brisure de symétrie se traduit par l'existence d'un minimum de la résistance de Stokes loin de l'axe du tube. Ces résultats vont au-delà des prévisions théoriques dans le cas des excentremments réduits intermédiaires (entre 0 et 1), ainsi que dans le cas où k n'est pas très petit. Nous avons aussi analysé les effets de la courbure du tube par la comparaison avec les résultats obtenus dans le cas du déplacement de la sphère parallèlement à un plan. Cette analyse montre que la saturation de la résistance hydrodynamique, dans les conditions de lubrification, observée expérimentalement, montre qu'il est probable que les calculs théoriques adéquats devraient tenir compte de l'équation de l'énergie, car la dissipation visqueuse dans cette situation n'est pas négligeable.
- (iii) Et enfin l'étude du déplacement de la sphère parallèlement à deux plans parallèles. Cette situation est semblable au cas (ii), à la différence que celle-ci permet au "rétro-écoulement" de passer plus facilement derrière la sphère. Dans ce cas, on n'assiste pas à l'apparition d'un minimum de

résistance en dehors du plan de symétrie, contrairement au cas où on vient à remplacer cette sphère par un cylindre se déplaçant parallèlement aux deux plans. La comparaison de ces différents résultats montre très clairement le rôle du "rétro-écoulement" dans l'apparition de ce minimum de la résistance au déplacement observé en géométrie confinée.

C O N C L U S I O N

L'étude de la dynamique des macromolécules -à chaînes linéaires et flexibles- en écoulement élongationnel apporte une compréhension décisive du phénomène qui gère la réduction de la turbulence.

Au cours de ce travail nous avons procédé à une étude détaillée de cette dynamique, qui nous a conduits à mettre en évidence le changement brutal de la forme pelote à la forme étirée ($P \leftrightarrow E$), prévu théoriquement par De Gennes et par Hinch.

Pour confirmer la non dépendance de l'existence de cette transition de la géométrie de l'écoulement, nous avons dû utiliser différents écoulements élongationnels (écoulement à travers une fente ou un orifice, écoulement autour d'un cylindre, et enfin écoulement engendré par un disque tournant).

L'étude de la dynamique de ces macromolécules et son interaction avec ces différents écoulements a été effectuée par l'utilisation de deux méthodes de mesure différentes :

- L'une basée sur la mesure directe de la dissipation viscoélastique qui accompagne le changement de conformation de ces macromolécules (fente et orifice).

- L'autre basée sur les effets de cette transition ($P \leftrightarrow E$) sur le transfert massique et sur l'hydrodynamique, au niveau d'un cylindre, d'une électrode à disque tournant, et finalement, au niveau d'une microsonde circulaire, placée d'une façon excentrée sur le même disque tournant.

Dans le cas de la première, nous avons pu noter que cette dissipation viscoélastique subissait une augmentation brutale et non linéaire à partir d'un certain gradient critique pouvant être comparé à la fréquence de Zimm fondamentale ; ceci en accord avec ce que à quoi on devait s'attendre en présence de la transition $P \rightleftharpoons E$.

Dans le cas de la deuxième, nous avons eu recours à la méthode électrochimique, dont nous avons rappelé le principe au Chapitre I. Ainsi, nous avons pu noter systématiquement en présence d'une très faible quantité de polymère que le flux de matière était considérablement réduit à partir d'un certain gradient critique. Ceci s'accompagnant automatiquement de l'apparition de fluctuations du flux de matière. Ces phénomènes se trouvent être liés directement ou indirectement à la transition $P \rightleftharpoons E$.

Comme nous avons été amenés à étudier des fluctuations hydrodynamiques (c'est-à-dire celles du gradient de vitesse à la paroi), nous avons dû mener une étude fondamentale au niveau de la méthode électrochimique qui, en régime instationnaire, ne permettait que des mesures des fluctuations du flux de matière au niveau des sondes électrochimiques.

Dans le Chapitre I, il est indiqué comment nous avons pu mesurer, pour la première fois, avec une grande précision, la fonction de transfert flux-hydrodynamique $H(f)$ (liée au filtre que constitue la couche limite de diffusion), qui permet de remonter aux fluctuations du gradient de vitesse pariétal par la mesure du flux massique. La détermination de cette fonction de transfert a été rendue possible par la mesure expérimentale, pour la première fois aussi, de la fonction de transfert hydromécanique $G(f)$ (liée au filtre que constitue la couche limite hydrodynamique). A la suite de ces résultats, la méthode électrochimique permet, dorénavant, d'avoir accès aux fluctuations hydrodynamiques.

Les résultats du Chapitre I nous ont permis enfin d'effectuer une analyse spectrale des fluctuations du flux de matière et de celles du gradient de vitesse pariétal, qui accompagnent la transition $P \rightleftharpoons E$, dont nous expliquons l'origine aux Chapitres II et III.

L'ensemble des résultats obtenus sur la dynamique des macromolécules en écoulement élongationnel, ainsi que l'analyse spectrale des fluctuations du

gradient de vitesse pariétal au niveau de la sonde excentrée, en régime turbulent nous a permis de noter une importante réduction de l'énergie des petites structures (dissipatives) en faveur des grandes. Nous avons ainsi pu proposer une explication du processus qui pourrait conduire à la réduction de la turbulence par l'adjonction d'une très faible quantité de polymère. Cette explication est corroborée par les résultats que nous avons obtenus antérieurement à l'E.S.P.C.I. par une mesure du coefficient de la diffusivité turbulente par une méthode de diffusion Rayleigh forcée. En effet, celle-ci nous a permis de noter une nette réduction du coefficient de diffusion turbulente par l'adjonction d'une très faible quantité de polymère.

Nous avons enfin été conduits à l'étude de la transition laminaire-turbulent dans le cas d'un fluide Newtonien comme en "réduction de frottement". Cette étude a été rendue possible par l'avantage considérable qu'a le disque tournant d'avoir une couche limite hydrodynamique constante sur tout le disque, permettant une transition très bien définie entre le régime laminaire et le régime pleinement turbulent.

En effet, avec ces résultats il apparaît que le mécanisme le plus probable qui conduit à la réduction de la turbulence par la présence d'une très faible quantité de macromolécules (P.E.O. $\bar{M}_w \approx 10^6$ à $c \approx 20$ ppm) est l'action de ces dernières (de l'ensemble de plusieurs macromolécules) sur l'étirement des tourbillons (Vortex stretching). Or, c'est ce dernier processus qui conduit à une subdivision des gros tourbillons en d'autres de plus en plus petits jusqu'à ce que leur taille soit suffisamment faible pour s'annihiler par frottement visqueux. Ainsi, comme ces macromolécules résistent à l'étirement, leur action est celle de ralentir cette subdivision ou même de lui imposer une coupure. En se rappelant que c'est cette subdivision qui conduit inévitablement à la dissipation d'une partie de l'énergie cinétique de l'écoulement sous forme de chaleur, qui en régime turbulent s'ajoute à celle due aux contraintes visqueuses liées à l'écoulement moyen. La comparaison des résultats de l'étude de la transition laminaire-turbulent, dans le cas de la réduction de frottement, avec ceux obtenus dans le cas purement Newtonien montre que, aussi, le seuil critique de l'apparition du régime pleinement turbulent (subdivision des structures) est bien retardé. Ce retard est lié à l'action des macromolécules sur les rouleaux de Stuart apparaissant en régime de transition. Ces derniers résultats sont en parfait accord avec l'explication proposée de réduction de la turbulence.

Outre l'approche de la dynamique des macromolécules et la réduction de la turbulence en passant par une étude de la méthode électrochimique, nous nous sommes intéressés à l'hydrodynamique des suspensions de particules rigides et sphériques, à cause de l'intérêt croissant de ce domaine.

Une première étape dans la compréhension de cette hydrodynamique passe nécessairement par une étude des interactions hydrodynamiques entre particules et celles entre une particule et une ou plusieurs parois. En effet, ces interactions sont de longue portée car elles varient comme l'inverse de la distance à chacune des particules.

Le Chapitre IV, présenté sous forme de publications, est consacré entièrement à ce problème. Les résultats obtenus sont très originaux et se caractérisent principalement par la mise en évidence expérimentale d'une nouvelle brisure de symétrie, lors de l'étude du déplacement d'une sphère dans un tube cylindrique, parallèlement à son axe de symétrie. En effet, il s'est avéré que dans une telle situation la position de moindre résistance hydrodynamique n'est absolument pas l'axe de symétrie du cylindre, mais se situe entre cet axe de symétrie et la paroi du tube.

Un programme d'étude de ces interactions hydrodynamiques en régimes Newtonien et non-Newtonien est en cours, ce qui déjà nous promet une extrapolation aux interactions entre plusieurs particules et une meilleure compréhension de l'hydrodynamique des suspensions.