

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mouloud MAMMERI - Tizi-Ouzou
Faculté du génie de la construction
Département de génie mécanique



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de master
académique en génie mécanique

Option énergétique

Thème

Hydrodynamique et transfert de masse au voisinage
de microélectrodes - Cas de la plaque plane et du
cylindre circulaire.

Etudié par:

Mr: SAHNOUNE Sofiane

Mr: BENDOU Fares

Proposé et dirigé par :

Mr: H. TEBBICHE

Mr: M.S. BOUTOUDJ

Promotion 2017/2018

Remerciements

Et voilà ! La fin d'une belle aventure... et l'heure des remerciements.

Un grand remerciement à nos promoteurs monsieur M.S BOUTOUDJ et monsieur H. TEBBICHE d'avoir accepté et aidé à la réalisation de notre mémoire, avec tous leurs conseils précieux et ce temps d'accueil au laboratoire LEMM, sans eux cette thèse ne se serait pas aussi bien déroulée.

D'autre part, nos plus vifs remerciements vont aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en ayant accepté la lourde tâche de l'examiner.

On adresse également nos plus sincères salutations pour tous les enseignants du département de génie mécanique en particulier ceux qui ont contribué à notre formation durant les deux cycles licence et master.

On tient à remercier Mr A. OUIBRAHIM directeur du laboratoire LEMM, pour son accueil au laboratoire, pour ses conseils et sans oublier les cours de la mécanique des fluides dont il a fait preuve de nous apprendre et par lesquels notre thèse aujourd'hui a fait part.

Un grand remerciement à tous nos amis que nous avons eu le plaisir de côtoyer pendant toutes ces années à la faculté du génie de construction et à la cité universitaire Hesnaoua 1, par tous ces moments de travail et de bonheurs accompagnés d'un zeste de rire.

Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, Que Dieu vous préserve, santé et longue vie.

*A ma chère petite sœur Mélissa
A mes chers frères Amir et Yacine*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,
Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,*

*A La famille SAHNOUNE
A la famille MESSAOUDI
A la famille ABAHRI*

*A mon ami Farinas
Merci d'être toujours là pour moi.*

Sofiane

Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, Que Dieu vous préserve, santé et longue vie.

*A mes chers frères Nassim et Mounir
A ma chère sœur Sara*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,
Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,*

fares

Nomenclature

Lettres grecques

- δ_h : Epaisseur de la couche limite hydrodynamique [m].
- δ_d : Epaisseur de la couche limite de diffusion (couche de Nernst) [m].
- δ_1 : Epaisseur de déplacement (de refoulement) [m].
- δ_2 : Epaisseur de la quantité de mouvement [m].
- δ_3 : Epaisseur en énergie [m].
- μ : Coefficient de viscosité dynamique [Pa.s].
- ϑ : Coefficient de viscosité cinématique [m²/s].
- ρ : Masse volumique [kg/m³].
- ψ : Fonction de courant.
- τ : Contrainte visqueuse dans la couche limite [Pa].
- τ_p : Contrainte de frottement pariétale [Pa].
- γ : Gradient de vitesse à la paroi [s⁻¹].
- η_B : Variable de Blasius.
- ω : Taux de dissipation turbulente
- θ : Angle de localisation sur la géométrie cylindrique

Lettres latines

- A : Aire au-dessous des lignes de courant pour un écoulement visqueux [m²].
- A' : Aire au-dessous des lignes de courant pour un écoulement non visqueux [m²].
- C₀^s : Concentration au sein de la solution [mol/m³].
- C₀^{el} : Concentration à l'électrode [mol/m³].
- C_k : Concentration molaire d'espèce électroactive K_{el} [mol/m³].
- C_i : Concentration initiale à t = 0 [mol/m³].
- C_m : Concentration massique [kg/m³].
- C_e : Concentration de la solution.
- C_p : Coefficient des pertes de charge
- C_f : Coefficient de frottement.
- D : Coefficient de diffusion, ou diffusivité [m²/s].
- d : Diamètre de la microélectrode circulaire [m].
- d_c : Diamètre du cylindre [m].
- D_k : Coefficient de diffusion de l'espèce k [m²/s].
- erf : Fonction d'erreur.

- f' , f'' , f''' : Respectivement, la première, la seconde et la troisième dérivée par rapport à η_B de la fonction de courant réduite.
- F_r : Résultante des forces [N].
- F_v : Force volumique [N/m^3].
- F : Nombre de faraday [96485 C/mol].
- I_T : Intensité turbulente [%]
- L_T : Longueur caractéristique en régime turbulent [m]
- I : Intensité de courant de diffusion [A].
- I_m : Intensité de courant moyen de diffusion [A].
- K : Energie cinétique turbulente [m^2/s^2]
- E_0 : Potentiel normal du système [V].
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique.
- p : Pression [Pa].
- Q_v : Débit volumique de fluide visqueux [m^3/s].
- Q_p : Débit volumique de fluide parfait [m^3/s].
- r : Rayon de l'électrode tournante à disque [m].
- R : Constante des gaz parfaits [J/Kg.K].
- T : Température [K].
- t : Variable temps [s].
- U_e : Vitesse de l'écoulement libre (extérieur de la couche limite) [m/s].
- U_p : Vitesse de frottement [m/s].
- u, v : Composantes de la vitesse dans le plan (x, y) [m/s].
- w : Vitesse de rotation angulaire [rad/s].
- W : Taux de dissipation spécifique [1/s].
- x, y, z : Coordonnées cartésiennes.
- y : Taille de la première cellule du maillage de couche limite en [m]
- y^+ : Grandeur adimensionnelle de la distance à la paroi .

Nombres sans dimension

- Re : Nombre de Reynolds.
- Re_{cr} : Nombre de Reynolds critique.
- Re_x : Nombre de Reynolds local à l'abscisse x.
- Sc : Nombre de Schmidt.
- Sh : Nombre de Sherwood.

Listes des figures et des tableaux

<i>Figure I 1 : Schéma montrant la formation d'un profil de vitesse par effet des forces de frottement.</i>	5
<i>Figure I 2 : Ecoulement plan de Poiseuille.</i>	7
<i>Figure I 3 : Variation de la pression le long du canal.</i>	10
<i>Figure I 4 : Couche limite hydrodynamique.</i>	13
<i>Figure I 5 : Développement de la couche limite hydrodynamique.</i>	14
<i>Figure I 6 : Profil de vitesse donné par la solution de Blasius.</i>	19
<i>Figure I 7 : Epaisseur de déplacement δ_1.</i>	20
<i>Figure II 1 Diffusion dans un solide semi-infini.</i>	30
<i>Figure II 2 : Fonction d'erreur.</i>	30
<i>Figure II 3 : Représentation des flux entrant et sortant pour un élément de longueur dx (conservation de la matière).</i>	31
<i>Figure II 4 : Profil de concentration dans l'électrolyte près de la surface d'un métal :</i>	35
<i>Figure II 5 : Schéma d'une électrode à disque tournant et les lignes de courant induites par la rotation.</i>	36
<i>Figure III 1 : Préviation du sens d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant la règle du gamma.</i>	43
<i>Figure III 2 : Principe de la méthode électrochimique.</i>	45
<i>Figure III 3 : Microélectrode rectangulaire placée sur une plaque plane.</i>	47
<i>Figure III 4 : Microélectrode circulaire placée sur une plaque plane.</i>	47
<i>Figure III 5 : Microélectrode double rectangulaire et circulaire.</i>	48
<i>Figure III 6 : Microélectrode tri-segmentée.</i>	48
<i>Figure IV 1 : Capture de la fenêtre des paramètres physiques sur COMSOL MultiphysicsTM.</i>	52
<i>Figure IV 2 : Géométrie complète.</i>	53
<i>Figure IV 3 : Détails de la géométrie étudiée.</i>	53
<i>Figure IV 4 : Conditions aux limites de l'écoulement hydrodynamique.</i>	53
<i>Figure IV 5 : Conditions aux limites de la diffusion convective.</i>	54
<i>Figure IV 6 : Couplage des deux modèles physiques.</i>	55
<i>Figure IV 7 : Maillage complet de la géométrie.</i>	56
<i>Figure IV 8. Maillage au niveau de l'électrode.</i>	56
<i>Figure IV 9 : Graphique de la convergence de la solution.</i>	57
<i>Figure IV 10 : Couche limite hydrodynamique.</i>	58
<i>Figure IV 11 : Couche limite de diffusion.</i>	58
<i>Figure IV 12 : Comparaison entre les deux couches limites.</i>	59
<i>Figure IV 13 : Profil de vitesse à $U_e=0.01(m/s)$ et $x=85.2mm$.</i>	59
<i>Figure IV 14 : Profil de concentration $x=85.2$, $U_e=0.01m/s$.</i>	60
<i>Figure IV 15 : Superposition du profil de vitesse à $x=100 mm$ et $U_e=0.01 m/s$.</i>	60

Figure IV 16 : Superposition de profil de la deuxième composante du champ de vitesse de Blasius et de la simulation numérique.	61
Figure IV 17 : Evolution de la contrainte pariétal le long de la plaque plane.....	62
Figure IV 18 : Positionnement de la microélectrode rectangulaire.	63
Figure IV 19 : Evolution de $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x=85\text{mm}$	63
Figure IV 20 : Evolution de $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x=100\text{mm}$	64
Figure IV 21 : Evolution $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x=85\text{mm}$	64
Figure IV 22 : Evolution $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x=100\text{mm}$	65
Figure IV 23 : Superposition des courbes $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ pour les deux dimensions de la microélectrode, $x=85\text{mm}$	66
Figure IV 24 : Superposition des courbes $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ pour les deux dimensions de la microélectrode, $x=100\text{mm}$	66
Figure IV 25 : Positionnement de la microélectrode circulaire sur la plaque plane.	67
Figure IV 26 : Discrétisation de la surface de la microélectrode circulaire.....	67
Figure IV 27 : Evolution de $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique.....	69
Figure IV 28 : Evolution de $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique pour $d=0.2\text{mm}$ à $x=85\text{mm}$	69
Figure IV 29 : Superposition des courbes $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ pour les deux dimensions de la microélectrode.	70
Figure IV 30 : Maillage complet du volume de contrôle.	74
Figure IV 31 : Graphique de convergence.	74
Figure IV 32 : Couche limite turbulente et vecteurs de vitesses formés au voisinage de la plaque plane.....	75
Figure IV 33 : Couche limite de diffusion de l'écoulement turbulent.....	76
Figure IV 34 : Profil de vitesse et de concentration à $U_e=4.68\text{ m/s}$ et $x=85.1\text{ mm}$	77
Figure IV 35 : Evolution du coefficient de frottement le long de la plaque plane à $U_e=4.68\text{ m/s}$	77
Figure IV 36 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique pour $l=1\text{mm}$	78
Figure IV 37 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique $l=0.2$	78
Figure IV 38 : Superposition des courbes $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ pour les deux dimensions de la microélectrode.	79
Figure IV 39 : Boite de calcul modélisant l'écoulement autour du cylindre.	79
Figure IV 40 : Conditions aux limites de l'écoulement hydrodynamique autour du cylindre.	80
Figure IV 41 : Conditions aux limites de la diffusion convective autour du cylindre.	80
Figure IV 42 : Maillage autour du cylindre.....	81
Figure IV 43 : Couche limite hydrodynamique autour de la moitié supérieure du cylindre... ..	81
Figure IV 44 : Couche limite de diffusion sur la surface de la microélectrode.....	82

<i>Figure IV 45 : Evolution des profils de vitesse et de concentration.</i>	82
<i>Figure IV 46 : Sens de variation de l'angle de localisation sur la paroi du cylindre.</i>	83
<i>Figure IV 47 : Variation du coefficient de frottement sur la paroi du cylindre.</i>	83
<i>Figure IV 48 : Vecteurs et champ de vitesses après le décollement de la couche limite.</i>	84
<i>Figure IV 49 : Couche limite de diffusion à $\theta=96^\circ$.</i>	85
<i>Figure IV 50 : Profil de concentration au-dessus de la microélectrode placée à $\theta=96^\circ$.</i>	85
<i>Figure IV 51 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $\theta=67.5^\circ$.</i>	86
<i>Figure IV 52 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $\theta=45^\circ$.</i>	86
<i>Figure IV 53 Variation de la contrainte pariétale donnée par la simulation et la relation de Lévêque.</i>	87
<i>Figure IV 54 Maillage du domaine de contrôle.</i>	88
<i>Figure IV 55 : Historique de la convergence des résidus.</i>	89
<i>Figure IV 56 Couche limite hydrodynamique turbulente.</i>	89
<i>Figure IV 57 : Couche limite de diffusion en régime d'écoulement turbulent.</i>	90
<i>Figure IV 58 Evolution du coefficient de frottement.</i>	91
<i>Figure IV 59 : Illustration du décollement de la couche limite hydrodynamique.</i>	91
<i>Figure IV 60 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $\theta=45^\circ$.</i>	92
<i>Figure V 1 : Vue de profil du banc d'essais hydrodynamique.</i>	94
<i>Figure V 2 : Dimensions du réservoir de stockage.</i>	95
<i>Figure V 3 : Nid d'abeille.</i>	95
<i>Figure V 4 : Canal rectangulaire.</i>	96
<i>Figure V 5 : Pompe centrifuge du banc d'essais.</i>	96

Liste des tableaux

<i>Tableau I 1 : Caractéristiques de l'équation de Blasius déterminées par la résolution numérique.</i>	18
<i>Tableau II 1 : Coefficient de diffusion de quelques espèces chimiques.</i>	25
<i>Tableau IV 1 : Nombres de Reynolds correspondants en régime laminaire.</i>	51
<i>Tableau IV 2 : Détails du maillage quadrangle structuré.</i>	55
<i>Tableau IV 3 : Valeurs de $l(x)$ après discrétisation des microélectrodes.</i>	68
<i>Tableau IV 4 : Valeurs de K et ω en fonction de la vitesse d'entrée U_e.</i>	72
<i>Tableau IV 5 : Valeurs de la taille de la première cellule.</i>	73
<i>Tableau IV 6 : Valeur de K et ω en fonction de la vitesse d'entée U_e.</i>	87

Table des matières

Remerciements.....	I
Dédicaces	II
Nomenclature.....	IV
Listes des figures et des tableaux.....	VI
Table des matières.....	IX
Introduction générale	1
CHAPITRE I : ECOULEMENTS VISQUEUX.....	3
1-Introduction	4
2- Forces normales et forces tangentielles	4
3- Coefficient de viscosité.....	4
4- Fluides visqueux (réels).....	6
4.1- Fluides Newtoniens.....	6
4.2- Fluides non-newtoniens.....	6
4.3- Fluides thixotropes.....	
5- Ecoulements à l'intérieur des conduites.....	6
5.1- Introduction.....	6
5.2- Ecoulement de Poiseuille plan.....	6
5.2.1- Equation de Navier-Stokes	7
5.2.2- Conditions aux limites.....	8
5.2.3- Débit volumique Qv	9
5.2.4- Pertes de charges.....	9
5.2.5- Frottement sur les parois.....	10
5.2.6- Nombre de Reynolds.....	11
5.2.7 - Coefficient de perte de charge Cf	11
5.2.8- Coefficient de perte de charge linéaire λ :.....	11
6- Ecoulements externes autour d'obstacles	12
6.1- Introduction.....	12
6.2- Ecoulement autour d'une plaque plane.....	12
6.2.1- Etude de la couche limite hydrodynamique	12
6.2.2- Développement de la couche limite	13
6.2.3- Equations de Navier-Stokes	14

6.2.4- Equation de conservation de la masse :	14
6.2.5- Hypothèses	14
6.2.5.1- Première hypothèse de Prandtl	15
6.2.5.2- Deuxième hypothèse	15
6.2.6- Solution exacte de l'équation de Blasius	16
6.2.6.1- Conditions aux limites	16
6.2.6.2- Résolution numérique par la méthode de Runge-Kutta	18
6.2.7- Grandeurs liées à la couche limite hydrodynamique	19
6.2.7.1- Epaisseur de la couche limite δ	19
6.2.7.2- Epaisseur de déplacement δ_1	20
6.2.7.3- Epaisseur de la quantité de mouvement δ_2	21
6.2.7.4- Epaisseur de l'énergie δ_3	21
6.2.7.5- Expression de la contrainte pariétale	21
6.2.7.6- Coefficient de frottement	22
6.2.7.7- Force et coefficient de traînée	22
Chapitre II : Transfert de masse	23
1-Introduction	24
2- Notions de base	24
2.1- Equation de Fick	24
2.2- Diffusion en régime permanent	26
2.2.1- Cas d'une plaque plane mince	26
2.2.2- Cas d'une couche cylindrique	27
2.3- Diffusion en régime transitoire	28
2.3.1- Expression du flux de diffusion	28
2.3.2- Solution de l'équation de diffusion (Seconde loi de Fick)	29
2.3.2.1- Conditions aux limites et initiales	30
2.3.2.2- Désignation de la fonction d'erreur ou intégrale de Gauss	30
3- Etude de diffusion pour une électrode plane	31
3.1- Cas du régime stationnaire :	33
3.2. Cas du régime transitoire	34
3.2.1. Epaisseur de la couche limite de diffusion	34
4- Couche de diffusion de Nernst	34
5- Electrode à disque tournant	35

6- Nombres adimensionnels.....	38
6.1- Nombre de Sherwood	38
6.2- Nombre de Schmidt	38
Chpitre III : Electrochimie	39
1-Introduction	40
2-Notions d'oxydant et de réducteur	40
3- Potentiel d'oxydo-réduction.....	41
4-Equation de Nernst-Planck	41
5-Loi de Nernst.....	42
6-Cellules électrochimiques.....	43
6.1- Electrodes	43
7-Méthode polarographique.....	44
7.1- Principe de la méthode de mesure	45
7.2- Relation entre le courant de diffusion et le frottement pariétal.....	45
7.3- Lois régissant la polarographie.....	46
7.3.1- Courant de diffusion	46
7.3.2- Différentes géométries d'électrodes.....	46
7.3.2.1- Electrode rectangulaire.....	46
7.3.2.2- Electrode circulaire	47
7.3.2.3- Electrode double rectangulaire et circulaire.....	47
7.3.2.4- Electrode tri-segmentée.....	48
Chapitre IV :Simulation numérique	49
1-Introduction	50
2-Objectifs des simulations.....	50
3-Simulation numérique du problème couplé d'hydrodynamique et de la diffusion convective en régime laminaire	50
3.1- Ecoulement laminaire autour d'une plaque plane.....	51
3.2 - Création de la géométrie	52
3.3- Conditions aux limites	53
3.4 - Maillage.....	55
3.4.1- Forme et contrôle du maillage.....	55
3.4.2 -Taille du maillage	56
3.5 - Résultats de la simulation	57
3.5.1 - Convergence de la solution	57

3.5.2 – Visualisation des couches limites	57
a- Couche limite hydrodynamique	57
b- Couche limite de diffusion	58
c- Profils de vitesse et de concentration	59
d –Superposition du profil de vitesse issu de l'étude CFD avec la solution de Blasius60	
e - Evolution de la contrainte pariétale	61
3.5.3- Etude du courant de diffusion	62
3.5.3.1 - Microélectrode rectangulaire	62
a- Electrode carrée : $L1 = l1 = 1mm$, placée à $x=85mm$ et à $x =100mm$	63
b- Electrode carrée : $L1 = l1 = 0.2mm$, placée à $x=85mm$ et à $x =100mm$	64
3.5.3.2- Microélectrode circulaire.....	67
a- Discrétisation.....	67
b- Electrode circulaire : $d=1mm$ à $x=85mm$	69
c- Electrode circulaire : $d=0.2mm$ à $x=85mm$	69
4-Ecoulement turbulent autour d'une plaque plane	70
4.1- Description et géométrie	70
4.2-Choix du modèle de turbulence.....	70
4.3- Conditions aux limites	71
4.3.1- Energie cinétique de turbulence (K)	71
4.3.2- Taux de dissipation spécifique (ω).....	72
4.4- Maillage.....	72
4.5- Résultats et discussion	74
4.5.1- Convergence de la solution	74
4.5.2- Visualisation des couches limites	75
a- Couche limite hydrodynamique	75
b- Couche limite de diffusion	75
4.5.3- Profils de vitesse et de concentration	76
4.5.4- Evolution du coefficient de frottement	77
4.5.5- Etude du courant de diffusion	78
5-Ecoulement laminaire autour d'un cylindre	79
5.1- Description et création de la géométrie.....	79
5.2- Conditions aux limites.....	80
5.3 - Maillage.....	80

5.4 - Résultats et discussion.....	81
5.4.1- Visualisation des couches limites	81
a- Champ de vitesse.....	81
b- Champ de concentration.....	82
5.4.2- Profils de vitesse et de concentration	82
5.4.4- Evolution du coefficient de frottement	82
5.4.5- Champ et vecteurs vitesse au voisinage de la ligne de décollement.....	84
5.4.6- Couche limite de diffusion au voisinage de la ligne de décollement.....	84
5.4.7- Visualisation du profil de concentration près de $\theta=96^\circ$	85
5.4.7- Etude du courant de diffusion	86
6-Ecoulement turbulent autour d'un cylindre.....	87
6.1- Conditions aux limites	87
6.2- Maillage.....	88
6.3- Résultats et discussion.....	89
6.3.1- Convergence de la solution	89
6.3.2- Visualisation des couches limites	89
a- Couche limite hydrodynamique	89
b- Couche limite de diffusion	90
6.3.3- Evolution du coefficient de frottement	90
6.3.4- Visualisation du profil des vitesses au point de décollement.....	91
6.3.5- Etude du courant de diffusion	92
7-Interprétation des résultats.....	92
Chapitre V : Proposion de banc d'essais hydrodynamiq	93
1-Présentation	94
2-Eléments constituant le banc d'essais	94
2.1- Réservoir	94
2.2- Nid d'abeille	95
2.3- Canal rectangulaire	96
2.4- Pompe	96
2.4- Outils de mesures	97
2.4.1- Débitmètre	97
2.4.2- Capteur différentiel de pression	97
2.4.2- Capteur de température	97

Conclusion générale..... 98
Bibliographie..... 99

Introduction générale

Les outils de mesure électrochimique sont multiples ; ils permettent d'étudier des phénomènes physiques qui se produisent dans un écoulement, au voisinage immédiat de la paroi à l'aide des moyens usuels de mesure électronique.

Le principe de la méthode électrochimique est basé sur la mesure du courant de diffusion par la connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique, au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel. Cette détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel délivré par un couple redox (Ferri/Ferrocyanure) est l'objet de ce qu'on appelle la voltampérométrie ou la polarographie. Cette méthode de mesure non intrusive permet d'accéder aussi bien à la mesure du frottement pariétal qu'au champ de vitesse au voisinage de la paroi. La mise au point de cette méthode nécessite l'introduction de sondes électrochimiques miniaturisées afin d'accéder à des mesures ponctuelles.

Ce travail porte sur la résolution numérique en régimes laminaire et turbulent du problème couplé d'hydrodynamique et de diffusion convective pour deux configurations géométriques (plaque plane et cylindre circulaire). La simulation numérique est effectuée au moyen d'un logiciel CFD. Les résultats obtenus sont confrontés à ceux donnés par la relation de Lévêque utilisée dans l'analyse électrochimique.

Ce travail est réparti sur cinq chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique portée sur les notions de la mécanique des fluides, particulièrement sur les écoulements visqueux et la notion de couche limite.

Le second chapitre porte sur les équations de diffusion, la couche limite de diffusion et le transfert de masse au voisinage d'une microélectrode.

Le troisième chapitre est consacré principalement à la méthode d'analyse électrochimique, au phénomène d'oxydoréduction qui se produit au sein d'une cellule électrolytique couplé avec un écoulement hydrodynamique. On introduit également les relations entre le courant de diffusion et la contrainte pariétale nécessaires à l'étude numérique.

Le logiciel COMSOL multiphysicsTM, à l'aide duquel la simulation est réalisée, a permis de coupler les équations de la quantité de mouvement avec les équations du transport du soluté. Les étapes et les résultats de la simulation sont explicités dans le chapitre quatre dans le cas d'un écoulement en régime laminaire, et du régime turbulent en utilisant le modèle K- ω SST.

Dans le dernier chapitre, on présente un prototype d'un banc d'essais hydrodynamique qui permettra la vérification expérimentale de l'étude numérique.

Enfin, le travail est finalisé par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Écoulements visqueux

1- Introduction

Dans le cas d'écoulements de fluides visqueux, il existe une perte d'énergie due aux frottements qui s'opposent aux glissements de couches fluides les unes sur les autres, ce qui ralentit le mouvement du fluide.

Dans ce premier chapitre, nous rappelons les principales propriétés des fluides visqueux ainsi que quelques écoulements fondamentaux.

2- Forces normales et forces tangentielles

- La force normale est la même aussi dans le cas des fluides parfaits, elle est un scalaire positif appelé "effort de pression".
- La force tangentielle est une force de frottement qui s'oppose au mouvement, la loi de frottement s'écrit :

$$\tau = \mu \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=y_0} \quad (\text{I.1})$$

Avec : $\mu > 0$

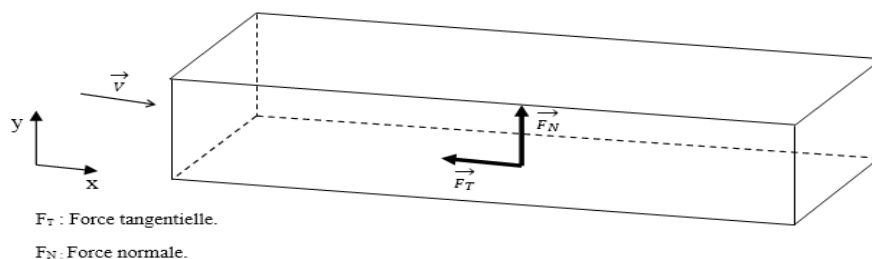


Figure I 1 : Force normale et force tangentielle

3- Coefficient de viscosité

La viscosité dynamique μ est le rapport de la contrainte de cisaillement τ au gradient de vitesse perpendiculaire au plan de cisaillement.

$$[\mu] = \text{M L}^{-1}\text{T}^{-1}$$

L'unité de viscosité dynamique est le Pascal seconde (Pa.s) ou Poiseuille¹.

Noté Pl : 1 Pl = 1 kg. m⁻¹.s⁻¹ = 1 Pa.s.

Dans de nombreuses formules apparaît le rapport de viscosité dynamique et de masse volumique. Ce rapport est appelé : viscosité cinématique.

Louis-Marie Poiseuille¹(1797–1869) : physicien et médecin français.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (I.2)$$

Dans le système international (SI), l'unité de viscosité est le stokes où (m/s) $1\text{St} = 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$.

$$[\nu] = \text{L}^2\text{T}^{-1}$$

Exemple sur les effets visqueux entre deux parois et sur une plaque plane :

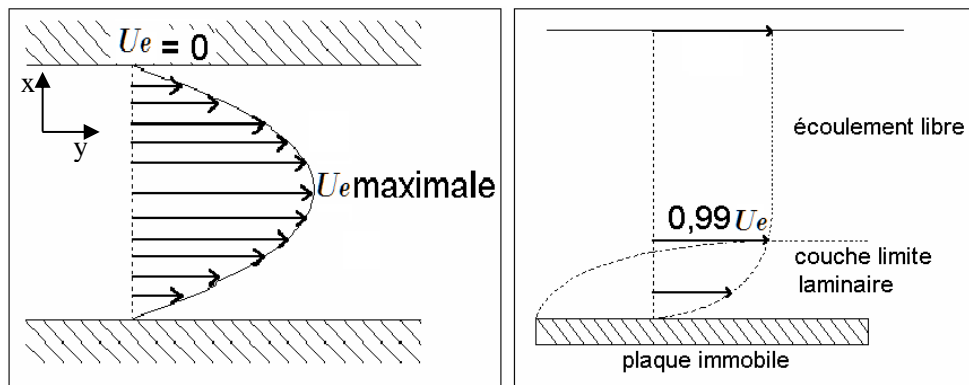


Figure I.1 : Schéma montrant la formation d'un profil de vitesse par effet des forces de frottement.

Sous l'effet des forces d'interaction entre les molécules du fluide et celles sur la paroi, chaque molécule de fluide ne s'écoule pas à la même vitesse, on dit qu'il existe une production de gradient de vitesse. (Figure.I.1).

La vitesse varie en fonction de (y) tel que : $U=u(y)$, cet écoulement est dit écoulement cisailé.

Dans un fluide réel, les forces de contact ne sont pas perpendiculaires aux éléments de surface sur lesquels elles s'exercent.

Remarque :

Dans un écoulement cisailé, tel que celui introduit au début, tous les fluides ne vérifient pas la loi de frottement donnée dans l'expression (I.1). Mais elle est suffisante pour beaucoup de fluides courants tels que l'eau, l'air, . . . etc. On dit que ces fluides ont un comportement newtonien. Des fluides tels que le sang, certaines huiles lourdes... ont des comportements différents ; ils sont dits non newtoniens.

4- Fluides visqueux (réels)

4.1- Fluides Newtoniens

- Lorsque la viscosité dynamique ne dépend pas des contraintes.
- Des fluides parfaitement newtoniens n'existent pas en réalité.
- On considère l'eau et l'air comme des fluides newtoniens.

4.2- Fluides non-newtoniens

Dont la viscosité dynamique est variable quand le fluide subit des contraintes mécaniques (pression, malaxage, cisaillement, etc.) et leurs comportements sont indépendants du temps.

5- Écoulements à l'intérieur des conduites

5.1- Introduction

Ce sont des écoulements confinés à l'intérieur d'un contenant, appelés aussi écoulements en charge. La viscosité intervient d'avantage au niveau des faces internes des conduites. Les écoulements en charge sont multiples tout dépend de la géométrie du volume de contrôle : parallélépipède, cylindrique, entre deux plans parallèles, etc.

5.2- Écoulement de Poiseuille plan

Il s'agit d'un écoulement stationnaire, plan, d'un fluide incompressible, de viscosité μ constante. Soit un référentiel $(O ; x, y, z)$, le fluide s'écoule entre deux plans parallèles au repos, d'équations : $y = \pm h$ (Voir la figure I 2).

On cherche une solution sous la forme :

$$\vec{u} = u(y)\vec{e}_x$$

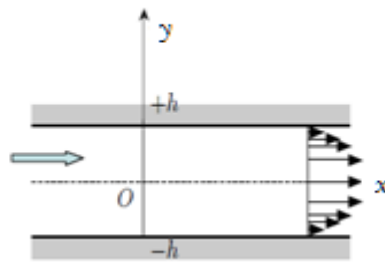


Figure I 2 : Écoulement plan de Poiseuille.

5.2.1- Equation de Navier-Stokes

L'équation de Navier-Stokes est une équation aux dérivées partielles, non-linéaires qui décrit le mouvement d'un fluide dans un milieu continu, elle s'écrit [1] :

$$\rho \frac{d\vec{V}}{dt} = -\overrightarrow{\text{grad } p} + \mu \Delta \vec{V} + \vec{F}_v \quad (\text{I.3})$$

Où:

\vec{V} : Vecteur vitesse, \vec{F}_v : Force volumique par unité de volume et P: Pression.

Soit l'écoulement permanent de Poiseuille plan d'un fluide visqueux incompressible :

Dans ce cas l'équation de Navier Stokes devient :

$$\mu \frac{d^2 u}{dy^2} = \frac{dp}{dx}$$

$$\text{Avec : } u = u(y)$$

$$p = p(x)$$

L'équation aux dérivées partielles précédente va nous permettre de décrire l'écoulement de Poiseuille plan. Elle relie le gradient de pression $\frac{dp}{dx}$ et le terme visqueux où figure la viscosité μ .

Remarque :

Nous avons considéré un écoulement de fluide extrêmement simple de cisaillement. Naturellement, il y a des écoulements beaucoup plus complexes (écoulement autour d'obstacles de

Formes géométriques complexes) tel qu'un écoulement autour d'une aile d'avion, d'un cycliste, d'un immeuble...etc., le phénomène de viscosité y est présent toujours. Et c'est avec les équations de Navier Stokes qu'on peut décrire ces écoulements.

Le premier membre de l'expression (I.4) est une fonction de la seule variable y et le second membre de la seule variable x . L'égalité n'est possible qu'avec une fonction constante. On peut aussi raisonner de la manière suivante : en dérivant (I.4) par rapport à x , on obtient :

$$\frac{d^2p}{dx^2} = 0$$

Donc :

$$\frac{dp}{dx} = cte.$$

On a également :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = cte$$

Nous écrivons :

$$\mu \frac{d^2 u}{dy^2} = \frac{dp}{dx} = -K \quad (I.4)$$

$$K = cte$$

La solution est de la forme :

$$u(y) = -\frac{K}{2\mu} y^2 + Ay + B \quad (I.5)$$

$$p(x) = -Kx + p(0) \quad (I.6)$$

Où : A et B sont des constantes d'intégration et $p(0)$ est la valeur de la pression en $x=0$.

5.2.2- Conditions aux limites

$$u(h) = 0$$

$$u(-h) = 0$$

$$u(h) = 0 = -\frac{K}{2\mu} h^2 + Ah + B$$

$$u(-h) = -\frac{K}{2\mu} h^2 - Ah + B$$

$$A = 0$$

$$B = \frac{Kh^2}{2\mu}$$

Finalement la solution est de la forme :

$$u(y) = -\frac{K}{2\mu}y^2 + \frac{Kh^2}{2\mu} \quad (\text{I.7})$$

$$p(x) = -Kx + p(0) \quad (\text{I.8})$$

Ce profil est dit « parabolique », car la courbe représentative est une parabole d'axe (O, x) .

Pour $y = \pm h$ la vitesse est nulle, et pour $y = 0$ la vitesse est maximale avec la valeur $\frac{Kh^2}{2\mu}$, notons U_{\max} cette vitesse maximale.

5.2.3- Débit volumique Q_v

Le débit volumique Q_v à travers la section ($x = 0, -h < y < h, 0 < z < L$) est donné par :

$$Q_v = \int_{-h}^h u(y) dy = \frac{k}{2\mu} \left[h^2 y - \frac{y^3}{3} \right]_{-h}^h$$

$$Q_v = \frac{2h^3 K}{3\mu} = 2h \left(\frac{kh^2}{3\mu} \right) = 2hU_d \quad (\text{I.9})$$

Avec : L , égal à l'unité de profondeur du canal.

L'expression U_d a la dimension d'une vitesse et elle est appelée la vitesse débitante.

5.2.4- Pertes de charges

$$p(x) = -Kx + p(0)$$

$$p(x) - p(0) = -Kx \quad (\text{I.10})$$

Dans cet exemple (Figure I 3), on appelle perte de charge par unité de longueur la différence de pression $p(l) - p(0)$, l est égal à l'unité de longueur et cela veut dire que si $K > 0$, la pression diminue au fur et à mesure de l'avancement de l'écoulement.

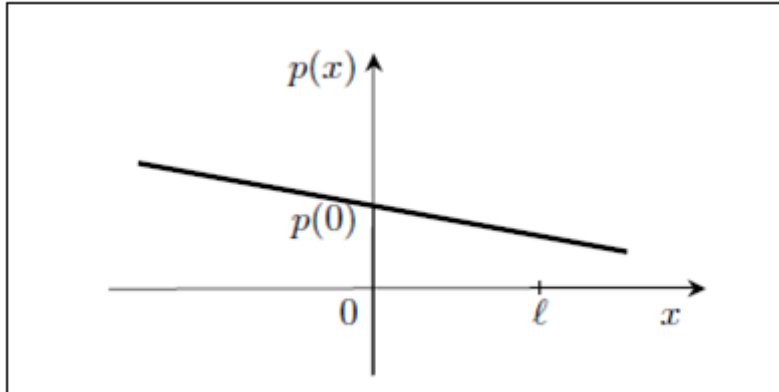


Figure I 3 : Variation de la pression le long du canal.

5.2.5- Frottement sur les parois

Le phénomène intervient au niveau des surfaces intérieures des deux plans parallèles, soit la surface du plan à $y = +h$.

D'après l'expression (1.1) et l'expression (1.9), la force de frottement exercée par le fluide sur l'unité de la surface de la plaque plane en $y = +h$ s'écrit :

$$\tau = \mu \left(\frac{du}{dy} \right)_{y=y_0} = Kh = \frac{3\mu U_d}{h} = \frac{3\mu Q_v}{2h^2} \quad (\text{I.11})$$

Remarque :

D'après l'expression (I.11), on remarque que :

- Plus μ est grand, plus le frottement est important.
- Plus $\left| \frac{dU}{dy} \right|$ est grand plus le frottement est important.
- Plus le débit est grand, plus le frottement est important.
- Enfin plus le canal est étroit, ce qui veut dire h est petit, plus le frottement est important.

5.2.6- Nombre de Reynolds

On appelle le nombre de Reynolds² le nombre sans dimension :

$$Re = \frac{\rho U x}{\mu} \quad (\text{I.12})$$

On voit donc que le nombre de Reynolds mesure le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité.

-pour Re grand, on peut négliger τ devant P et adopter l'approximation du fluide parfait.

- pour Re petit, on ne peut plus négliger τ devant P et l'approximation du fluide parfait est en défaut.

En outre, dans la mécanique des fluides la distinction entre les régimes laminaire, transition et turbulent, se fait par rapport à la valeur du nombre de Reynolds.

Dans la partie précédente, on a fait juste un rappel sur un exemple d'écoulements de Poiseuille entre deux plans parallèles.

Il existe bien aussi plusieurs types d'écoulements de fluides réels à l'intérieur des canaux et des conduites tel que l'écoulement de poiseuille dans une conduite cylindrique, écoulement de couette, et d'autres écoulements où le phénomène de viscosité intervient.

5.2.7 - Coefficient de perte de charge C_f

Dans un régime d'écoulement laminaire, il s'écrit :

$$C_f = \frac{\tau_p}{\frac{1}{2}\rho U_d^2} = \frac{16}{Re} \quad (\text{I.13})$$

Avec : $Re = \frac{2hU_d}{\nu}$

5.2.8- Coefficient de perte de charge linéaire λ :

$$\lambda = 4 C_f = \frac{64}{Re}$$

²Osborne Reynolds (1842-1912) : chercheur physicien anglais.

6- Écoulements externes autour d'obstacles

6.1- Introduction

Par opposition aux écoulements à l'intérieur de conduites, appelés écoulements internes, il existe aussi des écoulements dits 'externes', où l'étude intéresse surtout le fluide au voisinage d'un corps solide. C'est les écoulements autour d'obstacles.

En 1904 l'aérodynamicien Allemand Prandtl a élaboré les relations qui interviennent lors de l'écoulement autour d'une plaque plane et il a été le premier à définir le phénomène de la couche limite, bien avant il existe que la théorie d'étude de fluides supposés non-visqueux, l'hydrodynamique représentée par les équations d'Euler (Leonhardt Euler en 1755).

Plus tard, plusieurs expériences ont été réalisées sur les fluides visqueux et cela a donné naissance aux études par les équations de Navier Stokes qui décrivent ce type d'écoulement et bien évidemment l'étude de la couche limite dynamique.

Prandtl a expliqué que la viscosité d'un fluide joue seulement un rôle très près de la paroi et ce d'autant plus que le nombre de Reynolds est grand, donc dans une couche infiniment mince.

On a donné le nom (Couche Limite) à cette couche. En dehors de cette couche limite, le fluide peut être pris comme un fluide parfait, donc sans viscosité, applicable avec les équations d'Euler. L'écoulement complet peut alors être trouvé par un couplage de la couche limite au fluide parfait.

6.2- Écoulement autour d'une plaque plane

On considérera d'abord le cas d'écoulement simple, sur une plaque plane qui permet de définir les notions de la couche limite hydrodynamique [2].

6.2.1- Etude de la couche limite hydrodynamique

La couche limite est définie comme étant la zone comptée à partir de la paroi où la vitesse locale du fluide est considéré nulle vers une limite loin de la paroi où la vitesse atteint une valeur très proche de la vitesse u_e . Comme le fluide poursuit son écoulement le long de la plaque, les forces de cisaillement ralentissent de plus en plus son mouvement et l'épaisseur de cette zone augmente. Cette zone est appelée couche limite dynamique d'épaisseur δ , montrée sur la figure suivante :

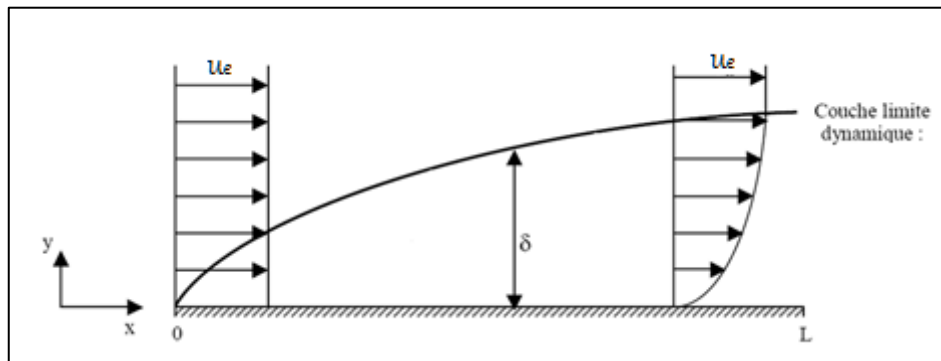


Figure I 4 : Couche limite hydrodynamique.

Soit u_e la vitesse de l'écoulement loin de la surface, x l'abscisse mesurée depuis le bord d'attaque, et y la coordonnée perpendiculaire à la plaque. Nous supposons l'écoulement extérieur en régime permanent, uniforme ($u_e = \text{cte}$) et parallèle à la plaque.

Quelle que soit l'abscisse x choisie, l'allure générale de variation de $u(y)$ en fonction de y reste la même : plus rapide au voisinage de la paroi, de plus en plus lente ensuite, u tendant asymptotiquement vers u_e lorsqu'on s'éloigne de la plaque.

A la paroi : $u(y=0) = 0$.

On a convenu d'appeler « épaisseur de couche limite dynamique » l'ordonnée δ telle que :

$$\frac{u(\delta)}{u_e} = 0.99 \quad (\text{I.14})$$

L'épaisseur de la couche limite est croissante tout le long de la paroi dans le sens de l'écoulement.

Le nombre de Reynolds peut être calculer dans le cas d'une plaque plane située dans le lit de l'écoulement par l'expression (I.12), la dimension caractéristique est la longueur de la plaque.

6.2.2- Développement de la couche limite

La région de transition laminaire – turbulent occupe la partie de l'écoulement. Plus loin, la sous-couche visqueuse se stabilise avec une épaisseur très faible.

A l'intérieur de l'écoulement tout près de la paroi, il subsiste une couche très mince appelée sous-couche visqueuse comme le montre la figure (I.5).

Quant à l'épaisseur de la couche limite, elle reste toujours très petite par rapport à la distance x au bord d'attaque.

La distance x_c le long de la paroi sur laquelle la couche limite reste laminaire est déterminée à partir d'un nombre de Reynolds critique ainsi défini :

$$Re_{cr} = \frac{u_e x_c}{\nu}$$

Pour une plaque plane, on donne :

$$5 \cdot 10^5 < Re_{cr} < 3 \cdot 10^6$$

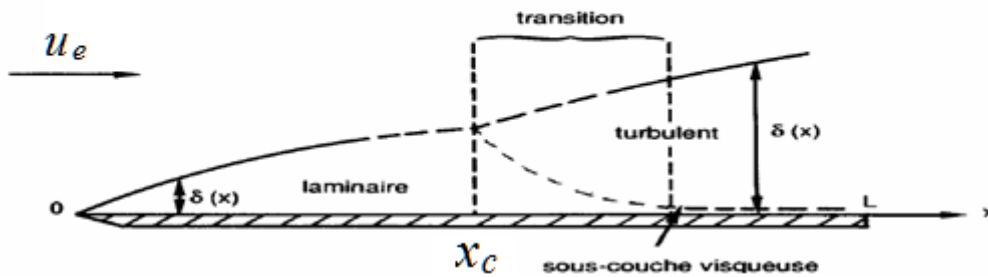


Figure I 5 : Développement de la couche limite hydrodynamique [1].

6.2.3- Equations de Navier-Stokes

Les équations de Navier-Stokes dans ce cas peuvent être exprimées par :

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (I.15)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (I.16)$$

6.2.4- Equation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (I.17)$$

6.2.5- Hypothèses

On suppose que :

-L'écoulement est permanent.

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = 0$$

-Le fluide est iso-volume :

$$\operatorname{div}(\vec{V})=0$$

$$\mu=\text{cte}$$

-L'écoulement est bidimensionnel.

-Le régime d'écoulement est laminaire.

- Hypothèses de "Prandtl en 1904"

La faible valeur du terme de la viscosité pour les fluides usuels et la bonne concordance loin des obstacles, entre les solutions en fluide parfait et les écoulements réels, ont conduit « Prandtl » à envisager l'hypothèse suivante : dans un écoulement suffisamment rapide ou suffisamment étendu, les forces des viscosités n'interviennent que dans un très petit domaine au voisinage des surfaces qui limitent l'écoulement. Sur ces surfaces fixes, la vitesse du fluide est nulle. A l'extérieur du domaine appelé couche limite, les vitesses du fluide sont celles de l'écoulement en fluide parfait qui ne tiennent pas compte des forces de viscosité.

La première application du théorème de Prandtl fut en 1908 par H. Blasius.

6.2.5.1- Première hypothèse de Prandtl

La couche limite a une épaisseur $\delta(x)$ très faible le long de la paroi solide et la variation des différentes grandeurs physiques est très importante sur (y) , de la paroi vers l'écoulement extérieur, donc:

$$u \gg v \quad , \quad \frac{\partial}{\partial t} \ll \frac{\partial}{\partial y} \quad (\text{I.18})$$

et

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad , \quad \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \quad (\text{I.19})$$

L'écoulement est infiniment proche de l'écoulement unidirectionnel.

6.2.5.2- Deuxième hypothèse

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad (\text{I.20})$$

Avec : $\frac{\partial v}{\partial x}$, $v \frac{\partial v}{\partial y}$ et $v \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}$ sont négligeables.

-De même dans la zone externe où l'écoulement peut être assimilé à un écoulement potentiel (parfait) et on peut écrire :

$$p + \frac{1}{2}\rho u_e^2 = cte \quad (I.21)$$

On différencie l'équation (I.21) par rapport au temps, on aura :

$$\frac{d}{dt} \left(p + \frac{1}{2}\rho u_e^2 \right) = 0 \quad (I.22)$$

En régime permanent on aboutit à :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -u_e \rho \frac{\partial u_e}{\partial x} \quad (I.23)$$

Puisque u_e est en fonction de y donc : $\frac{\partial u_e}{\partial x} = 0$

Le terme $\frac{\partial p}{\partial x}$ ne varie pas sur y : $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$

On dit que le gradient de pression est partout nul, dans la zone de l'écoulement potentiel et même la zone de la couche limite.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0$$

6.2.6- Solution exacte de l'équation de Blasius

Les équations de la couche limite prennent la forme suivante après application des hypothèses simplificatrices précédentes (équations I.15 -17) [2] :

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \\ u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \end{cases} \quad (I.24)$$

6.2.6.1- Conditions aux limites

$$\begin{cases} \text{à } y = 0 & ; & u = v = 0 \text{ par adhérence à la paroi} \\ \text{à } y \rightarrow \delta & & ; & u = u_e \end{cases}$$

Donc la solution est de la forme :

$$\frac{u}{u_e} = \frac{u}{u_e} \left(\frac{y}{\delta} \right) \quad (\text{I.25})$$

Le profil de vitesse $u(y)$ évolue suivant x puisque $\delta = \delta(x)$.

L'écriture de la solution de Blasius se fait en introduisant la variable η_B appelée variable de Blasius, elle s'écrit :

$$\eta_B = y \left(\frac{u_e}{\nu x} \right)^{1/2} = \frac{x}{y} \sqrt{R_x} \quad (\text{I.26})$$

Et on pose $\frac{u}{u_e} = f'(\eta_B)$ telle que f' est la dérivée par rapport à η_B de la fonction de courant réduite f .

Avec :

$$f = \frac{\psi}{\sqrt{\nu x u_e}} \quad (\text{I.27})$$

Et

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad \text{et} \quad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (\text{I.28})$$

On écrit :

$$v = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{1}{2} \left(\frac{\nu u_e}{x} \right)^{1/2} (\eta_B f' - f) \quad (\text{I.29})$$

L'équation de quantité de mouvement est définie par l'équation de Blasius :

$$f f'' + 2f''' = 0 \quad (\text{I.30})$$

Avec :

$$f' = \frac{\partial f}{\partial \eta_B} ; \quad f'' = \frac{\partial^2 f}{\partial \eta_B^2} ; \quad f''' = \frac{\partial^3 f}{\partial \eta_B^3}$$

Conditions aux limites :

$$\left. \begin{array}{l} \text{à } \eta_B = 0 \quad ; \quad f = 0 \quad , \quad f' = 0 \\ \text{à } \eta_B \rightarrow \infty \quad ; \quad f' = 1 \end{array} \right\} \quad (\text{I.31})$$

A la paroi les conditions aux limites (I.31) imposent :

$$v = 0 \quad (f = 0) \quad \text{et} \quad u = 0 \quad (f' = 0)$$

L'équation (I.30) est une équation du troisième ordre, la résolution analytique est impossible car elle n'est pas intégrable.

6.2.6.2- Résolution numérique par la méthode de Runge-Kutta

Le tableau suivant montre les résultats de cette solution numérique qui permet d'introduire les relations analytiques de Blasius.

Sachant que :

$$u = U_e f'(\eta_B)$$

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\nu U_e}{x}} (\eta_B f' - f)$$

$\frac{x}{y} \sqrt{R_x}$	f	$f' = \frac{u}{U_e}$	f''
0	0	0	0.332
0.2000	0.00664	0.0664	0.332
0.4000	0.0266	0.133	0.331
0.6000	0.0597	0.199	0.330
0.8000	0.1060	0.265	0.327
1.0000	0.1660	0.330	0.323
1.3000	0.3230	0.456	0.308
1.8000	0.5300	0.575	0.283
2.2000	0.7810	0.681	0.248
2.6000	1.0720	0.772	0.206
3.0000	1.3970	0.846	0.161
3.4000	1.7470	0.902	0.118
3.8000	2.1160	0.941	0.080
4.2000	2.4980	0.967	0.051
4.6000	2.8880	0.983	0.029
5.0000	3.2830	0.991	0.016
5.4000	3.6810	0.996	0.008
5.8000	4.0800	0.998	0.004
6.2000	4.4790	0.999	0.001
6.6000	4.8790	1.000	0.000
7.0000	5.2790	1.000	0.000

Tableau I 1 : Caractéristiques de l'équation de Blasius déterminées par la résolution numérique.

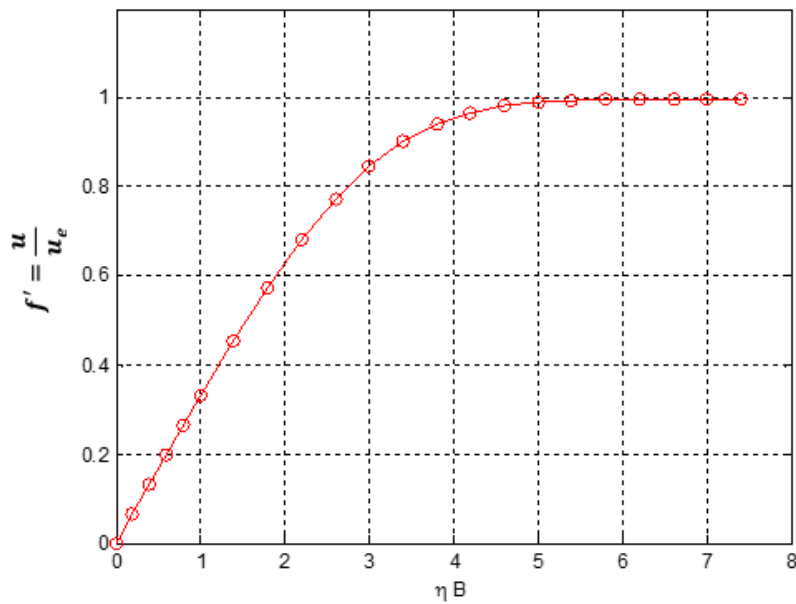


Figure I 6 : Profil de vitesse donné par la solution de Blasius.

6.2.7- Grandeurs liées à la couche limite hydrodynamique

6.2.7.1- Epaisseur de la couche limite δ

L'épaisseur de la couche limite est étroitement liée à une limite asymptotique, définie par l'expression (I.14) :

$$u(x, y = \delta) = 0.99U_e \quad (\text{I.32})$$

Avec U_e est la vitesse à l'extérieur de la couche limite.

Et pour la couche limite le long de la plaque plane :

$$\delta = \delta_{0.99} \cong 5 \times Re_x^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I.33})$$

Les paramètres caractéristiques de la couche limite sont basés sur les notions de conservation de la masse, quantité de mouvement et d'énergie.

- L'épaisseur de déplacement (de refoulement) δ_1 ,
- L'épaisseur de la quantité de mouvement δ_2 ,
- L'épaisseur de l'énergie δ_3 .

6.2.7.2- Epaisseur de déplacement δ_1

Les lignes de courant en écoulement visqueux (Figure I.7.a) sont déplacées par rapport à leurs positions en fluides non-visqueux (Figure I.7.b) et ce déplacement est exploité pour définir δ_1 tel que les aires A et A' soient égales.

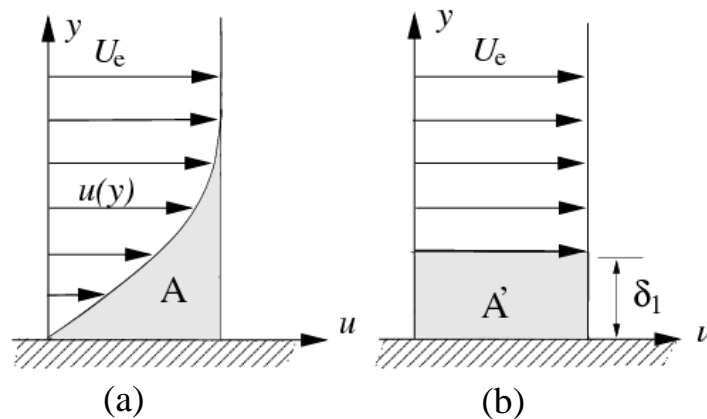


Figure I 7 : Epaisseur de déplacement δ_1 .

$$A = \int_0^{\infty} (U_e - u) dy = A' = \delta_1 U_e \quad (\text{I.34})$$

D'où :

$$\delta_1 = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{u}{U_e}\right) dy \quad (\text{I.35})$$

Où bien, il peut être déterminé par le débit volumique :

Soit l'expression du débit de l'écoulement du fluide visqueux :

$$Q_V = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} u dy \quad (\text{I.36})$$

L'expression du débit de l'écoulement du fluide parfait :

$$Q_P = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} U_e dy \quad (\text{I.37})$$

L'épaisseur de déplacement décrit le déficit de débit $Q_P - Q_V$ comme si l'écoulement près de la paroi était en fluide non-visqueux :

$$U_e \delta_1 = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} U_e dy - \int_0^{\delta \rightarrow \infty} u dy \quad (\text{I.38})$$

D'où :

$$\delta_1 = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{u}{U_e}\right) dy \quad (\text{I.39})$$

6.2.7.3- Epaisseur de la quantité de mouvement δ_2

Elle caractérise le déficit de quantité de mouvement du fluide réel par rapport au fluide parfait dans la même configuration :

$$U_e^2 \delta_2 = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} U_e u dy - \int_0^{\delta \rightarrow \infty} u^2 dy \quad (\text{I.40})$$

D'où :

$$\delta_2 = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} \frac{u}{U_e} \left(1 - \frac{u}{U_e}\right) dy \quad (\text{I.41})$$

6.2.7.4- Epaisseur de l'énergie δ_3

$$U_e^2 (U_e \delta_3) = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} U_e^2 u dy - \int_0^{\delta \rightarrow \infty} u^3 dy \quad (\text{I.42})$$

D'où :

$$\delta_3 = \int_0^{\delta \rightarrow \infty} \frac{u}{U_e} \left(1 - \frac{u^2}{U_e^2}\right) dy \quad (\text{I.43})$$

6.2.7.5- Expression de la contrainte pariétale

$$\tau_p = \mu \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0} = \mu U_e \left(\frac{U_e}{\nu x} \right)^{\frac{1}{2}} f''(\eta_B = 0) \quad (\text{I.44})$$

Sachant que :

Le nombre de Reynolds local à (x) s'exprime par :

$$Re_x = \frac{x U_e}{\nu} = \frac{x \times U_e \times \rho}{\mu} \quad (\text{I.45})$$

D'après l'expression (I.45), l'expression (I.44) de la contrainte pariétale devient :

$$\tau_p = \mu U_e^2 Re_x^{-\frac{1}{2}} f''(\eta_B = 0) \quad (\text{I.46})$$

D'après le tableau (I.1) :

$$f''(\eta_B = 0) = 0.332 \quad (\text{I.47})$$

$$\tau_p = 0.332 \mu U_e \left(\frac{U_e}{\nu x} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.48})$$

6.2.7.6- Coefficient de frottement

Le coefficient de frottement est défini par C_f tel que [1] :

$$C_f = \frac{\tau_p}{\frac{1}{2} \rho U_e^2} \quad (\text{I.49})$$

$$C_{fx} = 0.664 R_{ex}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I.50})$$

Car à $y=0 \rightarrow f'=0$ et $f''=0.332$ d'après les résultats du tableau I.1.

6.2.7.7- Force et coefficient de traînée

C'est la résultante des forces aérodynamiques dirigée dans la direction de la vitesse relative de l'écoulement par rapport à cet obstacle.

La force de traînée s'écrit :

$$F_d = \frac{1}{2} \rho S U_e^2 C_f$$

$$F_d = \frac{1}{2} \rho S U_e^2 1.33 R_{ex}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I.51})$$

Le coefficient de traînée C_x s'écrit :

$$C_x = \frac{F_d}{\frac{1}{2} \rho U_e^2 S} \quad (\text{I.52})$$

$$\text{Pour : } Re < 10^5 \quad C_x = 1.33 R_{ex}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I.53})$$

CHAPITRE II

Transfert de masse

1- Introduction

Le phénomène de transport de la matière peut s'effectuer selon plusieurs modes :

- Par diffusion, qui est un phénomène de transport de particule sans mouvement macroscopique dû à la variation des concentrations des espèces. Elle se fait des régions concentrées vers des régions moins concentrées.

Lorsque les particules qui diffusent sont de même nature que celles du milieu dans lequel se déplacent, on dit qu'il y a **autodiffusion**.

- Par convection, qui désigne le mouvement macroscopique d'un fluide sous l'effet d'une force mécanique (convection forcé) ou de la gravitation (convection naturelle).

- Par migration des espèces chargées (ions) due à la variation du potentiel.

2- Notions de base

2.1- Equation de Fick

La loi de Fick³ généralise le phénomène de diffusion de matière, elle a été établie en 1855 par Adolf FICK. Elle évalue le flux diffusion suivant x en fonction du gradient de concentration. La loi de Fick est donnée comme suit [3]:

$$J = -D S \frac{dCm}{dx} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

[D] : Coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

[J] : Flux massique ($\text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{mole} \cdot \text{s}^{-1}$).

[Cm] : Concentration ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le signe (-) dans l'expression (II.1) indique que la diffusion de matière s'effectue dans le sens décroissant de concentration.

La loi de Fick n'est plus valable si :

oLe gradient de densité est très important.

oLe gradient de densité varie trop vite dans le temps.

oLe milieu est anisotrope⁴ pour lequel la diffusivité dépend de la direction de l'espace.

³Adolf Eugene Fick (3 /09/ 1829 à Kassel - 21 /10/ 1901 à Blankenberge) est un physiologiste allemand.

⁴ Anisotrope : se dit d'une substance, d'un corps dont les propriétés varient selon la direction.

On exprime la densité de flux de matière comme suit :

$$j = \frac{J}{s} = -D \frac{dCm}{dx} \tag{II.2}$$

[j] : densité de flux de matière (Kg.m⁻².s⁻¹ ou mole. m⁻².s⁻¹)

D'une façon générale :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(Cm) \tag{II.3}$$

Le tableau (II 1) donne la valeur du coefficient de diffusion de quelques espèces ioniques et neutres en solution aqueuse diluée.

Anions	D (m ² .s ⁻¹).	Cation	D (m ² .s ⁻¹).	Molécules	D (m ² .s ⁻¹).
OH ⁻	5.24 10 ⁻⁹	H ⁺	9.32 10 ⁻⁹	H ₂	4.06 10 ⁻⁹
Cl ⁻	2.03 10 ⁻⁹	Na ⁺	1.33 10 ⁻⁹	O ₂	2.51 10 ⁻⁹
HS ⁻	1.73 10 ⁻⁹	Ag ⁺	1.65 10 ⁻⁹	N ₂	2.34 10 ⁻⁹
NO ₂ ⁻	1.91 10 ⁻⁹	Ca ²⁺	0.79 10 ⁻⁹	H ₂ O ₂	1.20 10 ⁻⁹
NO ₃ ⁻	1.40 10 ⁻⁹	Fe ²⁺	0.72 10 ⁻⁹	CO ₂	1.95 10 ⁻⁹
Fe(CN) ₆ ³⁻	0.90 10 ⁻⁹	Fe ³⁺	0.61 10 ⁻⁹		
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.73 10 ⁻⁹	Cu ²⁺	0.72 10 ⁻⁹		

Tableau II 1 : Coefficient de diffusion de quelques espèces chimiques [4].

Remarque :

Le coefficient de diffusion dépend de la température et de la pression :

- o D croit quand la température augmente.
- o D croit quand la pression diminue.

En fait, la diffusion de particules dans une direction donnée peut se faire sous l'effet conjugué de deux modes :

- L'un est bien le gradient de concentration,
- L'autre est l'effet de l'action d'une force extérieure, ou force de transport, sous laquelle les particules se déplacent avec une certaine vitesse.

$$J = \underbrace{-D \frac{dC_m}{dx}}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{VC}_{\text{Convection}} \quad (\text{II.4})$$

Diffusion Convection

2.2- Diffusion en régime permanent

2.2.1- Cas d'une plaque plane mince

En régime permanent, le bilan massique s'écrit comme suit [3] :

$$J_x = J_{x+dx} \quad (\text{II.5})$$

Donc :

$$- \left[D S \frac{dC_m}{dx} \right]_x = - \left[D S \frac{dC_m}{dx} \right]_{x+dx} \quad (\text{II.6})$$

D'où :

$$\frac{d \left[\left(\frac{dC_m}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dC_m}{dx} \right)_x \right]}{dx} = 0 \quad (\text{II.7})$$

Quand $dx \rightarrow 0$, on obtient :

$$\frac{d^2 C_m}{dx^2} = 0 \quad (\text{II.8})$$

$$\frac{dC_m}{dx} = A = \text{cst} \quad (\text{II.9})$$

$$C_m = Ax + B \quad (\text{II.10})$$

Avec les conditions aux limites :

En $x=0$; $C_m = C_{m1}$

En $x=L$; $C_m = C_{mL}$

On obtient :

$$C(y) = \frac{C_e - C_0}{\delta} y + C_e \quad (\text{II.11})$$

Donc l'équation de diffusion devient :

$$J = -D S \frac{dC_m}{dx} = D S \frac{C_{m1} - C_{mL}}{L} \quad (\text{II.12})$$

2.2.2- Cas d'une couche cylindrique

En régime permanent le bilan massique s'écrit comme suit :

$$J_r = J_{r+dr} \quad (\text{II.13})$$

Donc :

$$-[DS \frac{dC_m}{dr}]_r = -[DS \frac{dC_m}{dr}]_{r+dr} \quad (\text{II.14})$$

Où :

$$\frac{d([S \frac{dC_m}{dr}]_{r+dr} - [S \frac{dC_m}{dr}]_r)}{dr} = 0 \quad (\text{II.15})$$

Quand : $dr \rightarrow 0$

$$\frac{d}{dr} \left(S \frac{dC_m}{dr} \right) = 0 \quad (\text{II.16})$$

Avec : $S = 2\pi rL$

L : longueur de cylindre.

Ce qui donne :

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dC_m}{dr} \right) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où :

$$\frac{dC_m}{dr} + r \frac{d^2 C_m}{dr^2} = 0 \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{d^2 C_m}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC_m}{dr} = 0 \quad (\text{II.19})$$

Donc la solution de cette équation est de la forme :

$$Cm = A \ln(r) + B \tag{II.20}$$

Avec les conditions aux limites :

$$r = Ri \quad ; \quad Cm = Cm1 = A \ln(Ri) + B$$

$$r = Re \quad ; \quad Cm = Cm2 = A \ln(Re) + B$$

Donc :

$$Cm(r) = \frac{Cm2-Cm1}{\ln\frac{Re}{Ri}} \ln\frac{r}{Ri} + Cm1 \tag{II.21}$$

On déduit également l'équation de la diffusion :

$$J = -D S \frac{1}{r} \frac{Cm2-Cm1}{\ln\frac{Re}{Ri}} \tag{II.22}$$

Donc :

$$J = -2\pi L D \frac{Cm2-Cm1}{\ln\frac{Re}{Ri}} \tag{II.23}$$

2.3- Diffusion en régime transitoire

2.3.1- Expression du flux de diffusion

En régime transitoire, la loi de Fick dépend du temps contrairement à la première partie de ce chapitre car le régime permanent ne dépend pas du temps, c'est-à-dire que dans le régime non permanent le flux de diffusion en chaque point varie à chaque instant.

Soit C (x, t) le bilan massique sur un volume de contrôle :

$$J_x = J_{x+dx} + \frac{d}{dt} (Cm S dx) \tag{II.24}$$

$$J_x = J_{x+dx} + \frac{\partial Cm}{\partial t} S dx \tag{II.25}$$

Avec :

$$J_x = -[D S \frac{\partial C_m}{\partial x}]_x \quad (\text{II.26})$$

$$J_{x+dx} = -[D S \frac{\partial C_m}{\partial x}]_{x+dx} \quad (\text{II.27})$$

Ce qui donne :

$$\frac{D([\frac{\partial C_m}{\partial x}]_{x+dx} - [\frac{\partial C_m}{\partial x}]_x)}{\partial x} = \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (\text{II.28})$$

Quand $dx \rightarrow 0$ on aboutit à :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad (\text{II.29})$$

Cette équation est souvent qualifiée incorrectement de seconde loi de Fick. Il existe des expressions analytiques pour les solutions des équations, différentes suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion $C_m(x, t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux.

2.3.2- Résolution de l'équation de diffusion (Seconde loi de Fick)

Nous nous limitons ici à un cas très simple, pour illustrer la cinétique de la diffusion,

- Diffusion dans un solide semi-infini :

Considérons à l'instant initial une distribution uniforme de la concentration notée C_i , on porte de façon brusque la concentration en surface à C_s (Figure II 1).

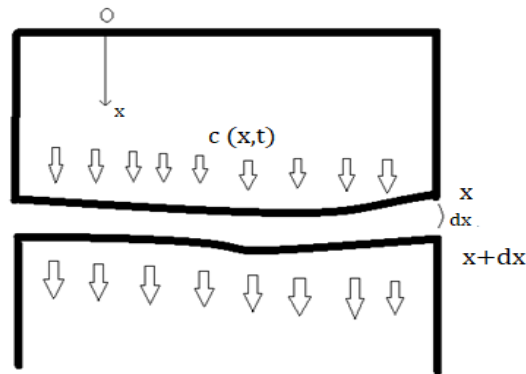


Figure II 1 Diffusion dans un solide semi-infini.

2.3.2.1- Conditions aux limites et initiales

Les conditions initiales : $t = 0, x > 0, c(x, 0) = C_i$,

Les conditions aux limites : $\forall t > 0, c(0, t) = C_s$,

Il s'agit de résoudre l'équation de diffusion en régime instationnaire donnée par l'expression (II.29), la fonction d'erreur s'écrit :

$$\frac{c - C_s}{C_i - C_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{II.30}$$

2.3.2.2- Désignation de la fonction d'erreur ou intégrale de Gauss

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-u^2} du \tag{II.31}$$

Cette fonction est tabulée dans de nombreux ouvrages.

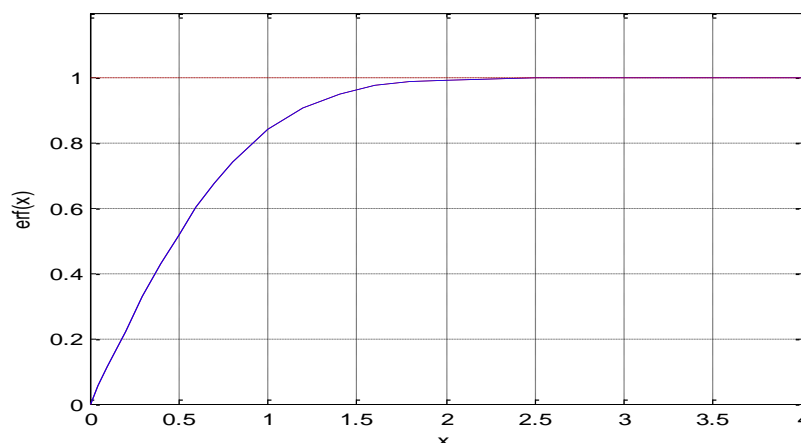


Figure II 2 : Fonction d'erreur.

- La densité de flux de matière à travers une surface S est donnée par la loi de Fick :

$$j_{x=0} = -\frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}(C_i - C_s) \tag{II.32}$$

3- Etude de diffusion pour une électrode plane

La contribution des espèces électroactives K_{el} au courant de migration étant négligeable, l'équation s'écrit [5] :

$$J = -\sum_{k_{el}} J_{k_{el}} = -\sum_{k_{el}} D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} \tag{II.33}$$

Où J représente la densité de flux d'espèces électroactives, aisément convertible en flux d'électrons échangés et donc en courant par la loi de Faraday.

En outre, chaque espèce vérifie l'équation de conservation de la matière. Celle-ci s'établit de la manière suivante : considérons un élément cylindrique représenté sur la figure II.3 :

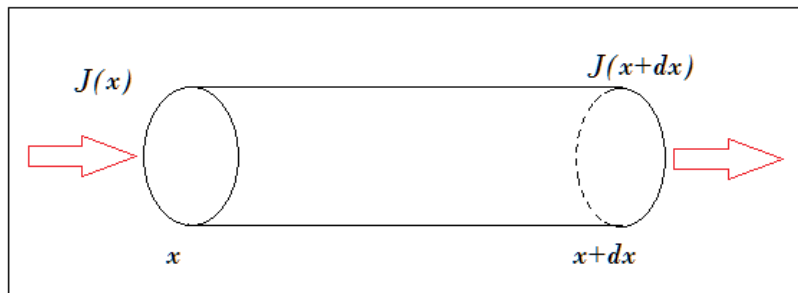


Figure II 3 : Représentation des flux entrant et sortant pour un élément de longueur dx (conservation de la matière).

La conservation de la matière impose que la variation de la quantité de matière dans le cylindre pendant l'instant dt soit égale à la différence entre le flux entrant et sortant multipliée par la durée et l'aire, soit : $[J(x, t) - J(x + dx, t)]A dt$.

Elle est d'autre part égale au volume que multiplie la variation de concentration, soit $A dx dC$.

La conservation s'exprime donc par :

$$[J(x, t) - J(x + dx, t)]dt = dC dx \tag{II.34}$$

Soit encore :

$$\frac{\partial J_k}{\partial x} = -\frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (\text{II.35})$$

La combinaison des équations (II.33) et (II.35) donne une équation aux dérivées partielles ne faisant intervenir que la concentration :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II.36})$$

Cette équation est appelée deuxième loi de Fick.

La résolution analytique de l'équation (II.36) en régime de diffusion convective requiert la connaissance du profil de vitesse. Pour contourner cet écueil, on peut utiliser l'approximation de la couche de diffusion. Elle consiste à considérer qu'il existe une zone proche de l'électrode où seule la diffusion intervient. La convection est prise en compte par une condition sur la concentration à l'extrémité de cette couche de la forme :

$$C(x \geq \delta) = C_s$$

Où : C_s Représente la concentration au sein de la solution.

δ_d : Est une longueur caractéristique, appelée épaisseur de la couche de diffusion. Cette longueur est directement dépendante des conditions hydrodynamiques liées au terme convectif, ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

Remarque :

On montre en effet en hydrodynamique qu'il existe toujours une couche stagnante de fluide au voisinage de la paroi, que la convection ne peut réhomogénéiser.

A l'intérieur de cette couche, le transport se réduit à la seule diffusion.

Ainsi, nous pouvons obtenir une expression de densité de flux total J_k de l'espèce k et de la concentration C_k en fonction de la distance x (lorsque $x \leq \delta_d$) et du temps t , en résolvant les deux équations de Fick :

$$J_k(x, t) = -D_k \frac{\partial C_k(x, t)}{\partial x} \quad (\text{II.37})$$

$$\frac{\partial J_k}{\partial x} = -\frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (\text{II.38})$$

Soit, en combinant ces deux équations :

$$D \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} = \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (\text{II.39})$$

Que l'on résout avec les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$\left. \begin{aligned} C_0(t=0, x) &= C_0^s \\ C_0(t, x=0) &= C_0^{el} \\ C_0(t, x \geq \delta) &= C_0^s \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.40})$$

3.1- Cas du régime stationnaire :

Lorsque la convection est suffisante pour assurer un renouvellement continu du voisinage de l'électrode (au-delà de δ) en réactif, un régime stationnaire est susceptible de s'établir entre la consommation du réactif à l'électrode au fait de la réaction électrochimique et son renouvellement par convection dans ces conditions :

$$\frac{\partial J_0}{\partial x} = -\frac{\partial C_0}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.41})$$

Le flux J_0 est alors constant dans toute la zone où règne le gradient de concentration, c'est-à-dire

$$0 \leq x \leq \delta.$$

On déduit que la concentration de C_0 varie de façon affine avec x , compte tenu des conditions aux limites, on obtient :

$$C_0(x) = C_0^{el} + (C_0^s - C_0^{el}) \frac{x}{\delta} \quad (\text{II.42})$$

On en déduit également l'expression du flux de J_0 à l'électrode ($x=0$) :

$$J_0^{el} = J_0(x=0) = -\frac{D_0}{\delta} (C_0^s - C_0^{el}) = -m_0 (C_0^s - C_0^{el}) \quad (\text{II.43})$$

Où m_0 est la vitesse de diffusion en $cm. s^{-1}$.

L'équation (II.42) montre que le flux à travers l'électrode est proportionnel à la variation des concentrations avec un coefficient de proportionnalité qui est la vitesse de diffusion.

3.2. Cas du régime transitoire

En l'absence de convection, il ne peut s'établir de régime stationnaire pendant la durée de la réaction électrochimique. La résolution de l'équation de Fick, avec les conditions initiales et aux limites, correspondant au problème de la diffusion plane linéaire semi-infini. Le résultat pour le profil de concentration dans ce cas est :

$$C_0(x, t) = (C_0^s - C_0^{el}) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] + C_0^{el} \quad (\text{II.44})$$

Avec : $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$

On en déduit également l'expression du flux :

$$J_0(0, t) = (C_0^s - C_0^{el}) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{II.45})$$

3.2.1. Epaisseur de la couche limite de diffusion

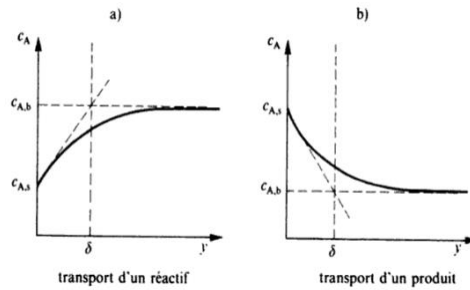
Par identification de l'équation (II. 45) avec (II. 43) on peut déduire l'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion en régime non stationnaire :

$$\delta_d = \sqrt{\pi Dt} \quad (\text{II.46})$$

Cette expression montre que l'épaisseur de la couche de diffusion croît au cours du temps.

4. Couche de diffusion de Nernst

La figure II.4 définit la couche de diffusion de Nernst, dont la limite correspond à l'intersection de deux droites ; la première représente une concentration constante, égale à la concentration interne de l'électrolyte, et la seconde correspond à une tangente au profil de concentration, prise en $y=0$. La couche de diffusion de Nernst ne désigne donc pas la couche de diffusion réelle, plus grande. Elle exprime une notion fictive, mais qui simplifie la modélisation des phénomènes de transport aux électrodes [4].



**Figure II 4 : Profil de concentration dans l'électrolyte près de la surface d'un métal :
(a) réactif, (b) produit de réaction [4].**

En réalité, plus on s'éloigne de l'interface plus le phénomène de convection s'intensifie alors que la diffusion, en revanche diminue car elle dépend du gradient des concentrations selon la loi de Fick. Or, plutôt que de considérer les deux phénomènes simultanément, le modèle de Nernst présume une séparation nette entre les deux mécanismes de transport : absence de convection dans la couche de diffusion de Nernst ($y < \delta$) et absence de diffusion à l'extérieur ($y > \delta$). L'intensité de la convection détermine l'épaisseur de la couche de diffusion. Puis pour cette valeur de donnée de δ l'importance de la diffusion détermine le flux à l'électrode.

Par l'analyse dimensionnelle, une relation qui permet de relier l'épaisseur de la couche de diffusion et l'épaisseur de la couche hydrodynamique :

$$\text{En régime laminaire [1] : } \delta_h \approx Sc^{\frac{1}{2}} \delta_d \quad (\text{II.47})$$

$$\text{En régime turbulent [6] : } \delta_h \approx Sc^{\frac{1}{3}} \delta_d \quad (\text{II.48})$$

Où : Sc est le nombre de Schmidt est le rapport entre la diffusivité de la quantité de mouvement et la diffusivité de la matière.

5. Electrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant est une électrode de travail hydrodynamique utilisée dans un système à trois électrodes et est un dispositif expérimental, particulièrement bien adapté à l'étude de phénomène de transport de masse. Il permet de varier facilement et de façon reproductible les conditions de transport, et il représente un des cas rares de transport uniforme car l'épaisseur de la couche de diffusion est indépendante du rayon.

La figure II .5 présente une électrode tournante et les lignes de courant engendrées par sa rotation. Du fait de la rotation, le liquide arrivant au voisinage de la surface est expulsé du centre vers les périphériques de l'électrode, ce qui crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface de l'électrode et dirigée au centre de celle-ci. Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction de la vitesse angulaire w .

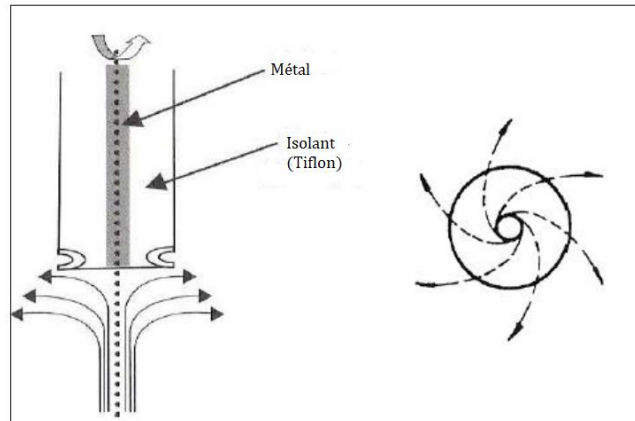


Figure II 5 : Schéma d'une électrode à disque tournant et les lignes de courant induites par la rotation.

Levich⁵ a développé pour la première fois la théorie décrivant le transport de masse pour une électrode à disque tournant. Il a trouvé une solution analytique pour le flux, sous condition laminaire ($Re < 2.7 \cdot 10^5$) appliquée à la réaction d'une espèce ionique.

L'équation de la diffusion convective peut s'écrire comme suite :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - V \nabla C_i \tag{II.49}$$

En régime permanent : $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$

On peut écrire l'équation de la diffusion convective en coordonnées cylindriques comme suit :

$$V_r \left(\frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{V_\phi}{r} \left(\frac{\partial C_i}{\partial \phi} \right) + V_y \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) = D \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \phi^2} \right) \right] \tag{II.50}$$

Donc :

⁵Veniamin Grigorievich Levich (1917 -1987/Ukraine) : est un chimiste physique de premier plan, un électronicien et fondateur de la discipline de l'hydrodynamique physico-chimique

$$V_y \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \quad (\text{II.51})$$

La substitution de la valeur de V_y donne :

$$V_y = -0.51 W^{\frac{3}{2}} \nu^{-\frac{1}{2}} D^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{II.52})$$

Où ν est la viscosité cinématique du milieu et W la vitesse angulaire de rotation.

$$W = 2\pi f \quad (\text{II.53})$$

La résolution de l'équation (II.51), avec les conditions aux limites (II.40) donne l'expression suivante du flux à l'électrode :

$$J^{el} = 0.62 W^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} D^{\frac{2}{3}} (C_0^S - C_0^{el}) \quad (\text{II.54})$$

Par identification avec l'expression du flux dans le problème général de la diffusion stationnaire (II.43), on peut déduire que :

$$m_0 = 0.62 W^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} D^{\frac{2}{3}} \quad (\text{II.55})$$

Et on a vu aussi que :

$$m_0 = \frac{D}{\delta_d} \quad (\text{II.56})$$

De cette relation on obtient l'expression suivante de l'épaisseur de la couche de diffusion stationnaire :

$$\delta_d = \frac{D}{0.62 W^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} D^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{II.57})$$

$$\delta_d = 1.61 D^{\frac{1}{3}} W^{-\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}} \quad (\text{II.58})$$

De cette équation (II.58) on peut déduire deux remarques :

- La vitesse de rotation de l'électrode peut varier la couche de diffusion.
- Cette équation confirme que l'épaisseur de la couche de diffusion ne dépend pas du rayon du disque.

6. Nombres adimensionnels

La vitesse de transport de masse aux électrodes en régime laminaire ou turbulent, a été étudiée de façon théorique et expérimentale par de nombreux scientifiques, pour différentes géométries. Les résultats sont présentés sous forme adimensionnelle, afin de réduire le nombre de variable.

6.1. Nombre de Sherwood

C'est un nombre sans dimension utilisé pour caractériser les transferts de masse entre un fluide et une interface. Il représente le rapport entre le transfert de masse par convection et le transfert par diffusion. Il est donné par la relation suivante :

$$Sh = \frac{m L}{D} \quad (\text{II.59})$$

D : Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

m: Coefficient de transfert de masse ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

L : Longueur caractéristique (m).

6.2. Nombre de Schmidt

Le nombre de Schmidt caractérise les propriétés de diffusion et de viscosité cinématique du fluide considéré, et qui décrit l'extension relative de la couche limite dynamique du fluide et la couche limite de concentration.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{II.60})$$

CHAPITRE III

Electrochimie

1- Introduction

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs), etc.

L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomènes de transport, électricité, hydrodynamique, etc. Le but de ce chapitre est d'introduire quelques-unes des notions de bases nécessaires à l'étude électrochimique : il s'agit principalement des notions d'oxydant, de réducteur, d'électrode, de cellule et de couples redox. On s'étalera par la suite aux principes de la méthode polarographique qui intéresse la présente étude.

2- Notions d'oxydant et de réducteur

Les notions d'oxydant et de réducteur sont définies relativement à un échange d'électrons entre un accepteur et un donneur. Par définition, on appelle oxydant l'accepteur d'électron, et réducteur le donneur d'électron.

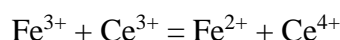
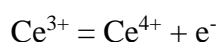
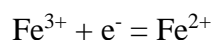
En conséquence, l'oxydation est une perte d'électron subie par le réducteur, alors que la réduction est un gain d'électron subie par l'oxydant.

Une réaction chimique qui modifie le degré d'oxydation de l'un des éléments est une réaction redox. Par contre, l'oxydant capte des électrons pour se réduire, par exemple : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$. On a donc un couple redox : oxydant/réducteur ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Chaque couple redox est représenté par la demi réaction :



Une réaction redox engage toujours 2 couples redox suivant le schéma :

$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$; par exemple :



Un système électrochimique est constitué par un couple redox et une électrode.

La réaction électrochimique $Ox + ne^- = Red$ se produit à la surface de l'électrode.

3- Potentiel d'oxydo-réduction

Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en Volt (de symbole V) et notée E. Ce potentiel est exprimé par rapport à une référence, souvent mesurée par une Electrode Normale à l'Hydrogène (ENH), d'où l'unité V/ENH rencontrée dans certains ouvrages. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Par convention, le potentiel standard E° est mesuré par rapport au couple proton/Hydrogène (H^+/H_2), de potentiel nul ($E_{H^+/H_2}^0 = 0,0 \text{ Volt}$).

La mesure d'un potentiel d'électro-réduction se fait expérimentalement à l'aide de deux demi-piles. Pour obtenir le potentiel standard d'un couple redox, l'une de ces piles doit mettre en œuvre le couple de référence H^+/H_2 , et l'autre celui dont on veut mesurer le potentiel.

4- Equation de Nernst-Planck

Le courant limite de diffusion dépend de trois modes de transport se produisant dans la solution et qui sont exprimés par l'équation de Nernst-Planck donnée par [5] :

$$\vec{J} = \underbrace{\frac{n e F}{R T} D C_s \vec{\nabla} E}_{\text{Migration}} - \underbrace{D \vec{\nabla} C_s}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{C_s \vec{V}}_{\text{Convection}} \quad (\text{III.1})$$

Où :

\vec{J} : Densité de flux des ions actifs, D : Coefficient de diffusion des ions, $\vec{\nabla} E$: Gradient de champ électrique, $\vec{\nabla} C_s$: Gradient de concentration de l'espèce active, \vec{V} : Vitesse de l'écoulement.

Dans le cas général, pour trouver le flux des espèces électro-actives (Ox, Red) à la surface d'électrodes, il est nécessaire de prendre en compte ces trois modes de transport de matière. Le problème devient très complexe du point de vue du traitement mathématique.

Cependant, il est possible de simplifier considérablement le problème, en ajoutant une solution dite **l'électrolyte de support**, par exemple le **potassium K**. Les ions de l'électrolyte de support ne participent pas à la réaction électrochimique à la surface des électrodes, il reste inerte, mais ils servent

pour l'augmentation de la conductivité électrique de la solution. La présence de l'électrolyte de support permet de négliger l'influence de la migration sur la diffusion des espèces électro-actives. La solution principale pour le couple redox dans ce cas est le ferri/ferrocyanure de potassium. Pour déterminer le flux de matière sur l'électrode, il suffit de résoudre une seule équation de diffusion-convection.

5- Loi de Nernst

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{III.2})$$

À 25°C, la formule de Nernst s'écrit sous une forme plus commode :

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,31451 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C.mol}^{-1}} = 0,02569 \text{ V}$$

$$E = E_0 - \frac{0,0257}{n} \ln Q$$

$$\ln x = 2,30 \log x.$$

D'où l'équation de Nernst :

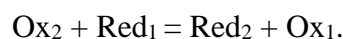
$$E = E_0 - \frac{0,591}{n} \log Q \quad (\text{III.3})$$

Prévision d'une réaction spontanée entre deux couples [7]:

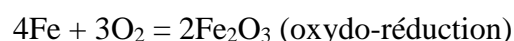
Considérons deux couples Ox₁/Red₁ et Ox₂/Red₂, de potentiel respectif E₁⁰ et E₂⁰ tels que :

$$E_1^0 > E_2^0$$

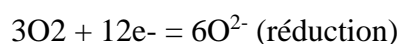
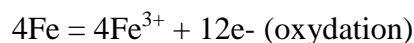
En utilisant la règle dite du gamma (Figure III 1), il est possible de prévoir le sens d'une réaction. En plaçant les couples sur une échelle par potentiel décroissant, l'oxydant le plus fort (ici Ox₂) réagira avec le réducteur le plus fort (placé en dessous sur la figure, ici Red₁) pour donner Red₂ et Ox₁ :



Par exemple, l'oxydation du fer (Fe) par le dioxygène de l'air pour former de l'hématite (Fe₂O₃) :



Peut s'écrire :



Les deux couples sont Fe³⁺/Fe et O₂/O²⁻ ; le potentiel de O₂/O²⁻ est supérieur à celui de Fe³⁺/Fe.

En toute rigueur, la prévision du sens d'une réaction d'oxydoréduction doit se faire sur la comparaison des E et non des E° . Cependant, le terme logarithmique présent dans la formule de Nernst est généralement faible.

Une réaction possible peut ne pas avoir lieu, ou seulement très lentement, pour des raisons cinétiques. Par exemple, l'oxydation du Fer par le dioxygène de l'air (formation de la rouille) est une réaction lente.

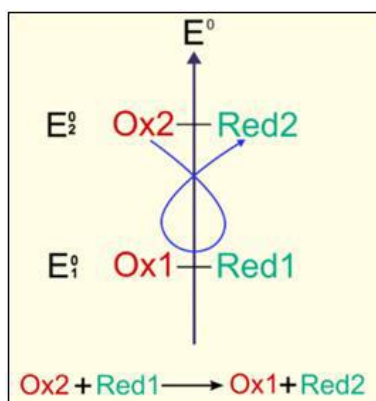


Figure III 1 : Prévision du sens d'une réaction d'oxydoréduction en utilisant la règle du gamma.

6- Cellules électrochimiques

C'est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions.

Une cellule électrochimique est composée de 2 électrodes (conducteurs métalliques) en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) et d'un circuit externe.

6.1- Electrodes

Une électrode est un conducteur électronique, ou ionique relié à une demi pile ou faisant partie d'une demi-pile, siège d'une réaction de réduction ou d'oxydation.

Les électrodes interviennent dans les systèmes générateurs de courant (comme les piles) et dans les électrolyses, dont le système est récepteur de courant. On parle aussi d'électrodes pour désigner des composants de certains appareils électriques comme les lampes radio, tube à rayons X, diodes à semiconducteur. C'est également le cas dans le soudage à l'arc électrique.

Enfin, on parle d'électrode en biologie pour désigner un dispositif conducteur permettant de capter les variations de potentiel électrique chez un organisme vivant. Les électrodes utilisées dans les

montages électrochimiques peuvent être classés en deux catégories : les électrodes de mesure, ou indicatrices et les électrodes de référence.

Une électrode qui est siège d'une oxydation (production d'électron à l'interface électrode /solution) est appelée "anode", sa tension sous courant E est alors supérieur à zéro.

Une électrode qui est le siège d'une réduction (consommation d'électrons) et par laquelle le courant arrive dans le système. Les électrons en sortent, donc il y a oxydation du réducteur. Elle est reliée au pôle + du générateur.

7- Méthode polarographique

Les méthodes électrochimiques utilisant le transfert massique constituent un moyen d'investigation pour un grand nombre de problèmes hydrodynamiques, puisqu'elles présentent l'avantage de ne pas perturber l'écoulement tout en permettant l'accès au voisinage immédiat des parois. Ces méthodes analogues à celles utilisant le transfert thermique (fil ou film chaud), 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.

Par les moyens usuels, il reste encore en effet difficile d'appréhender des phénomènes qui se situent dans la couche limite à une distance très faible de la paroi malgré l'emploi de méthodes optiques récentes mais qui ont aussi leurs limites à cette échelle de la mesure.

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. Basée sur la mesure de perte de masse, elle ne permet naturellement pas des mesures en instationnaire. A cause d'un grand nombre d'inconvénients, elle est complètement abandonnée et est supplantée actuellement par la méthode polarographique. Cette dernière méthode très simple à utiliser permet, par une miniaturisation des sondes, d'effectuer une mesure locale du courant de diffusion I_d (d'où flux de matière J) qui conduit à une mesure indirecte du gradient de vitesse pariétal $\dot{\gamma} = \frac{\partial u}{\partial y}$ et par conséquent la contrainte de cisaillement à la paroi depuis que Levêque (1928) a montré que le flux est proportionnel à la racine cubique de gradient de vitesse à la paroi.

7.1- Principe de la méthode de mesure

Utilisée depuis 1951 par LIN et al [8], 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 (Figure III 2), 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 (Ex. platine). Après avoir mis en solution dans la cellule d'écoulement un couple oxydo-réducteur : (Ox + ne \Rightarrow Red) en très faibles concentrations [Ox] et [Red], l'électrode prend le potentiel d'équilibre défini par la relation de Nernst (équation III 2).

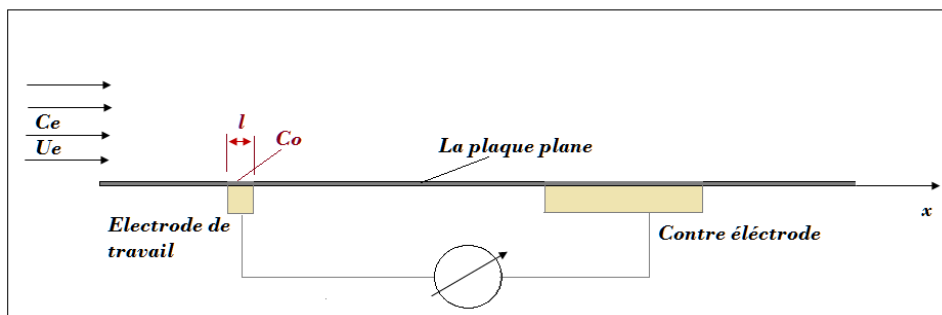


Figure III 2 : Principe de la méthode électrochimique.

7.2- Relation entre le courant de diffusion et le frottement pariétal

Il existe une analogie entre les équations de la couche limite hydrodynamique et celles de la couche limite de diffusion. Cette analogie se traduit par une similitude dans la distribution du champ de vitesse et celui de la concentration.

Pour illustrer cette analogie, on considère le cas simplifié d'une interface plane où le transfert de masse se fait uniquement dans une seule direction.

Le flux de diffusion moléculaire s'écrit :

$$j = -D \frac{\partial C_m}{\partial y} \quad (\text{III.4})$$

Tandis que le frottement pariétal est donné par l'expression :

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y} = \mu \dot{\gamma} \quad (\text{III.5})$$

La couche limite hydrodynamique étant proportionnelle à la couche limite de diffusion, on a également une proportionnalité entre le flux de diffusion et la contrainte tangentielle à la paroi.

7.3- Lois régissant la polarographie

7.3.1- Courant de diffusion

La mesure de 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 est liée par la relation suivante :

$$I_m = nFSJ \quad (\text{III.6})$$

Où :

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique utilisée.

F : 96485 C/mol est le nombre de Faraday.

S : Surface de la sonde.

7.3.2- Différentes géométries d'électrodes

7.3.2.1- Electrode rectangulaire

Pour une électrode rectangulaire (Figure III 3), l'expression du courant moyen délivré par la microélectrode est donnée par Lévêque [6]:

$$I_m = 0.8075nFD^{\frac{2}{3}}Ce\dot{\gamma}^{\frac{1}{3}}Ll^{\frac{2}{3}} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

C_e : la concentration de la solution.

D : le coefficient de diffusion.

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial u}{\partial y}$$

Cette expression montre la relation entre une valeur mesurée du courant moyen (I_m) et une caractéristique du champ de vitesse.

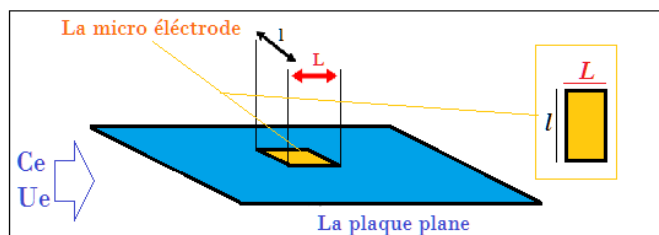


Figure III 3 : Microélectrode rectangulaire placée sur une plaque plane.

7.3.2.2- Electrode circulaire

La relation théorique entre le courant limite de diffusion moyen et le gradient de vitesse moyen à la surface d'électrode circulaire (Figure III 4) est donnée par la relation de Reiss [9] :

$$I_m = 0.678 n F C_e D^{\frac{2}{3}} d^{\frac{5}{3}} \dot{\gamma}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.8})$$

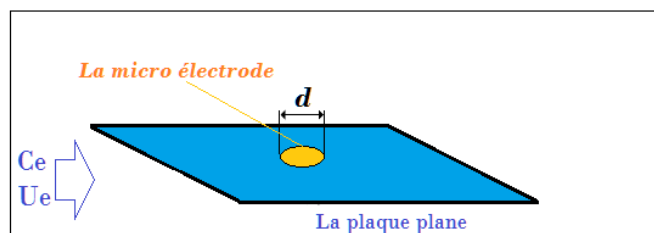


Figure III 4 : Microélectrode circulaire placée sur une plaque plane.

7.3.2.3- Electrode double rectangulaire et circulaire

Les sondes doubles rectangulaires ou circulaires (Figure III 5) sont constituées de deux rectangles parallèles ou demi-disques séparés par un très petit espace isolant. La mesure de la somme des courants limites de diffusion de chaque sonde ($I_1 + I_2$) permet de remonter au module du gradient de vitesse pariétale. De plus, la mesure de la différence ($I_1 - I_2$) donne la possibilité de déterminer la direction de l'écoulement.

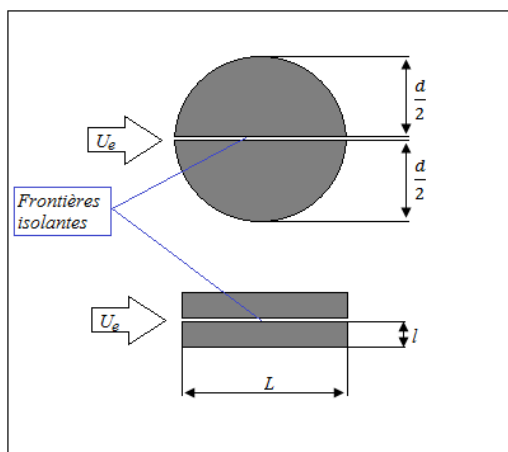


Figure III 5 : Microélectrode double rectangulaire et circulaire.

7.3.2.4- Electrode tri-segmentée

La sensibilité des sondes doubles rectangulaires et circulaires est mise en défaut lorsque l'écoulement de fluide devient perpendiculaire à la frontière isolante. Cette lacune est comblée par les sondes électrochimiques tri-segmentées (Figure III 6). Celles-ci sont constituées de trois segments métalliques électriquement isolés, polarisés au même potentiel par rapport à une électrode commune. La théorie des sondes tri-segmentées dites idéales (dont l'épaisseur de la frontière isolante est négligeable et le contour des secteurs parfaitement circulaire) est développée par Wein [10]. Le principe de mesure est basé sur la comparaison des deux courants issus des segments de l'électrode.

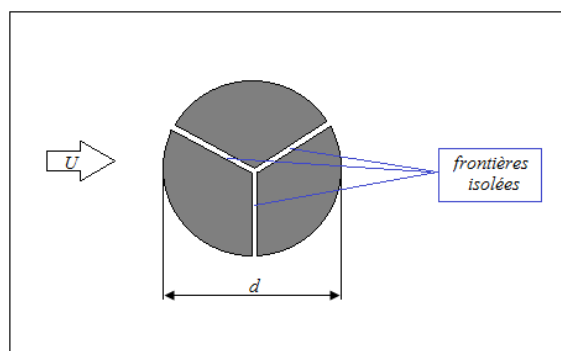


Figure III 6 : Microélectrode tri-segmentée.

CHAPITRE IV

Simulation numérique

1- Introduction

Les phénomènes physiques tels que les problèmes de la mécanique des fluides et du transfert de masse étudiés dans les parties précédentes peuvent être étudiés et résolus numériquement à l'aide de logiciels de simulation (CFD)⁶.

L'étude des écoulements de fluides autour d'obstacles sont multiples, tout dépend du fluide, des régimes d'écoulements et de la géométrie.

2- Objectifs des simulations

- ▶ Déterminer la couche limite hydrodynamique se développant le long de la plaque plane.
- ▶ Déterminer le profil de vitesse le long de la plaque.
- ▶ Déterminer les profils de vitesse et le frottement pariétal donnés par la simulation et les comparer avec ceux de la solution de Blasius en régime laminaire.
- ▶ Déterminer la couche limite de diffusion au voisinage de la microélectrode.
- ▶ Visualisation du profil de concentration au voisinage de la microélectrode.
- ▶ Tracer les courbes du courant de diffusion en fonction de la contrainte pariétale $I = f\left(\tau_p^{\frac{1}{3}}\right)$ pour deux microélectrodes différentes (circulaire et rectangulaire) et les confronter avec celles données par la relation de Lévêque.
- ▶ Vérifier l'effet de la miniaturisation des microélectrodes sur le courant de diffusion moyen.
- ▶ Définir l'angle de décollement dans le cas d'écoulement autour d'un cylindre.

3- Simulation numérique du problème couplé d'hydrodynamique et de la diffusion convective en régime laminaire

Dans le but de résoudre les équations modélisant le phénomène physique étudié (Equation de Navier-Stokes + Equation de diffusion – convective) ; nous faisons appel à un puissant outil de simulation numérique le code " COMSOL MultiphysicsTM ", qui permet de coupler et de résoudre les deux problèmes par le biais d'un calcul itératif en utilisant la méthode des éléments finis.

⁶ CFD : Abréviation du terme anglais : **Computational Fluid Dynamics**, qui veut dire La mécanique des fluides numériques (MFN).

3.1- Ecoulement laminaire autour d'une plaque plane

L'écoulement **stationnaire** d'un fluide visqueux **en régime laminaire** autour d'une plaque plane est l'un des cas simple ou plutôt classique dans la mécanique des fluides.

L'écoulement au voisinage de la plaque plane est modélisé par un segment d'une longueur égale à $L=150\text{mm}$ et d'épaisseur négligeable par rapport à sa longueur (afin de réduire les effets de l'épaisseur de la plaque sur la qualité des résultats). Les dimensions du rectangle modélisant la boîte de calcul sont définies par :

La hauteur $H=150\text{mm}$, La largeur $l=290\text{mm}$.

Le fluide en mouvement au voisinage de la plaque est de l'eau (fluide incompressible). Les propriétés physiques de l'eau sont comme suit :

$\rho=998.2 \text{ kg/m}^3$, $\mu=0.001\text{Pa.s}$, $T=300 \text{ K}$.

La vitesse de l'écoulement U_e varie de 0.005m/s jusqu'à 0.1m/s , qui correspond à un régime d'écoulement laminaire avec des nombres de Reynolds inférieurs à 10^5 le long de la plaque,

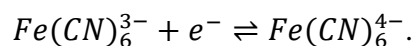
$$R_e = \frac{\rho U_e L}{\mu} < 10^5 \quad (\text{IV.1})$$

Le tableau IV.1 donne les valeurs du nombre de Reynolds à chaque vitesse étudiée dans le régime d'écoulement laminaire.

$U_e \text{ (m/s)}$	R_e
0,005	746,4
0,02	2985,6
0,04	5971,3
0,06	8956,9
0,08	11942,6
0,1	14928,2

Tableau IV 1 : Nombres de Reynolds correspondants en régime laminaire.

Le second phénomène à coupler avec l'écoulement laminaire (équations de Navier-Stokes) est la diffusion convective (transport des espèces diluées) (tds). Nous utilisons à ce propos le Ferri-ferrocyanure de potassium comme couple redox selon la réaction suivante :



La figure IV. 1 montre les paramètres utilisés dans l'ensemble des simulations :

Paramètres			
Nom	Expression	Valeur	Description
Dif	7e-10[m ² /s]	7E-10 m ² /s	Coefficient de diffusion
C_in	5e-6[mol/m ³]	5E-6 mol/m ³	Concentration de la solut...
U_in	0.02[m/s]	0.02 m/s	Vitesse à l'entrée
C_0	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	Concentration de l'Electr...
L	1[mm]	0.001 m	longueur d'électrode
l	1[mm]	0.001 m	largeur d'électrode

Figure IV 1 : Capture de la fenêtre des paramètres physiques sur COMSOL Multiphysics™.

3.2 - Création de la géométrie

L'étude de la couche limite impose à l'utilisateur de mettre au point des maillages beaucoup plus raffinés en proche paroi ce qui se répercute négativement sur le temps de calcul CPU.

Afin de réduire le temps de calcul et converger rapidement vers la solution recherchée et compte tenu de la parfaite symétrie de l'écoulement autour d'une plaque plane ; nous avons opté à simuler uniquement la moitié du domaine de la boîte de calcul (symétrie par rapport à l'axe (OX)).

Voici les étapes non exhaustives nécessaires à la création de la géométrie.

-Exécution du logiciel COMSOL multiphysics™.

-Sélection de l'assistant de modélisation avec une dimension d'espace 2D.

Après avoir cliqué sur démarrer, l'interface du logiciel s'ouvre en suivant les étapes ci-après :

-Création de 5 rectangles de même hauteur H=150mm :

Rectangle 1 : 70mm de largeur.

Rectangle 2 : 15mm de largeur.

Rectangle 3 : 0.5 mm de largeur (électrode).

Rectangle 4 : 134.5 mm de largeur.

Rectangle 5 :70 mm de largeur.

Construction de l'union de ces rectangles pour former la géométrie principale. (Voir la figure IV 2 et la figure IV 3)

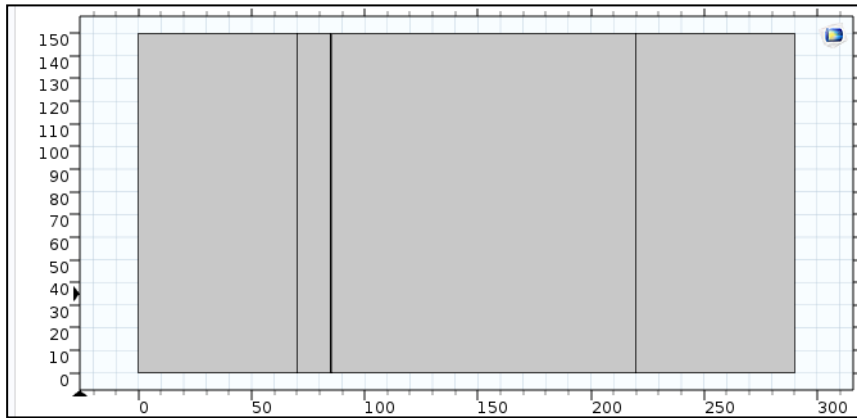


Figure IV 2 : Géométrie complète.

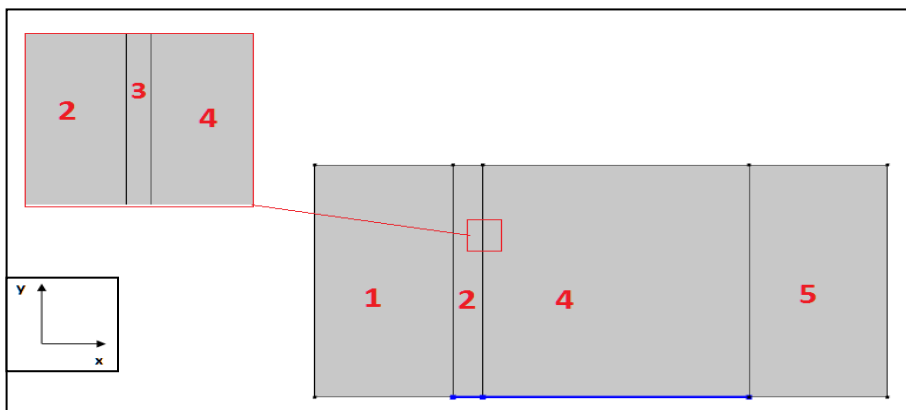


Figure IV 3 : Détails de la géométrie étudiée.

3.3- Conditions aux limites

Les conditions aux limites imposées au volume de contrôle sont explicitées sur les deux figures suivantes :

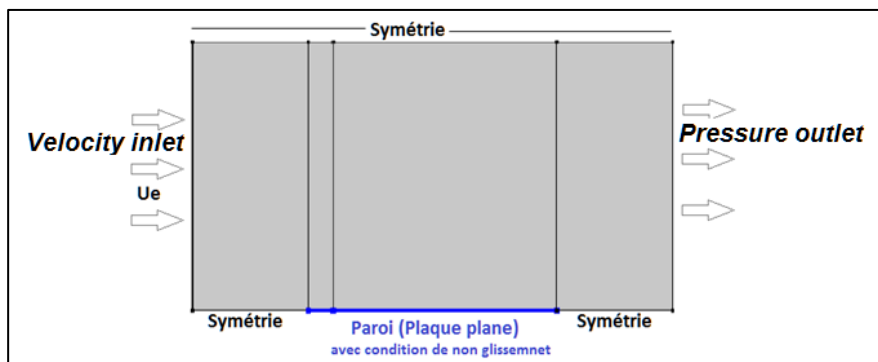


Figure IV 4 : Conditions aux limites de l'écoulement hydrodynamique.

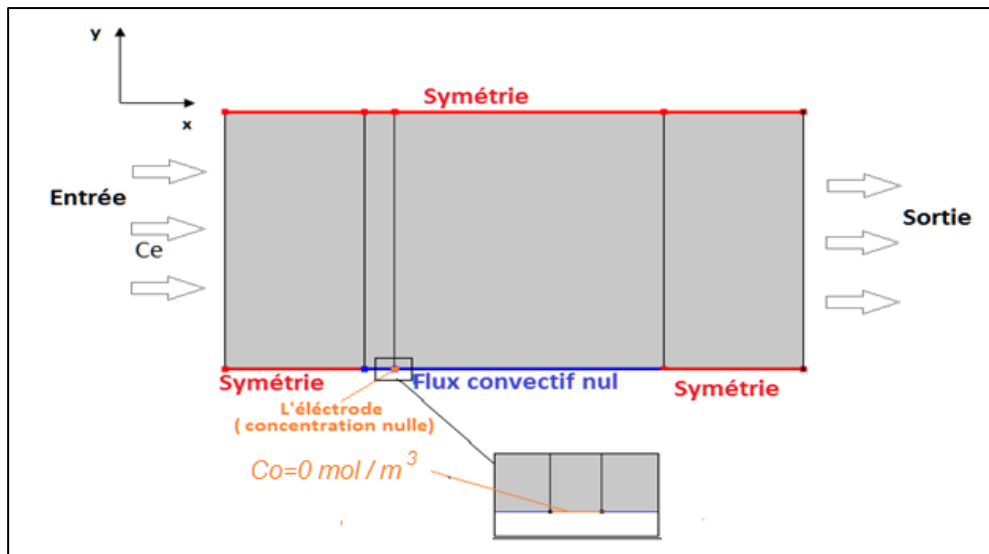


Figure IV 5 : Conditions aux limites de la diffusion convective.

- ▶ Pour l'écoulement hydrodynamique en régime laminaire tel que le montre la figure IV.3 :
 - **Une entrée** du fluide avec une vitesse U_e , et **une sortie** à la frontière droite en imposant la condition Pressure Outlet,
 - **Une paroi** qui matérialise la plaque plane mince, considérée sans épaisseur, avec l'application de la condition de **non-glissement**,
 - **Les symétries** qui représentent dans ce cas, les frontières restantes du domaine.
- ▶ Pour la diffusion convective (transport des espèces diluées) (tds) :
 Nous retiendrons pour la suite des simulations les paramètres de la solution aqueuse ci-après:
 - La concentration de la solution $C_e = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^3$,
 - Le coefficient de diffusion $D = 7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$,
 - **Une concentration** qui matérialise l'**électrode** placée sur la surface de la plaque plane, cette concentration vaut : $C_o = 0 \text{ mol/m}^3$ considérée nulle, l'électrode se comporte comme un puits de matière parfait.

Le couplage sur COMSOL Multiphysics est effectué avec l'option de couplage de modèle : écoulement laminaire (spf) vers le modèle : transport des espèces diluées (tds) par un champ de vitesse commun tel que le montre la figure suivante :

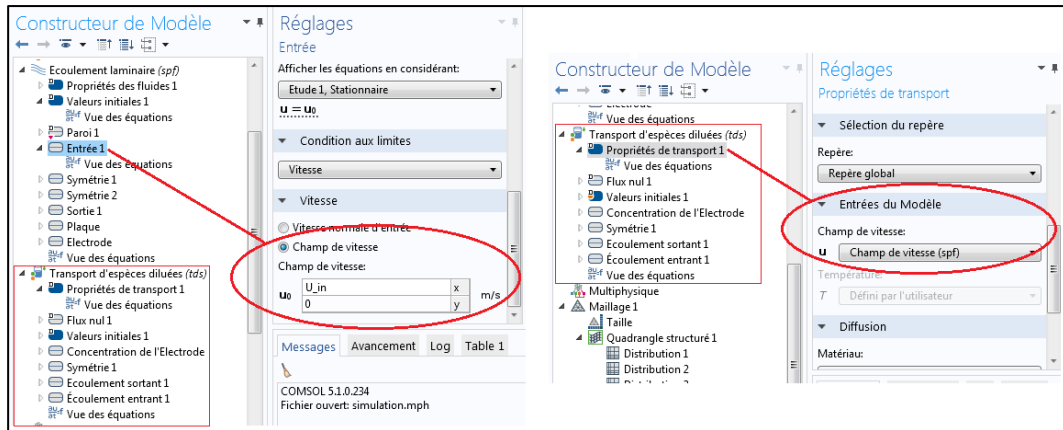


Figure IV 6 : Couplage des deux modèles physiques.

3.4 - Maillage

Le choix de maillage est primordial dans une simulation numérique, la validité et la fiabilité des résultats obtenus en dépendent directement. Sous COMSOL Multiphysics, la séquence peut être maillée automatiquement (maillage contrôlé par la physique) ou manuellement suivant les exigences de l'utilisateur. Vu l'importance de la dimension de la première cellule, du nombre et de type de mailles utilisées dans la présente étude ; un contrôle manuel de maillage est appliqué sur l'ensemble du domaine maillé.

3.4.1- Forme et contrôle du maillage

Le maillage appliqué sur la géométrie est un maillage quadrangle structuré avec 5 distributions explicitées dans le tableau suivant :

Distributions sur deux droites parallèles	Nombre d'éléments	Propriété de la distribution	Rapport d'aspect des éléments
Distribution 1 : des droites hautes et basses des rectangles 1 et 5	10	Nombre imposé d'élément	/
Distribution 2 :de toutes les droites verticales	200	Distribution prédéfinie	600
Distribution 3 :de la droite haute et basse du rectangle 2	40	Distribution prédéfinie	20
Distribution 4 :de la droite haute et basse du rectangle 3 (l'électrode)	14	Nombre imposé d'élément	/
Distribution 5 : de la droite haute et basse du rectangle 4	120	Distribution prédéfinie	50

Tableau IV 2 : Détails du maillage quadrangle structuré.

3.4.2 - Taille du maillage

Un maillage très fin est appliqué au voisinage de la plaque plane pour capter la couche limite hydrodynamique δ_h en plus raffiné près de l'électrode afin de cerner la minuscule couche de diffusion δ_d , cette opération est effectuée à l'aide d'une distribution prédéfinie, d'un rapport d'aspect et d'un nombre éléments explicites dans le tableau (IV 2).

La Figure (IV 7) montre le maillage effectué sur tous les domaines et la figure (IV 8) montre le maillage effectué au voisinage d'électrode.

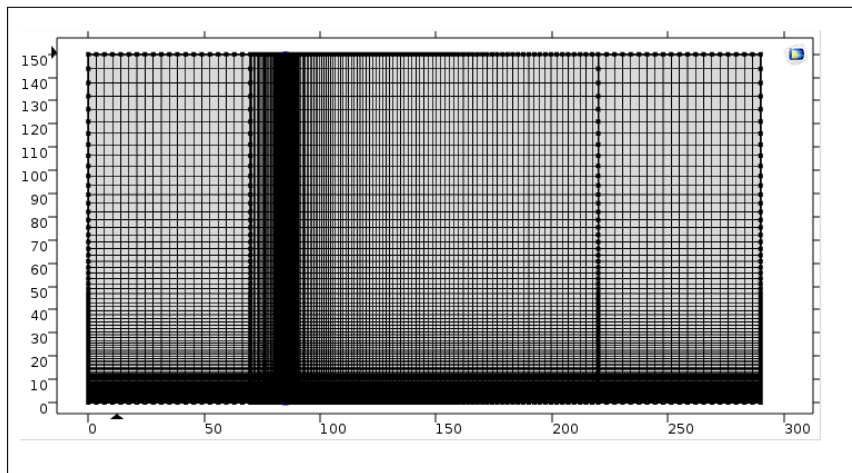


Figure IV 7 : Maillage complet de la géométrie.

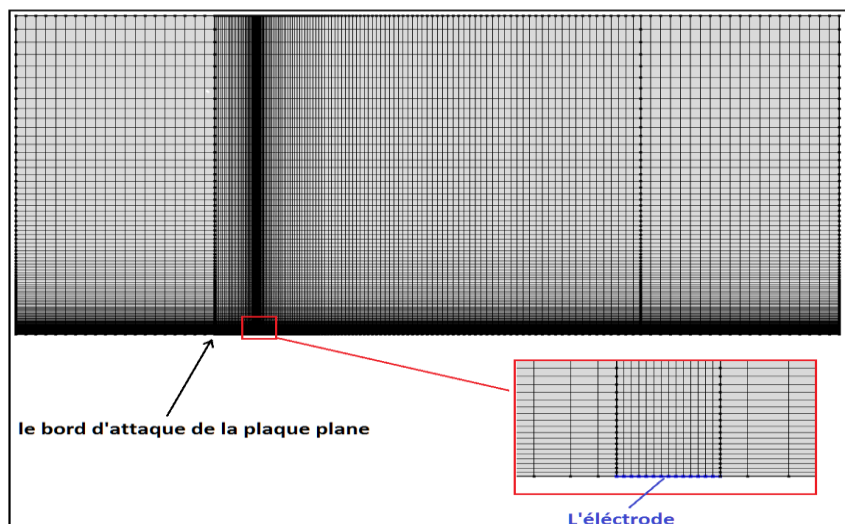


Figure IV 8. Maillage au niveau de l'électrode.

3.5 - Résultats de la simulation

3.5.1 - Convergence de la solution

La figure (IV 9) montre l'historique de la convergence des résidus. Il est bien évident que la solution a convergé pour ce cas après 16 itérations atteignant ainsi une erreur de 10^{-3} .

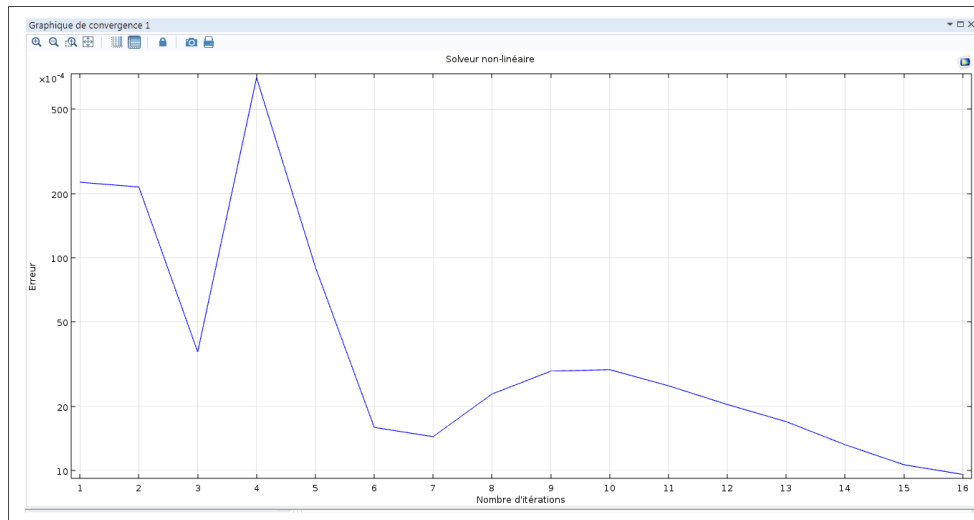


Figure IV 9 : Graphique de la convergence de la solution.

Dans le cas où la solution ne converge pas, on peut effectuer une restructuration du maillage précédent en appliquant un raffinement, ce qui peut engendrer la convergence de la solution. Cette solution améliore la stabilité des calculs au détriment d'un temps de calcul de la machine important. Dans ce cas, il faut veiller à augmenter le nombre total d'itérations.

3.5.2 – Visualisation des couches limites

L'ensemble des simulations sont effectuées par le moyen du code COMSOL MultiphysicsTM. Le post-traitement des résultats est réalisé par le biais des logiciels ExcelTM et MatlabTM.

a- Couche limite hydrodynamique

Le développement de l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique $\delta(x)$ en fonction de (x) le long de la plaque à compter de son bord d'attaque est illustré sur la figure (IV 10).

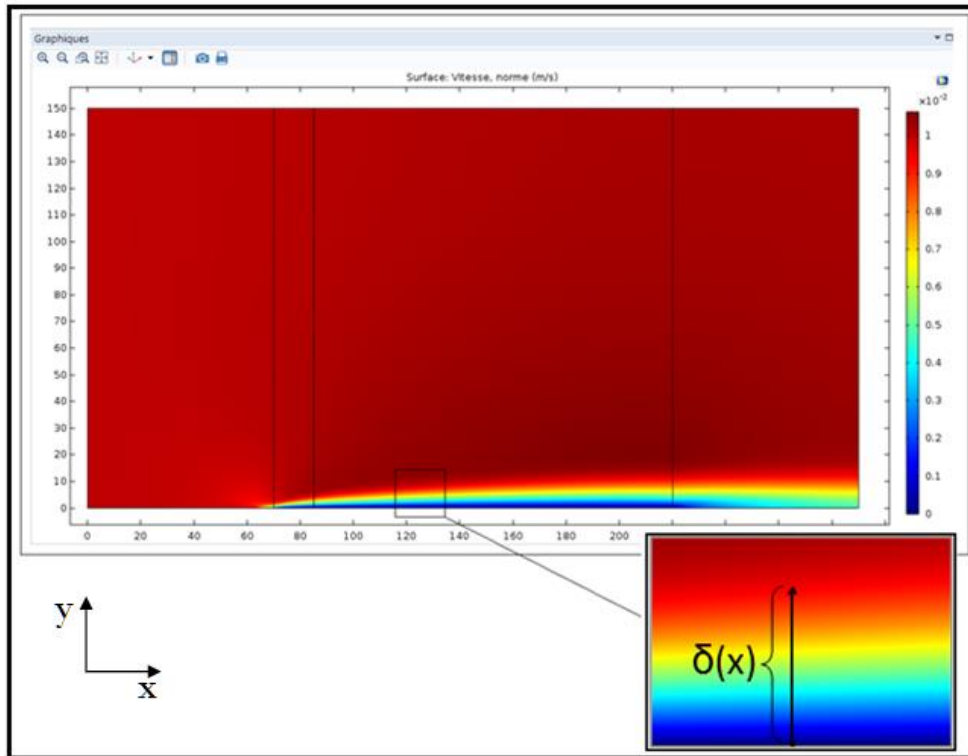


Figure IV 10 : Couche limite hydrodynamique.

b- Couche limite de diffusion

C'est une couche limite de faible épaisseur δ_d comparée à la couche limite hydrodynamique, elle est visualisée sur l'arête entre $x=85$ à $x=85.5$ au niveau de l'électrode d'épaisseur égale à 0.5 mm tel que le montre la figure IV 11.

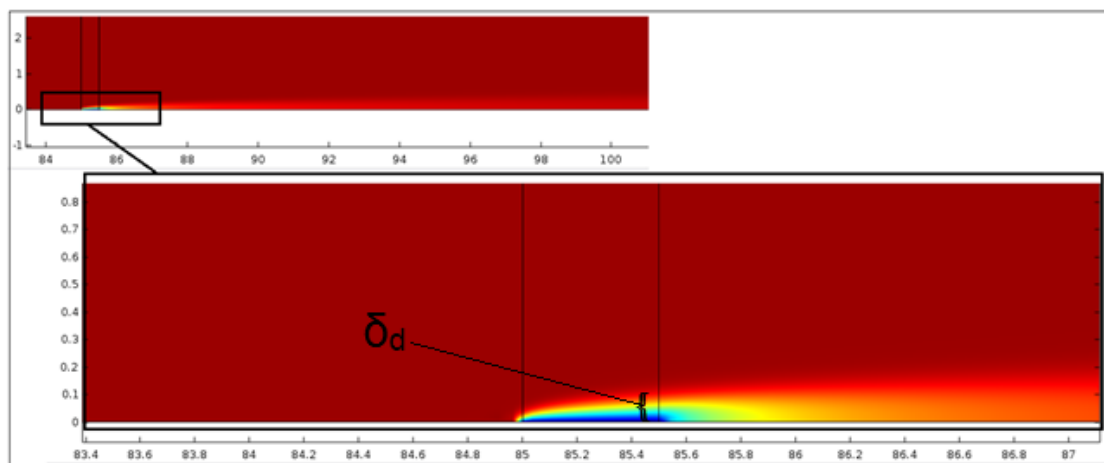


Figure IV 11 : Couche limite de diffusion.

Les images illustrées sur la figure IV.12 montrent une comparaison d'ordre de grandeur des deux couches limites de diffusion et hydrodynamique, exprimées respectivement, à travers la cartographie du champ de concentration et du champ de vitesse.

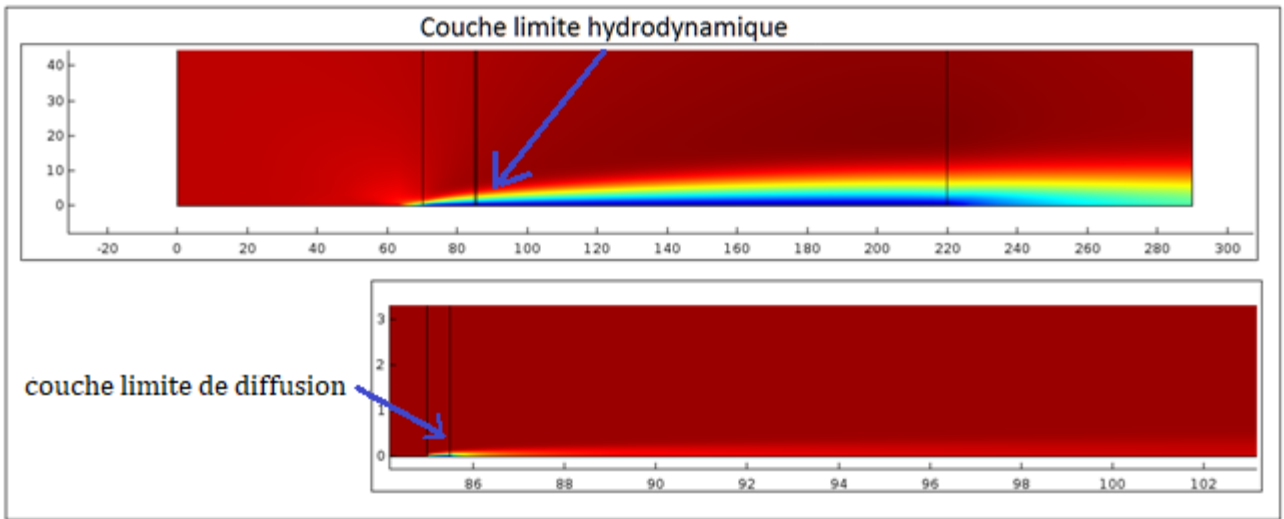


Figure IV 12 : Comparaison entre les deux couches limites.

c- Profils de vitesse et de concentration

Les figures ci-dessous (IV 13 et IV 14) montrent l'évolution du profil de vitesse et de concentration relevés sur l'électrode. Comme on peut constater sur la figure (IV 13), l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique correspond à $0.99 U_e$. De même pour l'épaisseur de diffusion estimée à $0.99 C_e$.

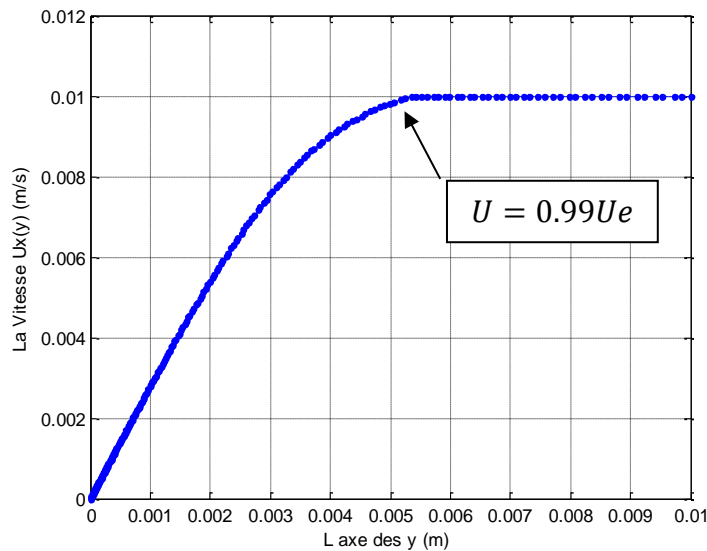


Figure IV 13 : Profil de vitesse à $U_e=0.01(m/s)$ et $x=85.2mm$.

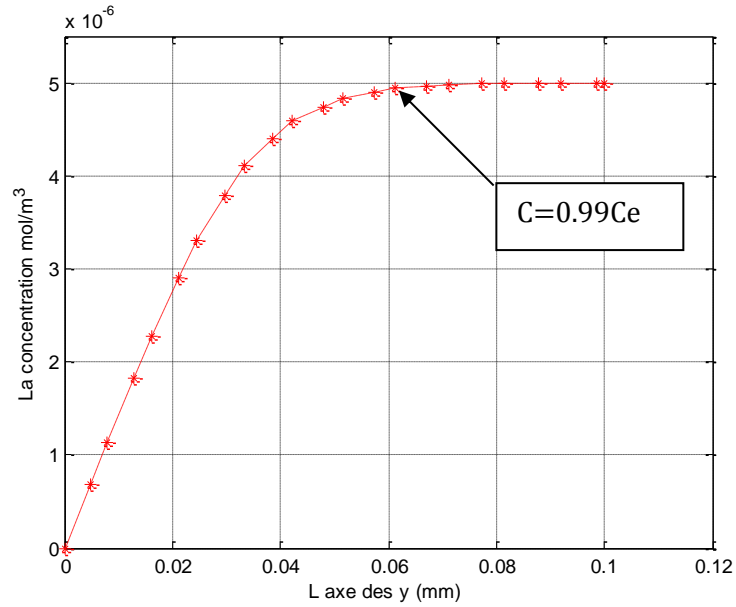


Figure IV 14 : Profil de concentration $x=85.2$, $Ue=0.01m/s$.

d –Superposition du profil de vitesse issu de l'étude CFD avec la solution de Blasius

Les figures (IV 15 et IV 16) montrent la superposition des profils de vitesse donnés par COMSOL Multiphysics™ avec le profil de Blasius résolu avec la méthode de Runge-Kutta donné par le tableau (I.1).

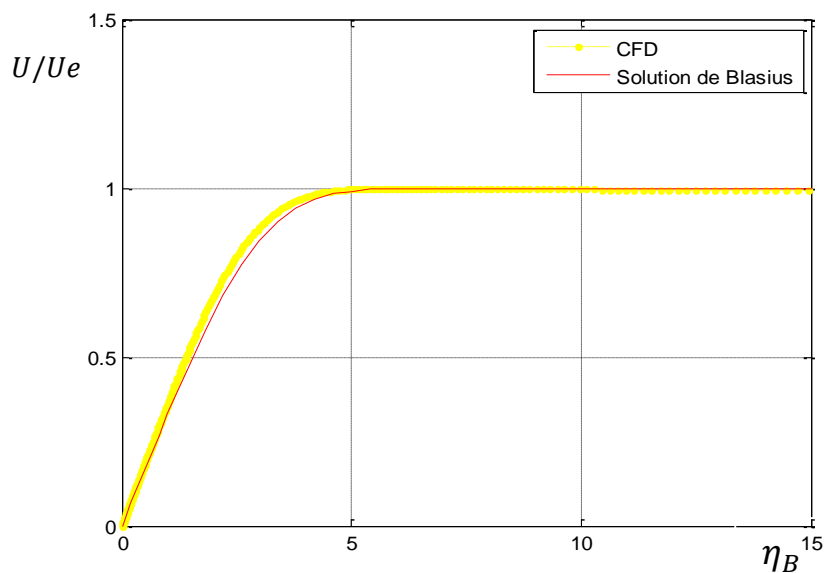


Figure IV 15 : Superposition du profil de vitesse à $x=100$ mm et $Ue=0.01$ m/s.

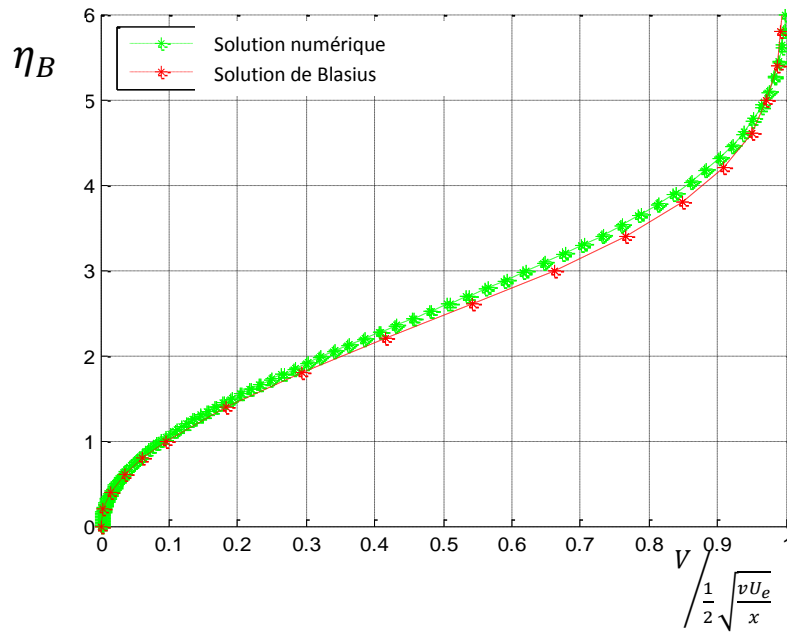


Figure IV 16 : Superposition de profil de la deuxième composante du champ de vitesse de Blasius et de la simulation numérique.

e - Evolution de la contrainte pariétale

La figure (IV. 17) illustre l'évolution de la contrainte pariétale le long de la plaque. Elle sert à comparer la solution CFD avec celle donnée par Blasius.

$$\tau_p = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{y=0} = \mu U_e \left(\frac{U_e}{\nu x} \right)^{\frac{1}{2}} f''(\eta = 0), \quad \text{à } y = 0 : f''(\eta = 0) = 0.332$$

$$\tau_p = 0.332 \mu U_e \left(\frac{U_e}{\nu x} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{IV.2}$$

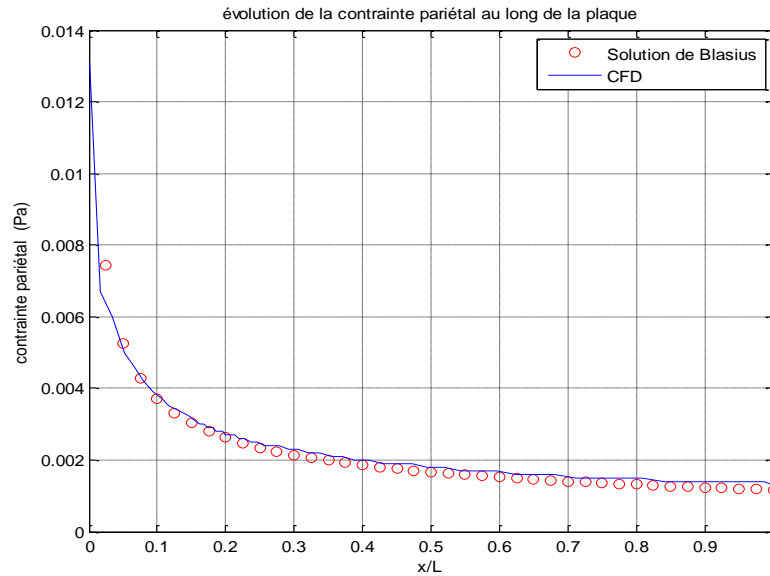


Figure IV 17 : Evolution de la contrainte pariétale le long de la plaque plane.

3.5.3- Etude du courant de diffusion

Dans cette partie d'étude, nous comparons entre deux relations. La première est la relation liant le flux diffusion de matière au courant de diffusion donnée par l'expression (III.6) et la seconde est la relation de Lévêque liant le taux de cisaillement au courant de diffusion.

Nous utilisons deux électrodes de géométries différentes (rectangulaire et circulaire) et de tailles aussi différentes ($L_1 = l_1 = 1mm$ et $L_2 = l_2 = 0.2mm$).

Avec :

L : longueur de l'électrode, l : largeur de l'électrode.

Quant aux microélectrodes circulaires, $d=1mm$ et $d=0.2mm$.

3.5.3.1 - Microélectrode rectangulaire

La figure IV 18 illustre le positionnement de l'électrode rectangulaire sur la plaque plane.

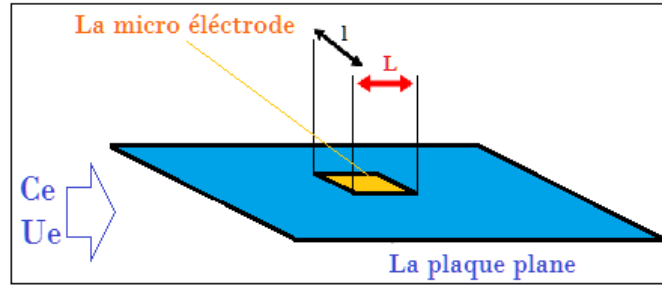


Figure IV 18 : Positionnement de la microélectrode rectangulaire.

La densité du flux de diffusion moyen affluant sur la microélectrode est évaluée par COMSOL Multiphysics™ pour différentes vitesses d'écoulement U_e . Le courant moyen I_m peut être déduit facilement par l'équation de Faraday donnée par l'expression III.6 :

$$I_m = n F S J$$

Dans le cas d'une microélectrode rectangulaire, le courant de diffusion moyen peut être obtenu en utilisant la relation de Lévêque d'expression III.7 :

$$I_m = 0.8075 n F D^{\frac{2}{3}} C_e \gamma^{\frac{1}{3}} L^{\frac{2}{3}}$$

a- **Electrode carrée :** $L_1 = l_1 = 1\text{mm}$, placée à $x=85\text{mm}$ et à $x=100\text{mm}$

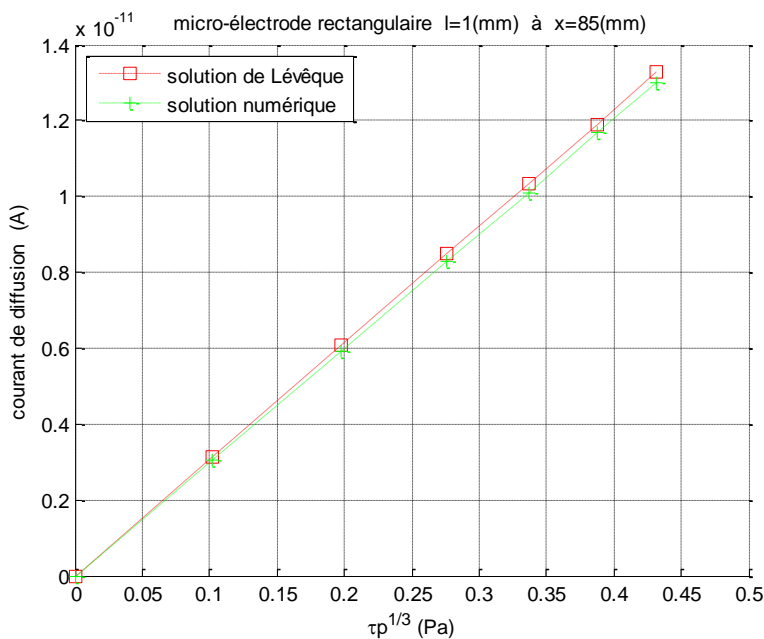


Figure IV 19 : Evolution de $I_m = f(\tau_p^{\frac{1}{3}})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x = 85\text{mm}$.

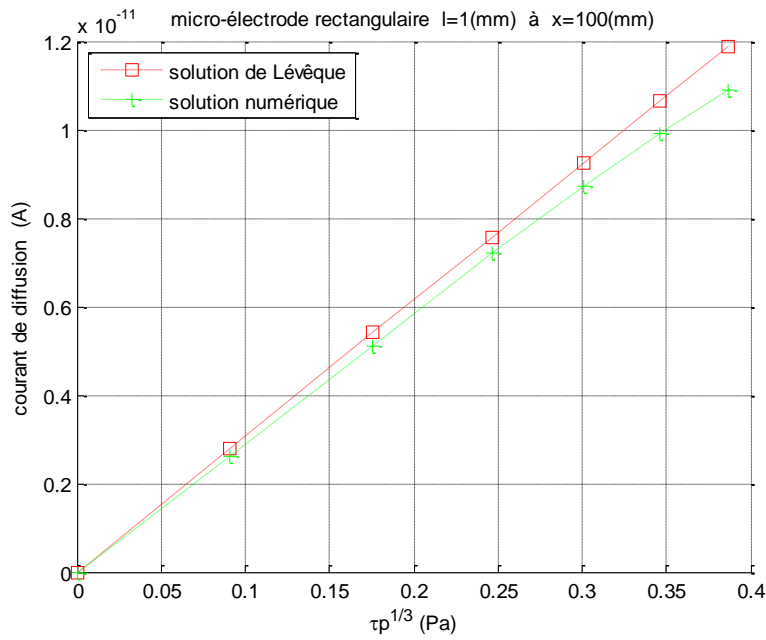


Figure IV 20 : Evolution de $I_m = f(\tau^{\frac{1}{3}})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x = 100\text{mm}$.

b – Electrode carrée : $L_1 = l_1 = 0.2\text{mm}$, placée à $x=85\text{mm}$ et à $x = 100\text{mm}$

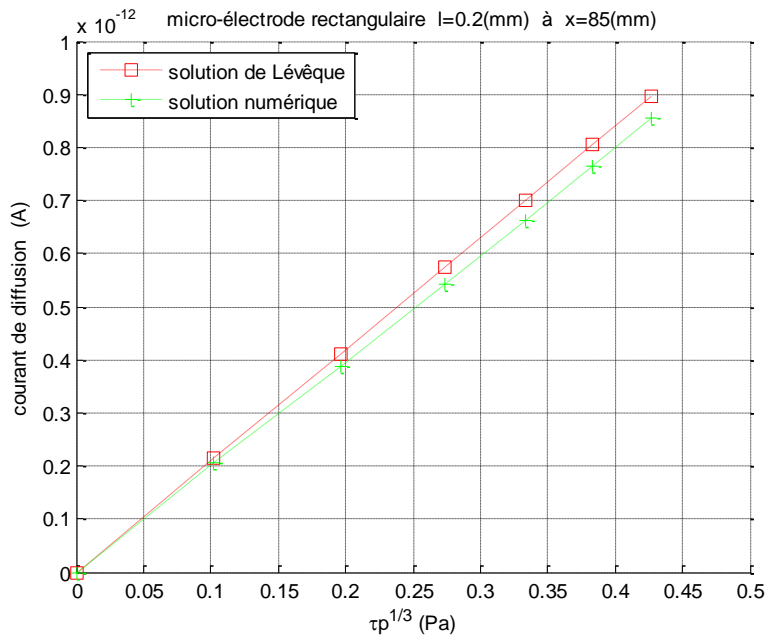


Figure IV 21 : Evolution $I_m = f(\tau^{\frac{1}{3}})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x = 85\text{mm}$.

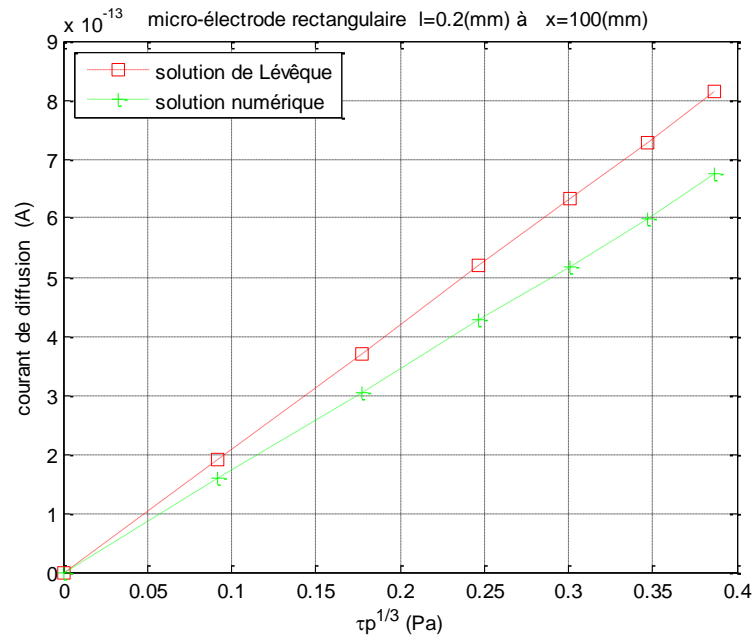


Figure IV 22 : Evolution $I_m = f(\tau^{1/3})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $x=100\text{mm}$.

Les deux figures IV 23 et IV 24 montrent la superposition des courbes de $I_m = f(\tau^{1/3})$ pour différentes dimensions et positions de la microélectrode.

On voit clairement sur ces figures, que les évolutions du courant moyen de diffusion des électrodes qui avoisinent le millimètre montrer un écart plus prononcé comparativement aux électrodes micrométriques. Il est donc nécessaire de préconiser l'usage des microélectrodes de tailles réduites pour des applications pratiques.

1- Premier cas à $x=85\text{mm}$

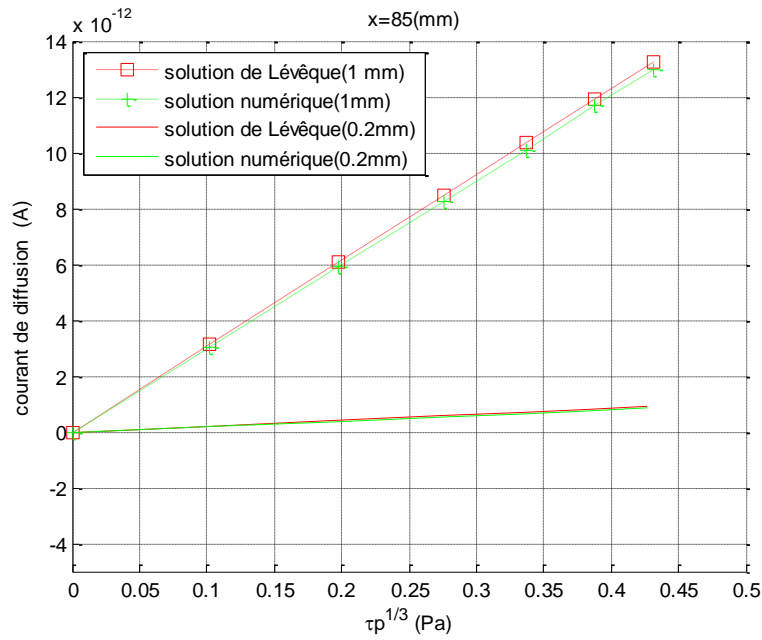


Figure IV 23 : Superposition des courbes $I_m = f\left(\tau_p^{\frac{1}{3}}\right)$ pour les deux dimensions de la microélectrode, $x=85\text{mm}$.

2- Deuxième cas à $x=100\text{mm}$

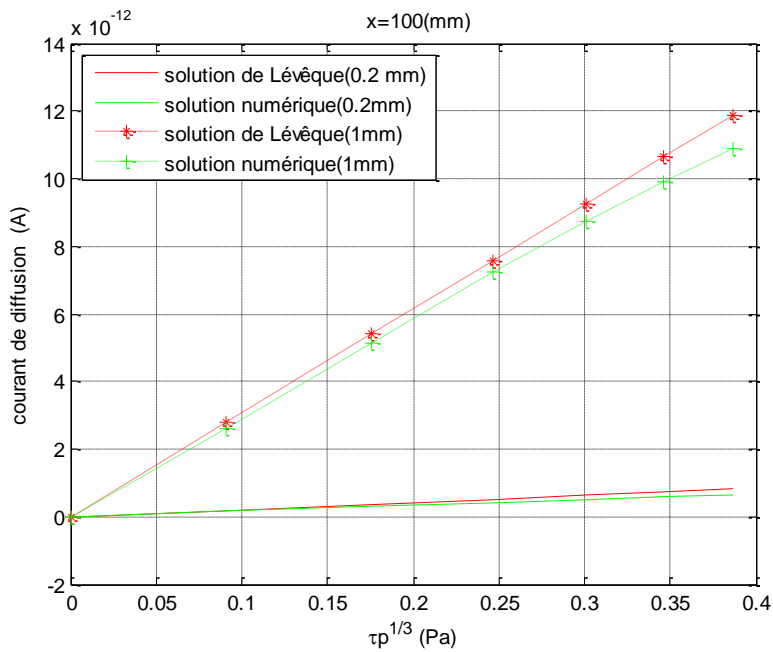


Figure IV 24 : Superposition des courbes $I_m = f\left(\tau_p^{\frac{1}{3}}\right)$ pour les deux dimensions de la microélectrode, $x=100\text{mm}$.

3.5.3.2- Microélectrode circulaire

La figure IV 25 montre une électrode circulaire placée sur une plaque plane.

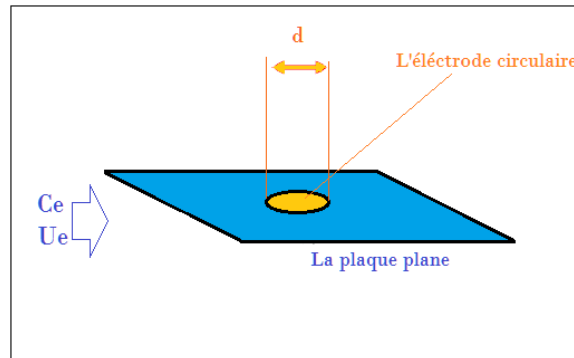


Figure IV 25 : Positionnement de la microélectrode circulaire sur la plaque plane.

Pour une telle microélectrode, l'expression du courant moyen peut s'écrire comme suit :

$$I_m = 0.678nFD^{\frac{2}{3}}Ce\gamma^{\frac{1}{3}}d^{\frac{5}{3}}$$

Les simulations effectuées dans cette étude sont bidimensionnelles. Pour appréhender le phénomène de transfert de masse dans le cas d'une microélectrode circulaire, il est nécessaire de discrétiser la surface circulaire pour évaluer le courant de diffusion qui afflue sur l'électrode. L'électrode circulaire est discrétisée donc en petits rectangles d'un pas Δx (Figure IV 26). Chaque rectangle délivre un courant élémentaire ; l'utilisation de la relation de Lévêque explicitée par l'expression III.8 est possible dans ce cas. La valeur du courant de diffusion moyen sur toute l'électrode circulaire est donnée par l'addition des courants délivrés par les rectangles élémentaires.

a- Discrétisation

La figure ci-après met en évidence la discrétisation de la surface de l'électrode circulaire.

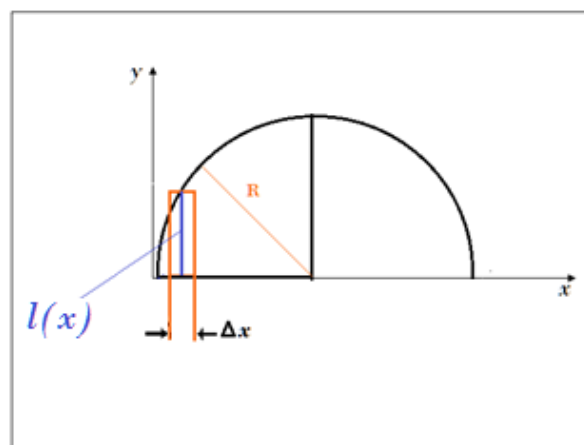


Figure IV 26 : Discrétisation de la surface de la microélectrode circulaire.

La microélectrode de diamètre d est discrétisée en 20 petits segments de largeur Δx (Tableau IV 3) :

$$\text{Avec : } \Delta x = \frac{d}{20}$$

$$l(x) = \sqrt{2Rx - x^2} \quad ; \quad 0 \leq x \leq d$$

Cette expression nous permet d'avoir la longueur de chaque cellule rectangulaire.

Pour $d=1\text{mm}$, $\Delta x = \frac{1}{20} = 0.05\text{mm}$,

Pour $d=0.2\text{mm}$, $\Delta x = \frac{0.2}{20} = 0.01\text{mm}$.

$$S_i = l(x) \times \Delta x$$

x_i	$l(x) (m)$	$S_i (m^2)$	$x (m)$	$l(x) (m)$	$S_i (m^2)$
0,000025	0,00015612	1,25E-09	0,000005	3,1225E-05	3,1225E-10
0,000075	0,00026339	3,75E-09	0,000015	5,2678E-05	5,2678E-10
0,000125	0,00033072	6,25E-09	0,000025	6,6144E-05	6,6144E-10
0,000175	0,00037997	8,75E-09	0,000035	7,5993E-05	7,5993E-10
0,000225	0,00041758	1,125E-08	0,000045	8,3516E-05	8,3516E-10
0,000275	0,00044651	1,375E-08	0,000055	8,9303E-05	8,9303E-10
0,000325	0,00046837	1,625E-08	0,000065	9,3675E-05	9,3675E-10
0,000375	0,00048412	1,875E-08	0,000075	9,6825E-05	9,6825E-10
0,000425	0,00049434	2,125E-08	0,000085	9,8869E-05	9,8869E-10
0,000475	0,00049937	2,375E-08	0,000095	9,9875E-05	9,9875E-10
0,000525	0,00049937	2,625E-08	0,000105	9,9875E-05	9,9875E-10
0,000575	0,00049434	2,875E-08	0,000115	9,8869E-05	9,8869E-10
0,000625	0,00048412	3,125E-08	0,000125	9,6825E-05	9,6825E-10
0,000675	0,00046837	3,375E-08	0,000135	9,3675E-05	9,3675E-10
0,000725	0,00044651	3,625E-08	0,000145	8,9303E-05	8,9303E-10
0,000775	0,00041758	3,875E-08	0,000155	8,3516E-05	8,3516E-10
0,000825	0,00037997	4,125E-08	0,000165	7,5993E-05	7,5993E-10
0,000875	0,00033072	4,375E-08	0,000175	6,6144E-05	6,6144E-10
0,000925	0,00026339	4,625E-08	0,000185	5,2678E-05	5,2678E-10
0,000975	0,00015612	4,875E-08	0,000195	3,1225E-05	3,1225E-10

D=1mm D=0.2mm

Tableau IV 3 : Valeurs de $l(x)$ après discrétisation des microélectrodes.

b- Electrode circulaire : d=1mm à x=85mm

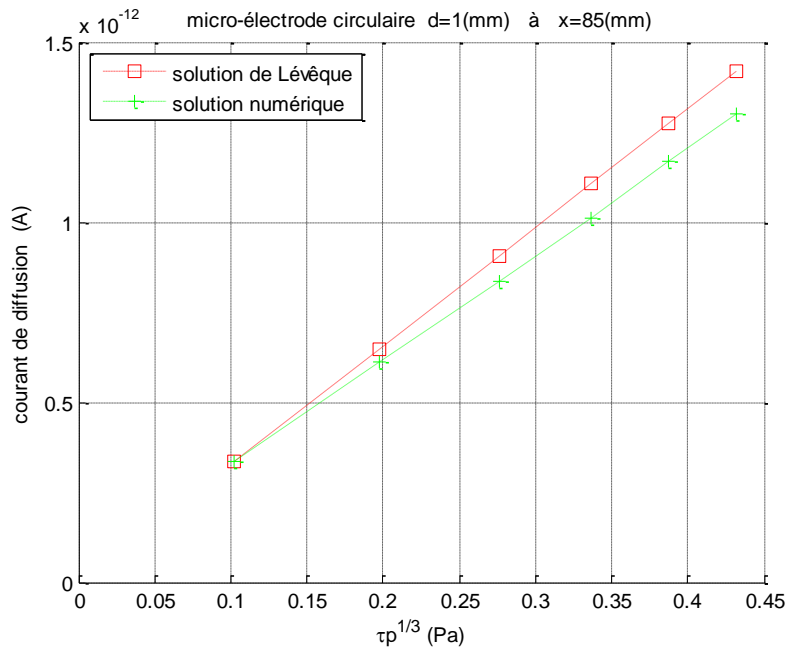


Figure IV 27 : Evolution de $I_m = f(\tau_p^{1/3})$ de la solution numérique avec la solution analytique.

c- Electrode circulaire : d=0.2mm à x=85mm

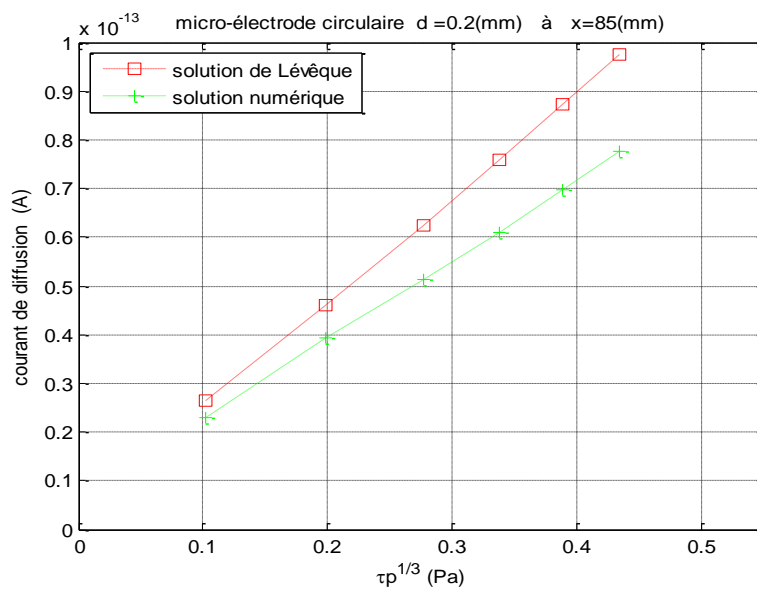


Figure IV 28 : Evolution de $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique pour $d=0.2mm$ à $x=85mm$.

La superposition des courbes des deux figures IV 27 et IV 28 donnent :

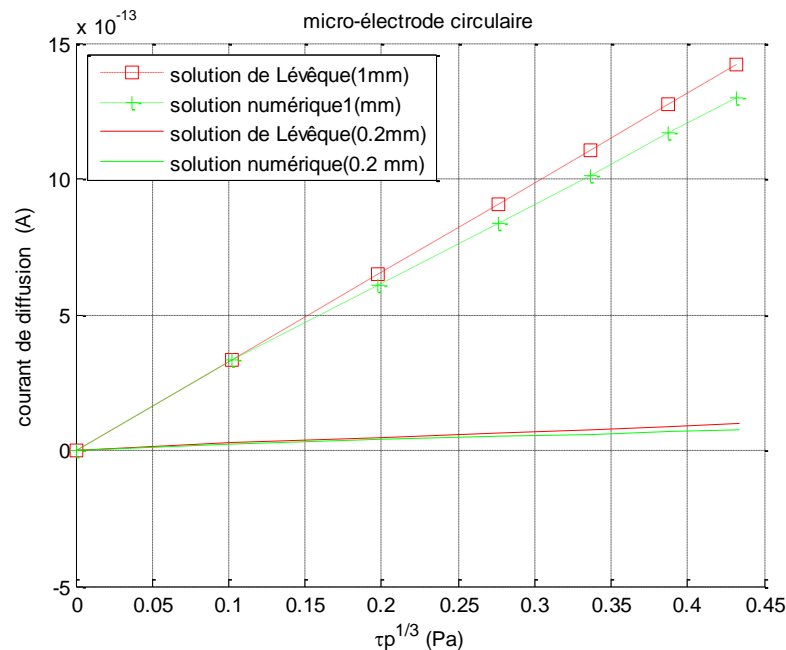


Figure IV 29 : Superposition des courbes $I_m=f(\tau_p^{1/3})$ pour les deux dimensions de la microélectrode.

4- Écoulement turbulent autour d'une plaque plane

4.1- Description et géométrie

Cette deuxième campagne de simulations a trait à la résolution numérique du problème couplé d'hydrodynamique et de diffusion convective en régime turbulent. La configuration géométrique retenue dans ce cas est la même que celle de l'écoulement laminaire.

4.2-Choix du modèle de turbulence

Sur COMSOL multiphysics™, il existe une multitude de choix pour les modèles de turbulence tel que : K- ϵ , K- ω classique, Spalart-Allmaras, L-VEL et K- ω SST .

Le modèle de turbulence K- ω SST (The Shear Stress Transport) est retenu pour simuler des écoulements incompressibles à des nombres de Reynolds élevés.

Les équations résolues par le modèle K- ω SST sont les équations de Navier-Stokes pour la conservation de la quantité de mouvement et l'équation de continuité pour la conservation de la masse.

Les effets de turbulence sont modélisés à l'aide du modèle à deux équations de transport de contrainte de cisaillement (SST).

La formulation SST bascule également vers un comportement k-ε dans l'écoulement libre, évitant ainsi le problème commun de K selon lequel le modèle est trop sensible aux propriétés de turbulence de l'écoulement libre à l'entrée. Les auteurs qui utilisent le modèle SST, le méritent souvent pour son bon comportement face aux gradients de pression défavorables et au flux de séparation. Le modèle SST produit des niveaux de turbulence un peu trop élevés dans les régions à fortes contraintes normales, telles que les régions de stagnation et les régions à fortes accélérations. Cette tendance est toutefois beaucoup moins prononcée qu'avec un modèle k-ε normal.

Le modèle SST est un modèle dit à faible nombre de Reynolds, ce qui signifie qu'il résout le flux jusqu'à la paroi. Le modèle SST dépend de la distance à la paroi la plus proche. L'interface physique comprend donc une équation de distance à la paroi.

4.3- Conditions aux limites

Les conditions aux limites appliquées dans cette simulation sont bien les mêmes que celles appliquées lors de la simulation en régime laminaire, mais avec une vitesse de l'écoulement U_e qui varie de $U_e=3.68$ m/s jusqu'à $U_e=5.35$ m/s. Ces vitesses correspondent à un régime d'écoulement turbulent avec un nombre de Reynolds supérieur à 10^5 le long de la plaque.

$$R_{eL} = \frac{\rho U_e L}{\mu} > 10^5$$

Le modèle tente de prédire la turbulence par deux équations différentielles partielles pour deux variables, k et ω , la première variable étant l'énergie cinétique de turbulence (K), tandis que la seconde (ω) est le taux de dissipation spécifique.

4.3.1- Energie cinétique de turbulence (K)

C'est l'énergie moyenne par unité de masse associée aux tourbillons dans un écoulement turbulent.

$$K = \frac{3}{2} (u_e I_T)^2 \quad (\text{IV.4})$$

Avec : I_T : Intensité de la turbulence $I_T=2\%$.

Et U_e la vitesse d'entrée en (m/s).

4.3.2- Taux de dissipation spécifique (ω)

$$\omega = \frac{\sqrt{K}}{\beta_0^{*4} L_T} \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

$$\beta_0^* = 9/100,$$

$$L_T = 0.07 L,$$

$$L = 0.15 \text{ (m)}.$$

β_0^* et L_T : Sont des paramètres donnés par le code de simulation COMSOL multiphysics™.

Les valeurs de K et ω sont calculées pour chaque vitesse U_e tel que le montre le tableau IV 4 :

U_e (m/s)	Nombre de Reynolds	K (m ² /s ²)	ω (1/s)
3,68	550000	0,0081	15,69
4,02	600000	0,0096	17,12
4,35	650000	0,0113	18,54
4,67	700000	0,0131	19,97
5,02	750000	0,0151	21,40
5,35	800000	0,0172	22,82

Tableau IV 4 : Valeurs de K et ω en fonction de la vitesse d'entrée U_e .

4.4- Maillage

Le maillage réalisé dans cette simulation doit être absolument plus raffiné que la simulation en régime laminaire, afin de permettre la visualisation des couches limites et l'évaluation des différentes grandeurs au voisinage de la paroi. Pour ce cas turbulent, nous appliquons à l'aide d'un panel disponible dans COMSOL Multiphysics™, un maillage de type couche limite le long de la plaque plane. Cette option permet de mieux gérer la répartition du maillage et aussi de contrôler la dimension de la taille de la première cellule en proche paroi.

Le maillage de couche limite est appliqué par le contrôle des propriétés suivantes :

- Le nombre d'éléments dans la couche limite est fixé à 20 éléments.
- Le taux de croissance de la taille des éléments est réglé à une valeur de 1.2.

La taille du premier élément de la couche limite est calculée par la relation de la distance à la paroi (y^+) tel que :

$$\text{Pour : } y^+ < 1 \qquad y^+ = \frac{y u_p}{\nu} \qquad (IV.6)$$

$$u_p = \sqrt{\frac{\tau_p}{\rho}} \quad ; \quad \tau_p = \frac{c_f \rho U_e^2}{2} \quad ; \quad c_f = 2(0.029 Re_L^{-0.2})$$

Avec :

y : Taille de la moitié de la taille de la première cellule en [m].

u_p : Vitesse de frottement en [m/s].

U_e : Vitesse d'entrée du fluide[m/s].

ν : Viscosité cinématique en [m²/s].

τ_p : Contrainte pariétale en [Pa].

c_f : Coefficient de frottement.

L : Longueur de la plaque plane en [m].

Pour $y^+ = 1$ (Condition fixée par le modèle K- ω SST)

$$y = \frac{y^+ \nu}{u_p} \qquad (IV.7)$$

Avec : $L = 0.15$ m, $\nu = 1,00481 \cdot 10^{-6}$ (m²/s).

Les valeurs de la taille de la première cellule donnée par l'expression (IV.6) pour chaque vitesse sont explicitées dans le tableau IV 5 :

Re	Ue (m/s)	Up(m/s)	C f	y/2(m)	τ_p (Pa)	y (m)	Taille de la première cellule
550000	3,68	0,1673	0,0041	6,0057E-06	27,94	1,2011E-05	0,01201146
600000	4,02	0,1809	0,0040	5,5534E-06	32,67	1,1107E-05	0,01110673
650000	4,35	0,1944	0,0039	5,1674E-06	37,74	1,0335E-05	0,01033476
700000	4,67	0,2078	0,0039	4,834E-06	43,12	9,6679E-06	0,00966794
750000	5,02	0,2211	0,0038	4,5429E-06	48,83	9,0859E-06	0,00908588
800000	5,35	0,2344	0,0038	4,2866E-06	54,84	8,5732E-06	0,00857317

Tableau IV 5 : Valeurs de la taille de la première cellule.

La figure IV 30 montre le maillage complet du volume de contrôle avec une visualisation du maillage au voisinage de l'électrode.

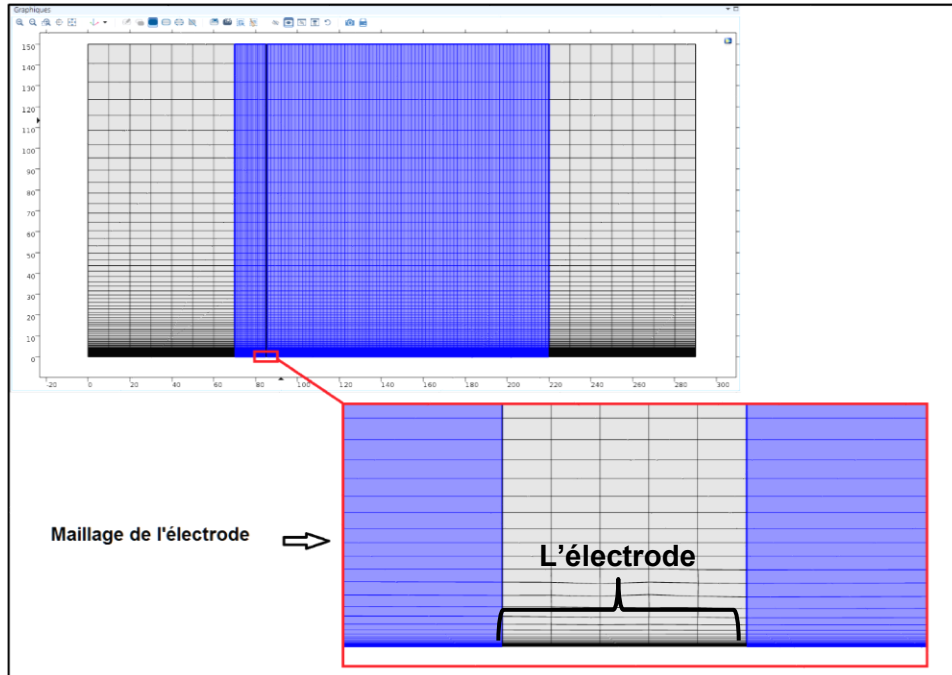


Figure IV 30 : Maillage complet du volume de contrôle.

4.5- Résultats et discussion

4.5.1- Convergence de la solution

La figure IV 31 met en évidence l'historique de la convergence des résidus. On voit clairement sur cette courbe que de la solution a convergé pour ce cas après 146 itérations atteignant ainsi une erreur de 10^{-3} .

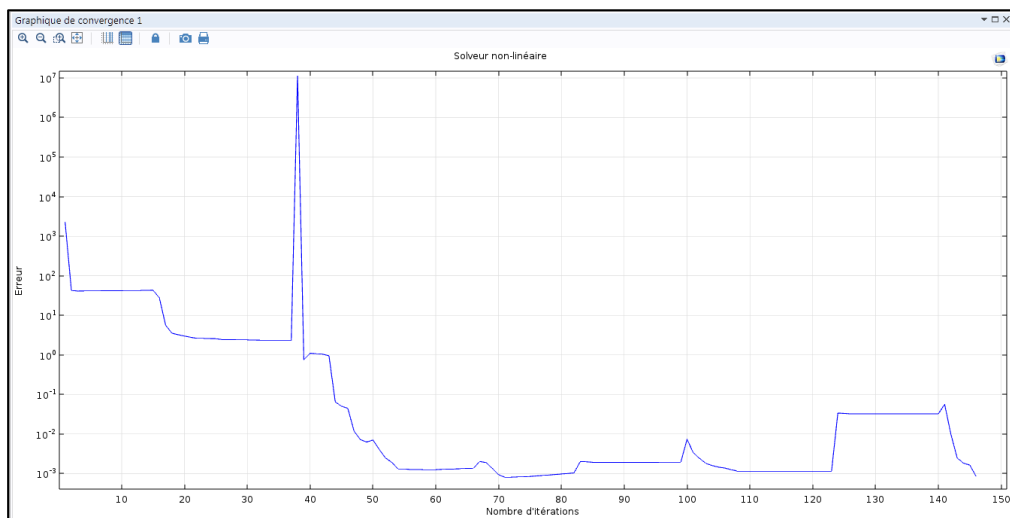


Figure IV 31 : Graphique de convergence.

4.5.2- Visualisation des couches limites

a- Couche limite hydrodynamique

Le développement de la couche limite turbulente $\delta(x)$ à compter du bord d'attaque de la plaque plane est illustré sur la figure IV 32. Les vecteurs vitesses sont aussi mis en évidence sur la même figure.

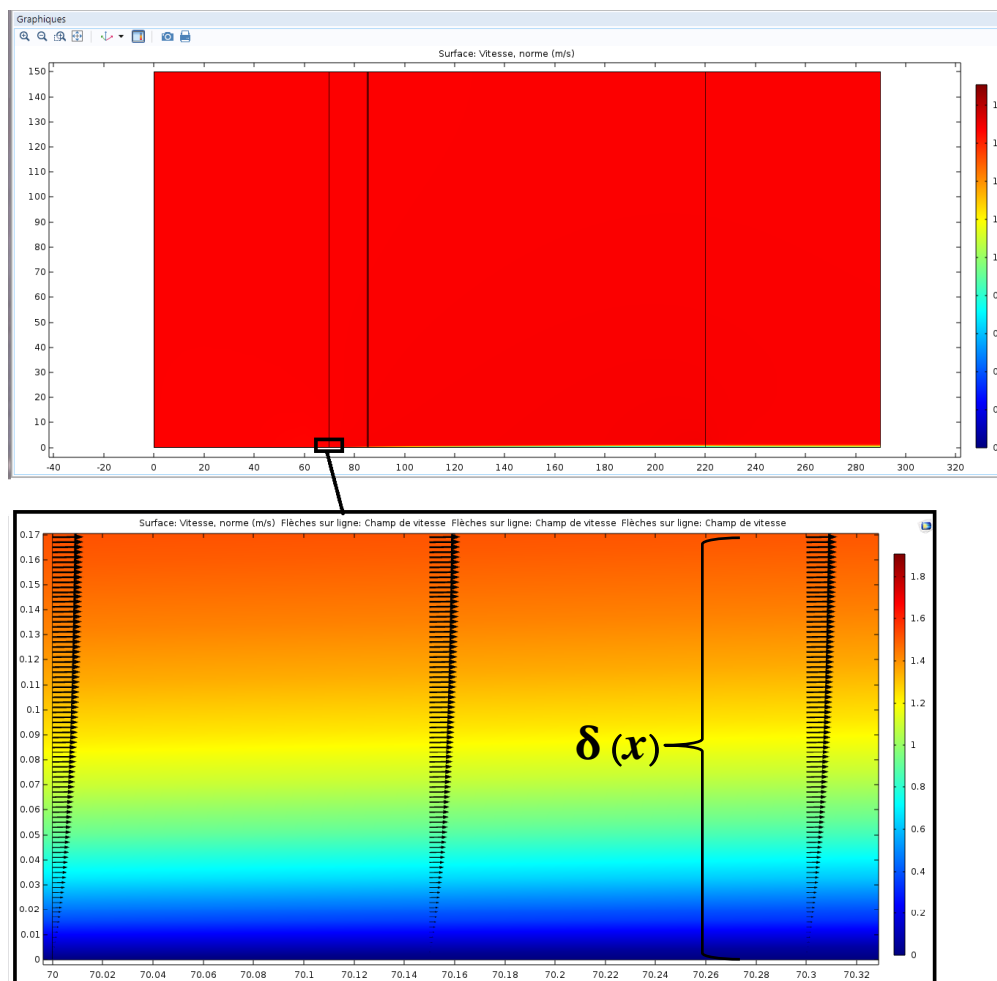


Figure IV 32 : Couche limite turbulente et vecteurs de vitesses formés au voisinage de la plaque plane.

b- Couche limite de diffusion

C'est une couche de très faible épaisseur δ_d comparée à la couche limite turbulente. Elle est visualisée grâce au contour du champ de concentration sur l'arête allant de $x=85$ à $x=85.2$ au niveau

d'une électrode d'épaisseur égale à 0.2mm . Cette couche de diffusion est représentée sur la figure suivante.

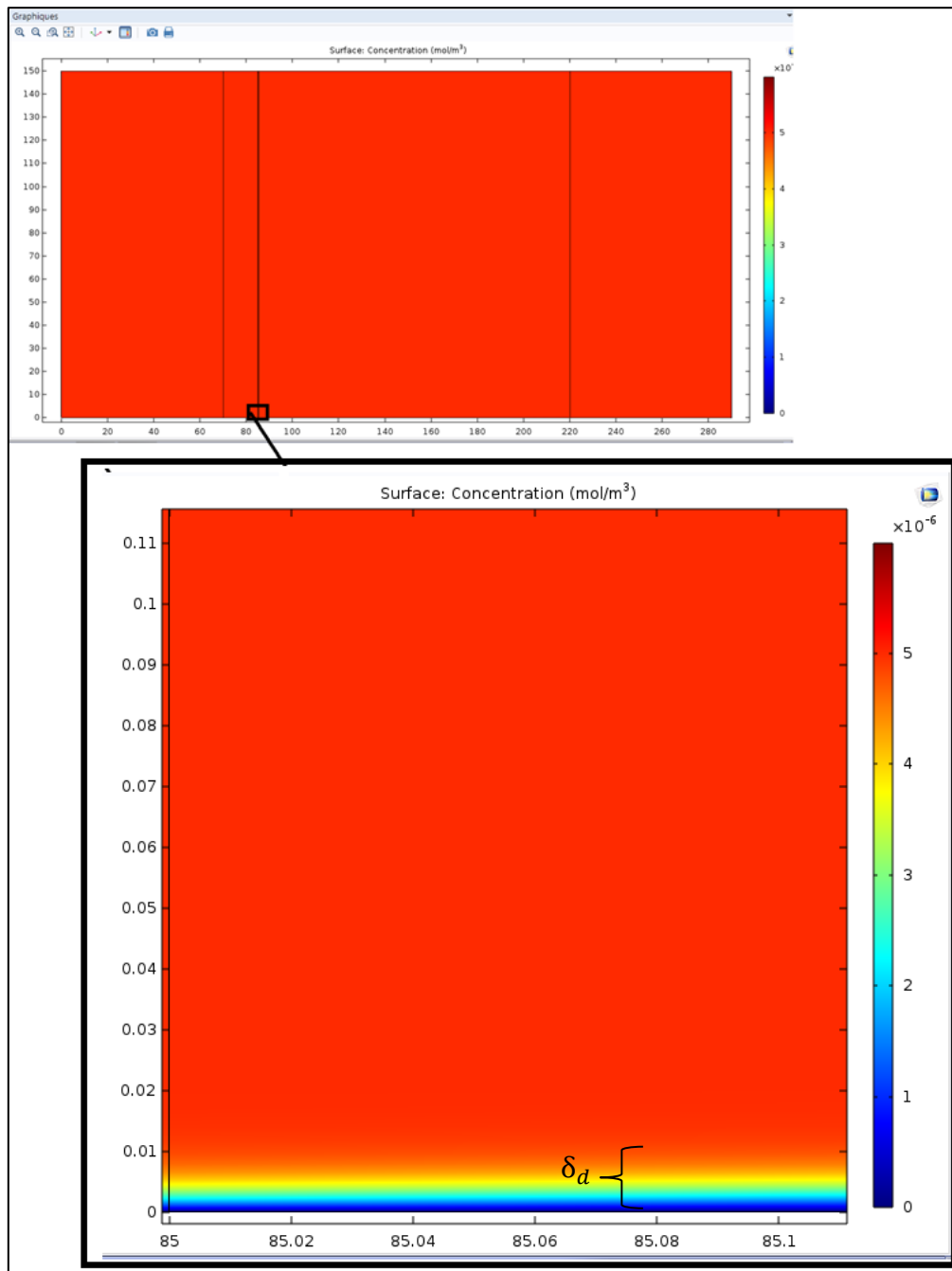


Figure IV 33 : Couche limite de diffusion de l'écoulement turbulent.

4.5.3- Profils de vitesse et de concentration

La figure ci-dessous (IV 34) montre l'évolution du profil de vitesse et de concentration relevés sur l'électrode. L'épaisseur de la couche limite turbulente obtenue pour une vitesse d'écoulement de

4.68 m/s est de l'ordre de 0.5mm. Quant à la couche limite de diffusion, son épaisseur est évaluée à 0.00125mm.

Comme on peut constater sur la figure (IV 13), l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique correspond à $0.99 U_e$. De même pour l'épaisseur de diffusion estimée à $0.99 C_e$.

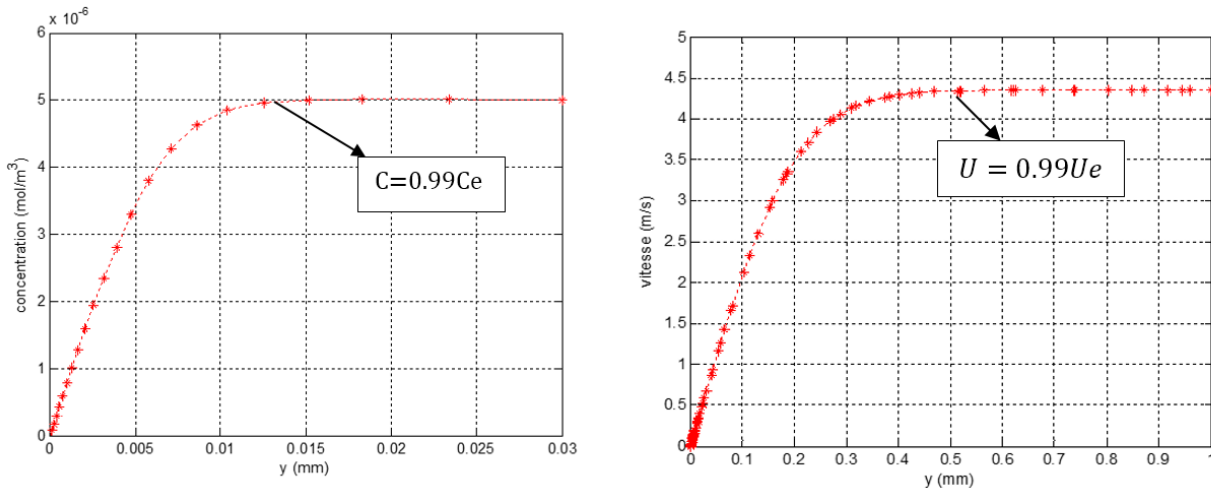


Figure IV 34 : Profil de vitesse et de concentration à $U_e = 4.68$ m/s et $x = 85.1$ mm

4.5.4- Evolution du coefficient de frottement

La figure (IV 35) illustre l'évolution du coefficient de frottement le long de la plaque plane en régime turbulent à compter du bord d'attaque à $x=70$ mm.

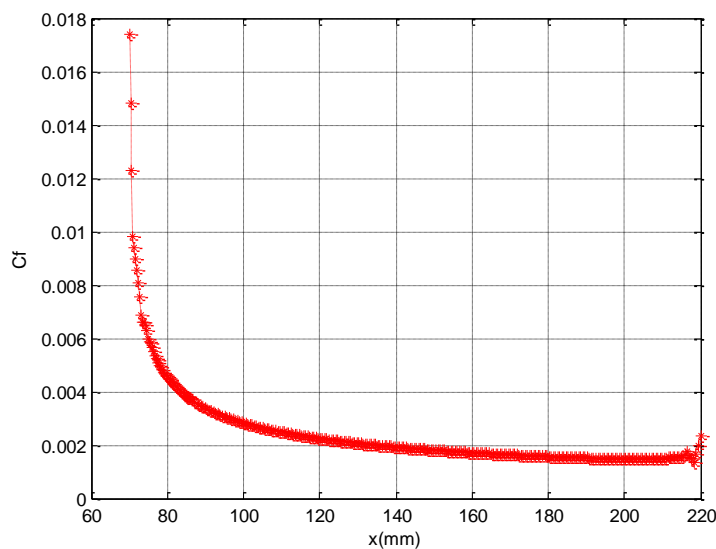


Figure IV 35 : Evolution du coefficient de frottement le long de la plaque plane à $U_e=4.68$ m/s.

4.5.5- Etude du courant de diffusion

L'étude est menée sur les deux microélectrodes définies plus haut ($L_1 = l_1 = 1mm$ et $L_2 = l_2 = 0.2mm$). Les figures suivantes montrent les évolutions du courant moyen de diffusion évalué à la surface de chaque microélectrode rectangulaire placée sur la plaque plane à $x=85mm$.

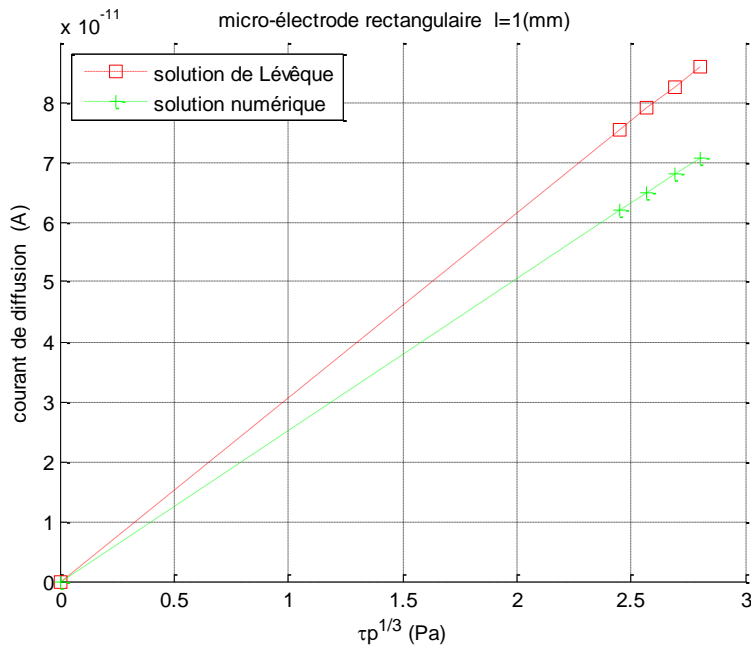


Figure IV 36 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique pour $l=1mm$.

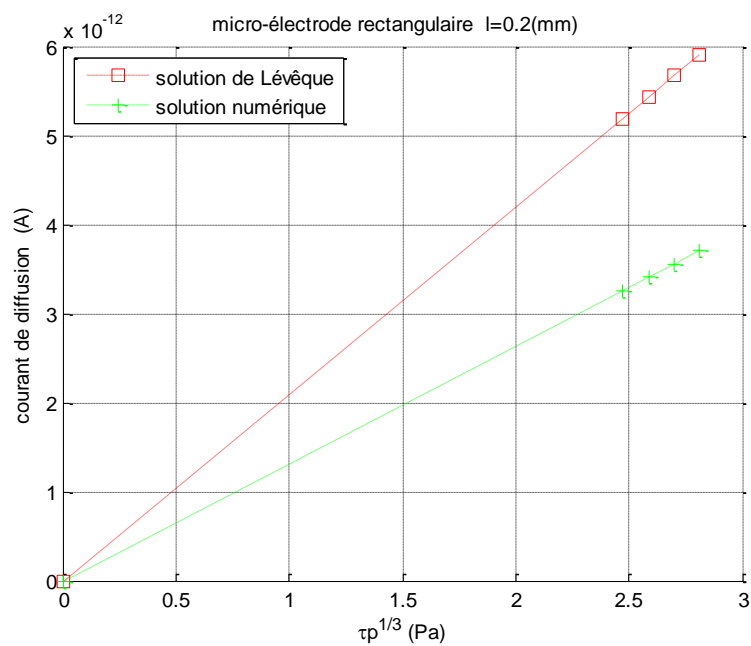


Figure IV 37 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique $l=0.2$.

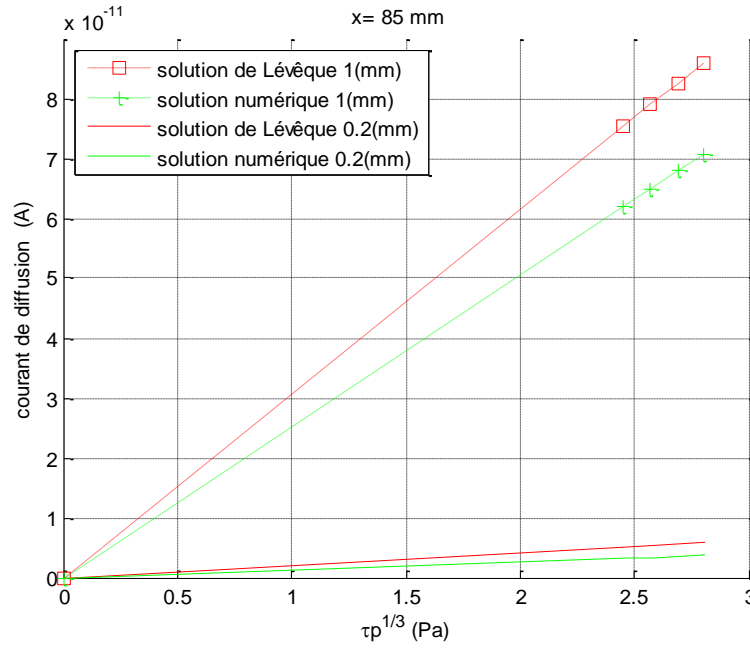


Figure IV 38 : Superposition des courbes $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ pour les deux dimensions de la microélectrode.

5- Écoulement laminaire autour d'un cylindre

5.1- Description et création de la géométrie

L'écoulement stationnaire en régime laminaire d'un fluide incompressible autour d'un cylindre est aussi traité dans ce manuscrit à l'aide du code de calcul COMSOL Multiphysics™.

Un écoulement autour d'un cylindre de diamètre $d_c=20\text{mm}$ est modélisé au milieu d'une boîte de calcul rectangulaire comme illustré sur figure IV 39.

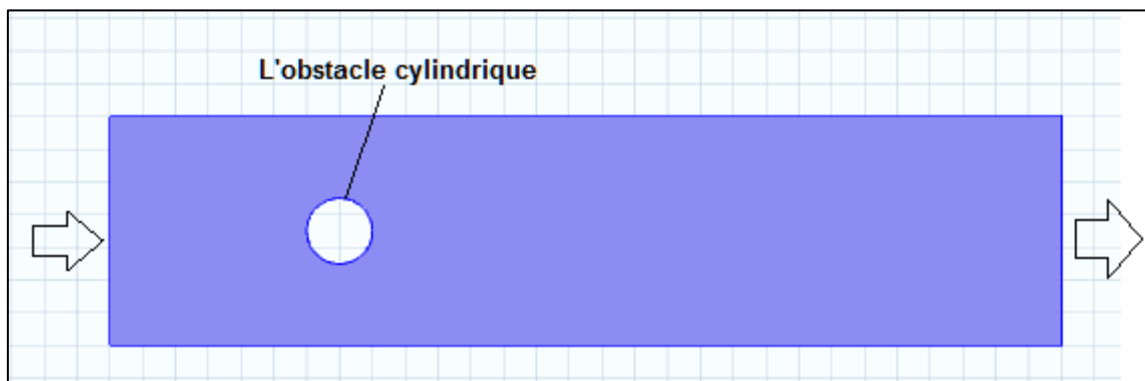


Figure IV 39 : Boîte de calcul modélisant l'écoulement autour du cylindre.

En raison de la parfaite symétrie de l'écoulement autour du cylindre ; nous avons opté à simuler uniquement la moitié du domaine de la boîte de calcul (symétrie par rapport à l'axe (OX)).

5.2- Conditions aux limites

Les conditions aux limites imposées au volume de contrôle sont explicitées sur les deux figures suivantes (IV 40 et IV 41).

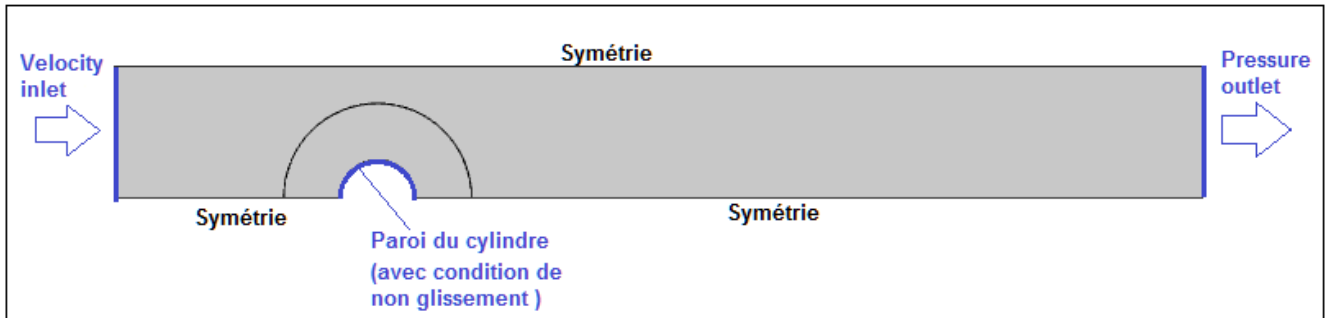


Figure IV 40 : Conditions aux limites de l'écoulement hydrodynamique autour du cylindre.

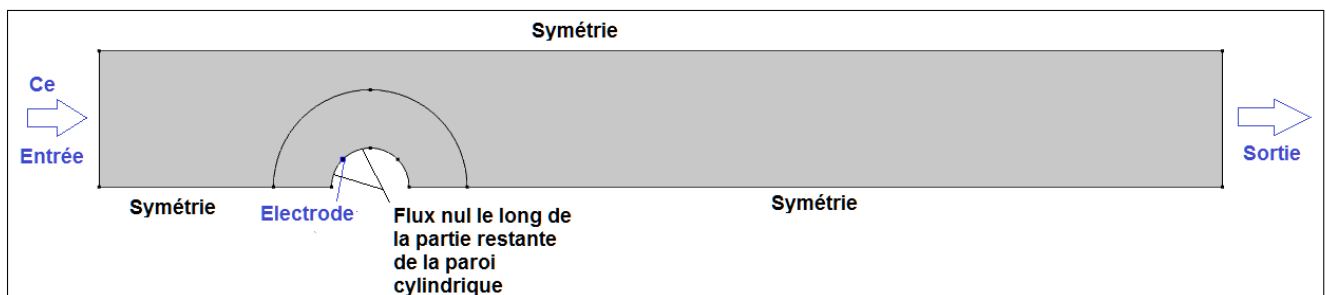


Figure IV 41 : Conditions aux limites de la diffusion convective autour du cylindre.

5.3 - Maillage

Un maillage quadrangle de type couche limite est appliqué au voisinage du cylindre siège des forts gradients de vitesse et de pression. Plus loin, un maillage relâché avec des cellules triangulaires est imposé (Figure IV 42).

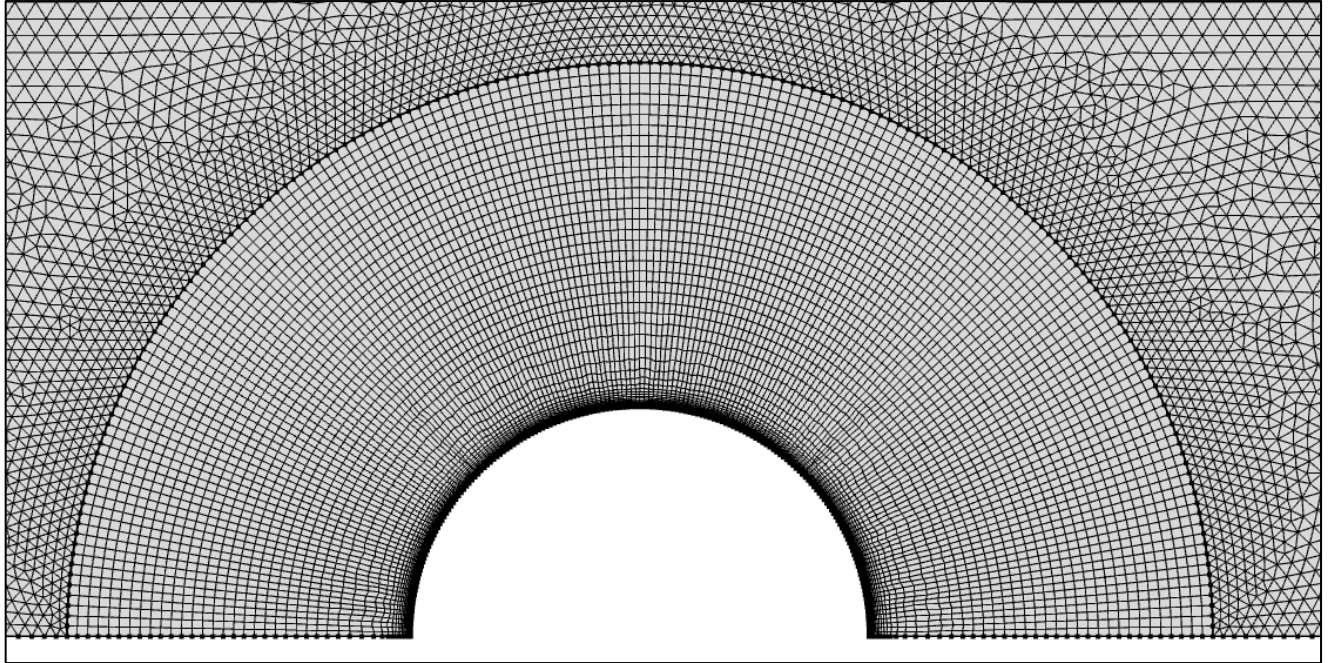


Figure IV 42 : Maillage autour du cylindre.

5.4 - Résultats et discussion

5.4.1- Visualisation des couches limites

a- Champ de vitesse

La figure IV 43 représente une visualisation du contour des champs de vitesse autour du cylindre. On voit clairement la formation d'une zone de recirculation à l'aval de l'obstacle, synonyme de la séparation du fluide de la paroi.

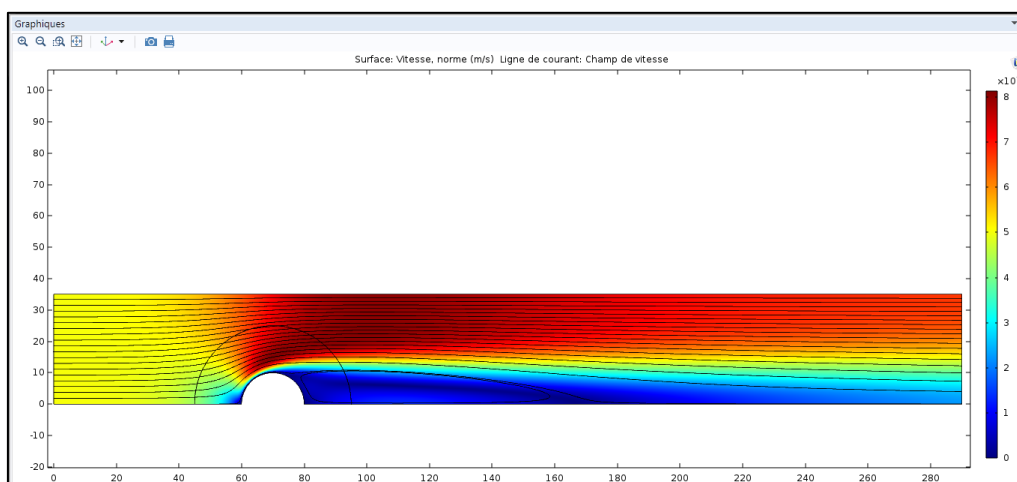


Figure IV 43 : Couche limite hydrodynamique autour de la moitié supérieure du cylindre.

b- Champ de concentration

La figure IV 44 montre la couche limite de diffusion sur la surface de l'électrode d'épaisseur $L=0.2\text{ mm}$ placée sur la surface du cylindre à un angle $\theta = 67.5^\circ$.

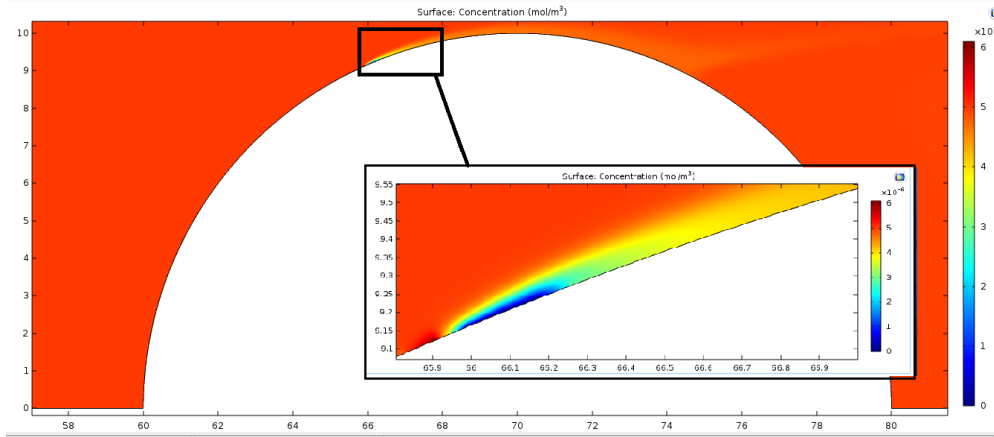


Figure IV 44 : Couche limite de diffusion sur la surface de la microélectrode.

5.4.2- Profils de vitesse et de concentration

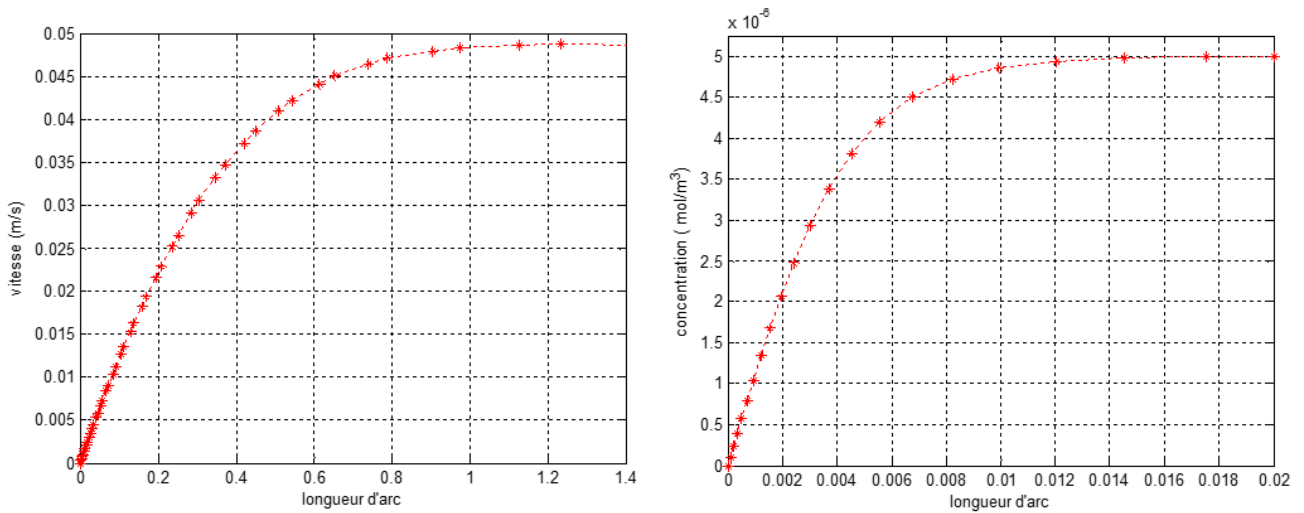


Figure IV 45 : Evolution des profils de vitesse et de concentration.

5.4.4- Evolution du coefficient de frottement

La localisation précise de l'angle de décollement peut s'effectuer à partir de la courbe de coefficient de frottement pariétal qui s'annule en ce point.

θ représente l'angle que fait la position de l'électrode sur le cylindre par rapport à l'axe des x tel que le montre la figure IV 46.

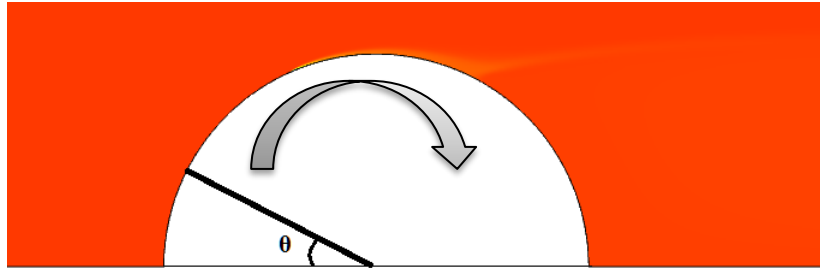


Figure IV 46 : Sens de variation de l'angle de localisation sur la paroi du cylindre.

La figure IV 47 représente l'évolution du coefficient de frottement le long de la paroi supérieure du cylindre. Le coefficient de frottement s'annule à $\theta=0^\circ$ correspondant au point d'arrêt. Pour des valeurs de $\theta > 0^\circ$, l'évolution de C_f augmente jusqu'à atteindre un maximum à environ $\theta \approx 50^\circ$, cette amplification du frottement correspond à la présence d'un fort gradient de vitesse dû à la forte convexité de la paroi. Au-delà de ce seuil, le coefficient de frottement pariétal chute jusqu'à s'annuler à $\theta=96^\circ$. Ce dernier angle correspond à la position de la ligne de décollement du fluide de la paroi du cylindre.

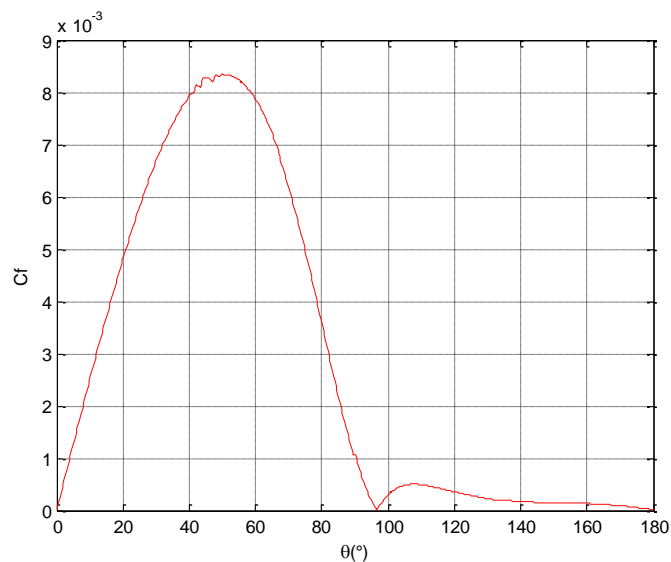


Figure IV 47 : Variation du coefficient de frottement sur la paroi du cylindre.

5.4.5- Champ et vecteurs vitesse au voisinage de la ligne de décollement

La ligne de décollement de la couche limite est définie par une position sur l'obstacle cylindrique d'angle $\theta=96^\circ$ pour cet exemple, où le coefficient de frottement s'annule.

Un écoulement de retour observable juste à l'aval de la ligne de décollement est mis en évidence sur la figure IV 48.

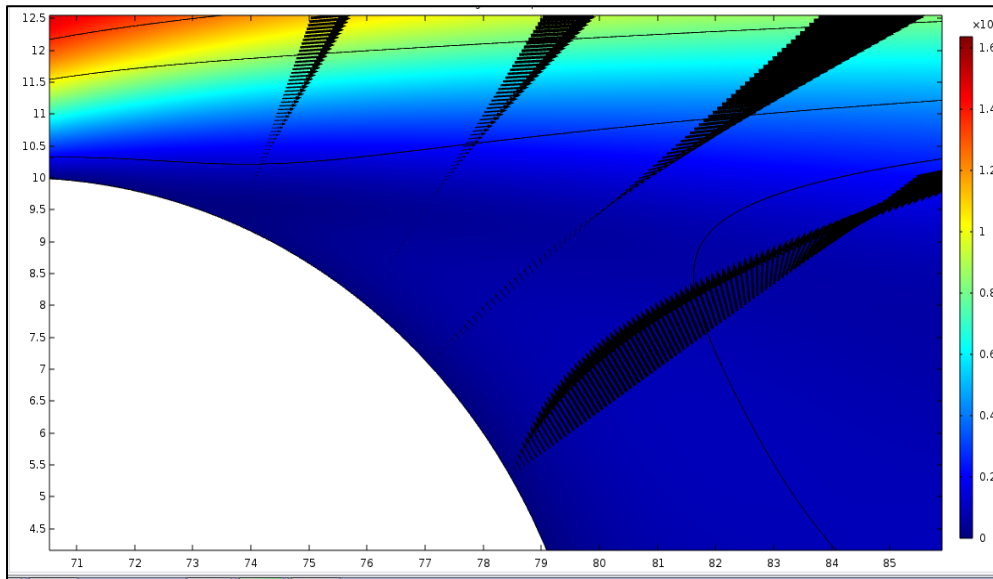


Figure IV 48 : Vecteurs et champ de vitesses après le décollement de la couche limite.

5.4.6- Couche limite de diffusion au voisinage de la ligne de décollement

La figure IV 49 illustre la couche limite de diffusion sur la surface de la microélectrode placée au alentour du point de décollement de la couche limite hydrodynamique à $\theta=96^\circ$:

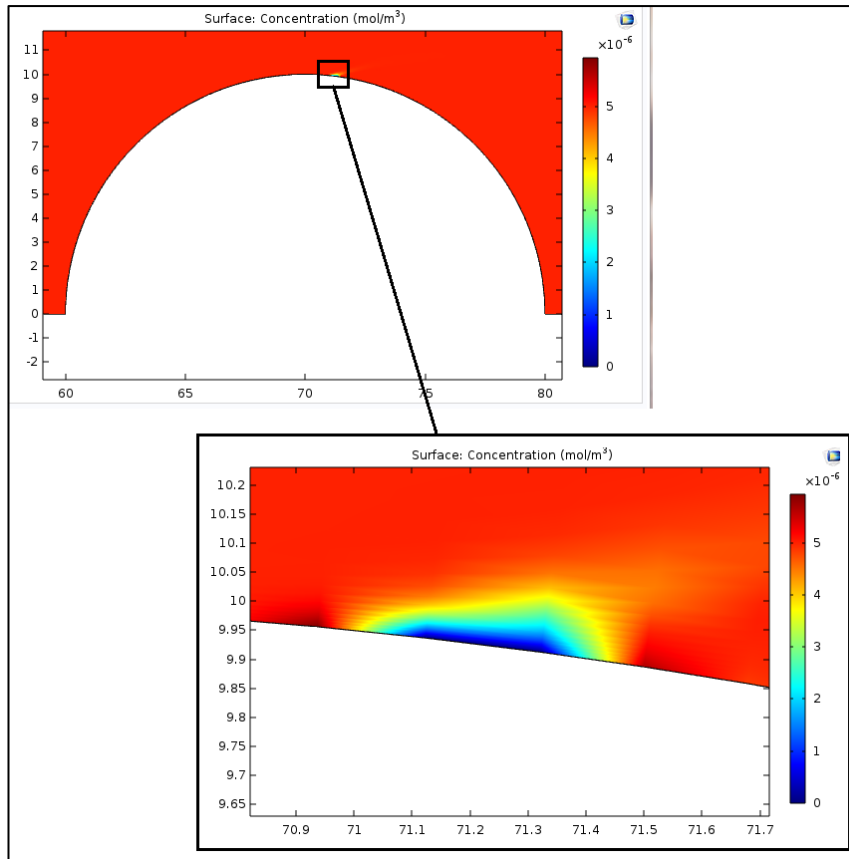


Figure IV 49 : Couche limite de diffusion à $\theta=96^\circ$.

5.4.7- Visualisation du profil de concentration près de $\theta=96^\circ$

Le contour du champ de concentration sur la surface de la microélectrode placée au voisinage du point de décollement de la couche limite est visualisée sur la figure IV 50.

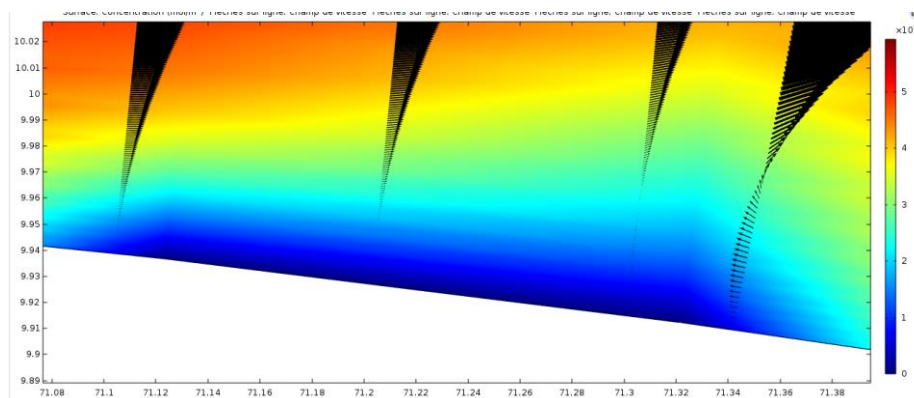


Figure IV 50 : Profil de concentration au-dessus de la microélectrode placée à $\theta=96^\circ$.

5.4.7- Etude du courant de diffusion

Les figures IV 51 et IV 52 montrent l'évolution du courant moyen en fonction du frottement pariétal sur deux positions avant le décollement de la couche limite.

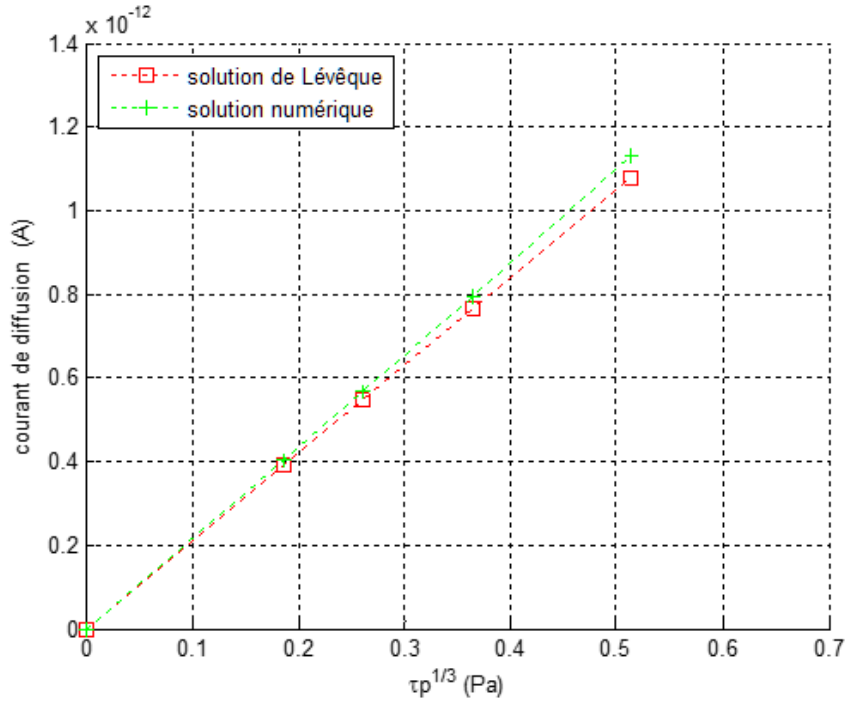


Figure IV 51 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $\theta=67.5^\circ$.

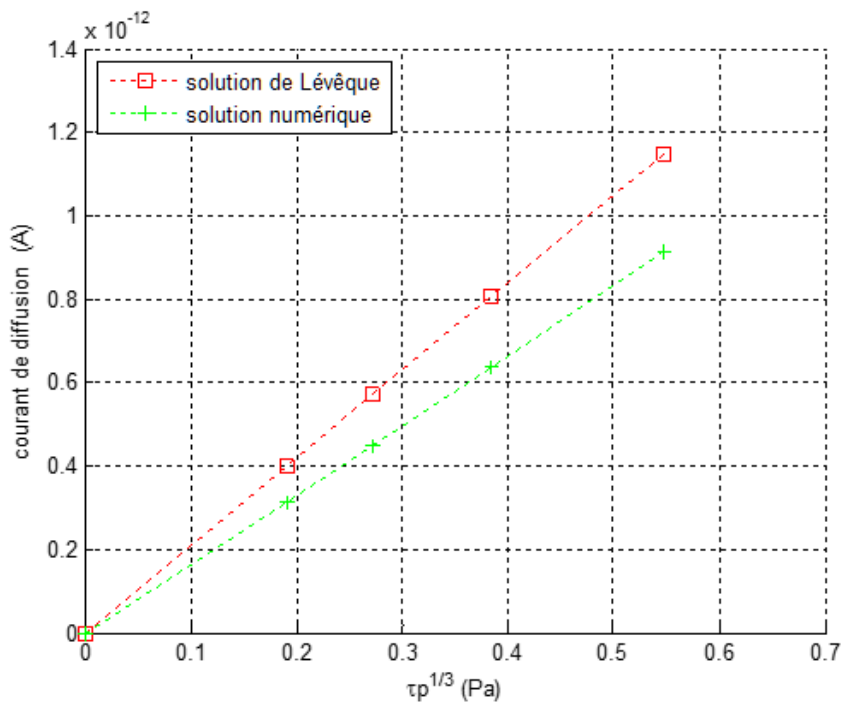


Figure IV 52 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $\theta=45^\circ$.

La figure IV.53 montre la comparaison de l'évolution de τ_p issue de la résolution numérique des équations de Navier-Stokes et τ_p déduite de la relation de Lévêque. On peut retenir à partir de ces résultats que la ligne de décollement est prédite d'une façon précise par la relation de Lévêque. Les deux évolutions montrent globalement une allure semblable avec néanmoins une disparité marquée au voisinage de $\theta=50^\circ$.

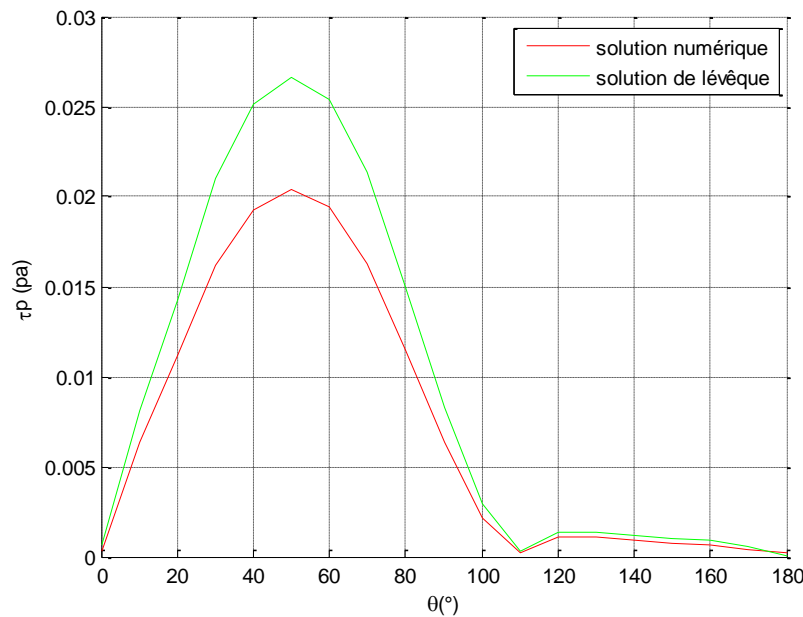


Figure IV 53 Variation de la contrainte pariétale donnée par la simulation et la relation de Lévêque.

6- Ecoulement turbulent autour d'un cylindre

6.1- Conditions aux limites

Les conditions aux limites appliquées dans cette simulation sont les mêmes que celles de l'écoulement autour du cylindre en régime laminaire. Les variables de turbulence K et ω en fonction de la vitesse d'entrée U_e sont données sur le tableau IV 6.

U_e (m/s)	Nombre de Reynolds	K (m ² /s ²)	ω (1/s)
0,53	10500	0,000166969	2.2467
0,55	11000	0,00018325	2.3538
0,75	15000	0,000340754	3.2097
1.01	20000	0,000605784	4.2796
1,51	30000	0,001363015	6.4194
2,01	40000	0,002423137	8.5593
2,51	50000	0,003786152	10.6991

Tableau IV 6 : Valeur de K et ω en fonction de la vitesse d'entrée U_e .

6.2- Maillage

Un contrôle manuel du maillage est appliqué sur l'ensemble du domaine pour chaque zone tel qu'il est montré sur la figure IV 54 :

- Un maillage de type couche limite le long de l'obstacle représenté par un demi-cercle.
- Un maillage quadrangle structuré très fin à partir de la paroi jusqu'à une limite demi circulaire d'un rayon de 20mm.
- Un maillage triangulaire structuré de plus en plus grossier au plus loin de la paroi pour occuper toute la surface restante.
- Un maillage triangulaire libre intermédiaire entre le maillage quadrangle structuré et le maillage triangulaire structuré est créé automatiquement.

Re	U_e	$U_p(m/s)$	C_f	$y/2(m)$	$\tau_p (Pa)$	$y (m)$	Taille de la première
10500	0,53	0,0355	0,00910312	2,8233E-05	1,26	5,6466E-05	0,05646647
15000	0,75	0,0490	0,00847637	2,0481E-05	2,40	4,0962E-05	0,04096178
30000	1,51	0,0915	0,00737911	1,0975E-05	8,37	2,1951E-05	0,02195088
50000	2,51	0,1449	0,00666245	6,9304E-06	20,98	1,3861E-05	0,01386079

Tableau 1 : Valeurs de la taille de la première cellule en fonction de la vitesse d'entrée.

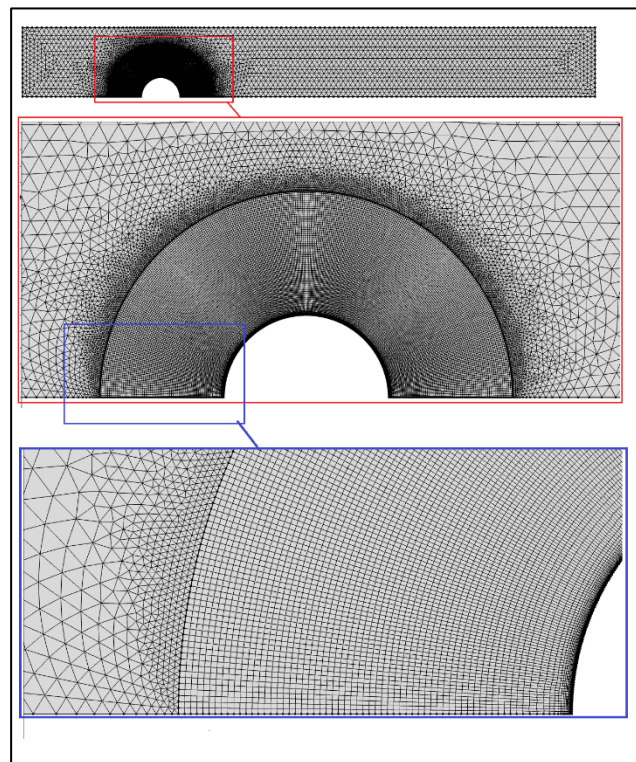


Figure IV 54 Maillage du domaine de contrôle.

6.3- Résultats et discussion

6.3.1- Convergence de la solution

La solution a convergé pour ce cas après 170 itérations atteignant une erreur de 10^{-3} , la convergence des résidus est représentée par la figure suivante :

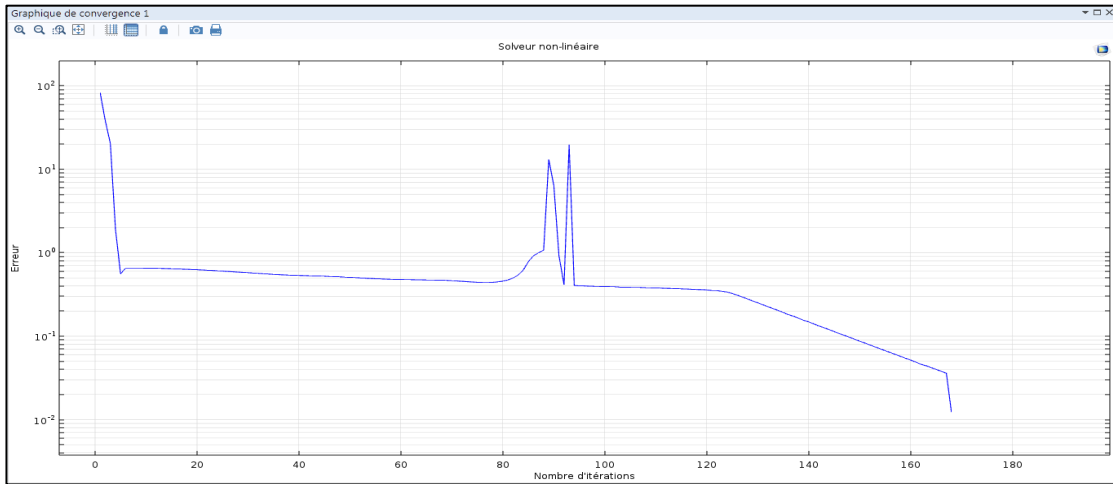


Figure IV 55 : Historique de la convergence des résidus.

6.3.2- Visualisation des couches limites

a- Couche limite hydrodynamique

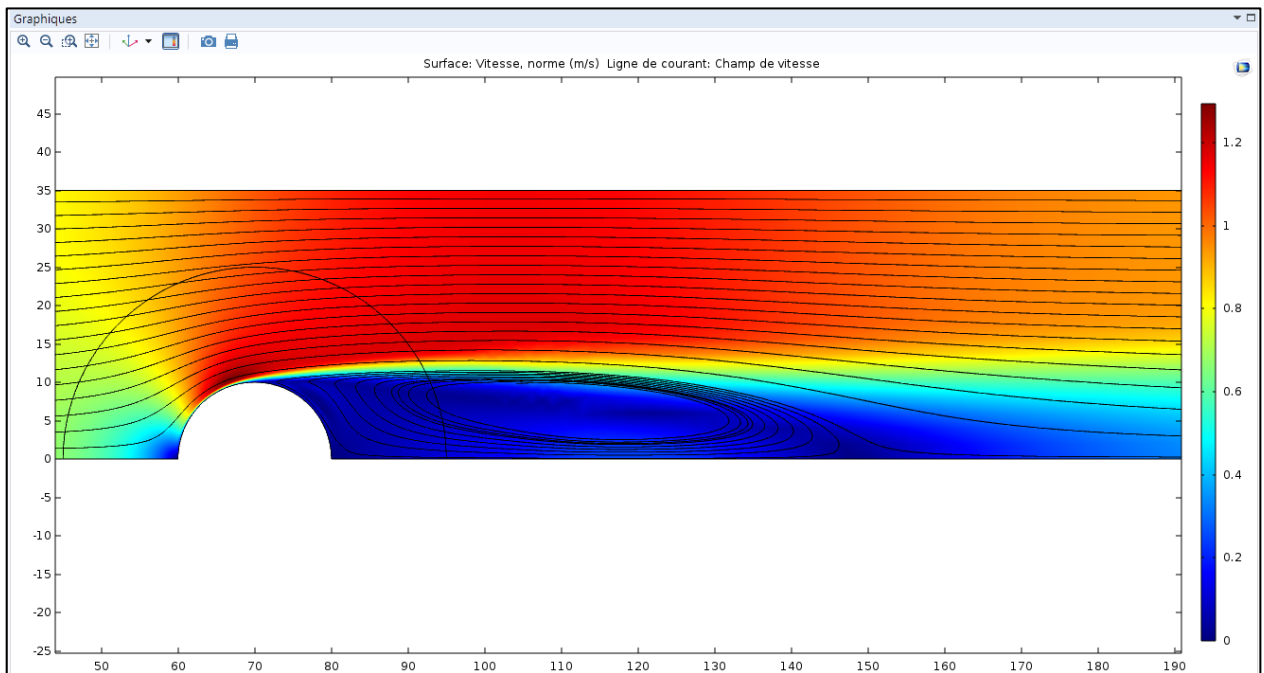


Figure IV 56 Couche limite hydrodynamique turbulente.

b- Couche limite de diffusion

Au niveau de l'électrode, la couche limite de diffusion est de très faible épaisseur, la visualisation de cette couche sous COMSOL multiphysicsTM est montrée sur la figure IV 57.

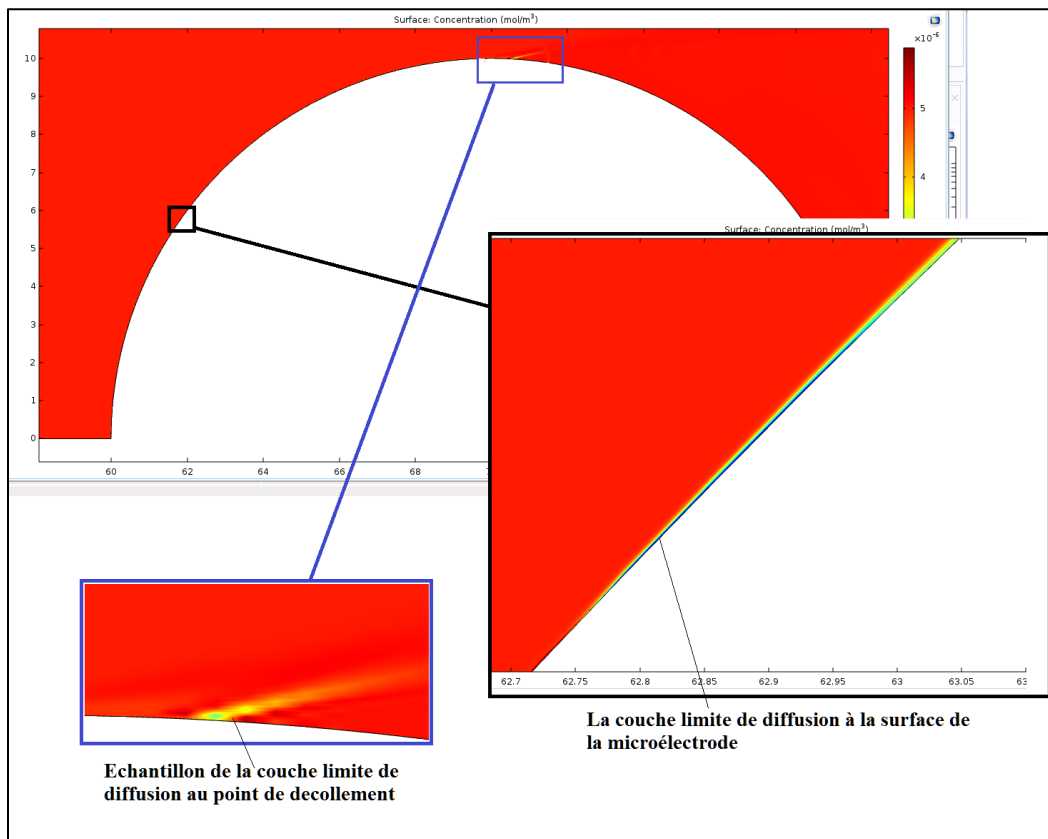


Figure IV 57 : Couche limite de diffusion en régime d'écoulement turbulent.

6.3.3- Evolution du coefficient de frottement

La courbe sur la figure IV 58 montre bien l'évolution du coefficient de frottement le long de la paroi en régime d'écoulement turbulent, elle détermine une valeur nulle de C_f qui localise la ligne de décollement à $\theta=104.2^\circ$.

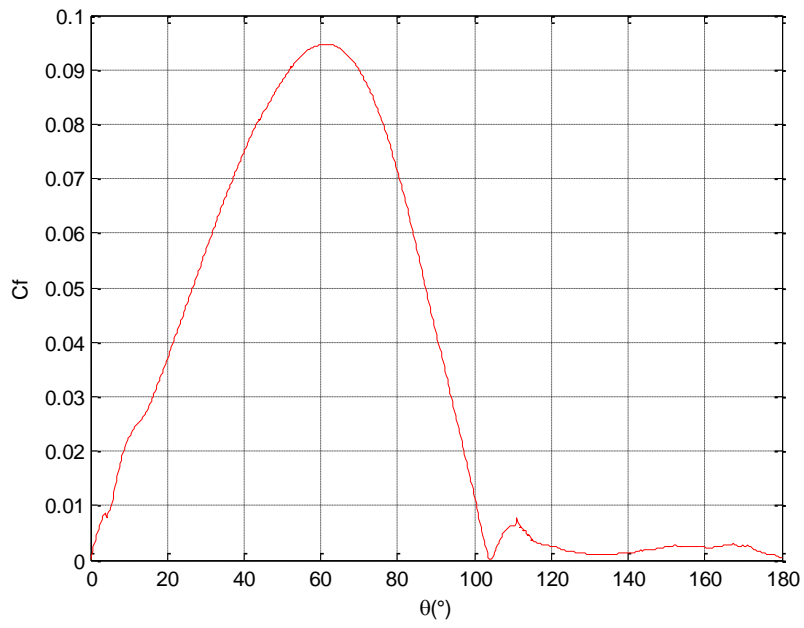


Figure IV 58 Evolution du coefficient de frottement.

6.3.4- Visualisation du profil des vitesses au point de décollement

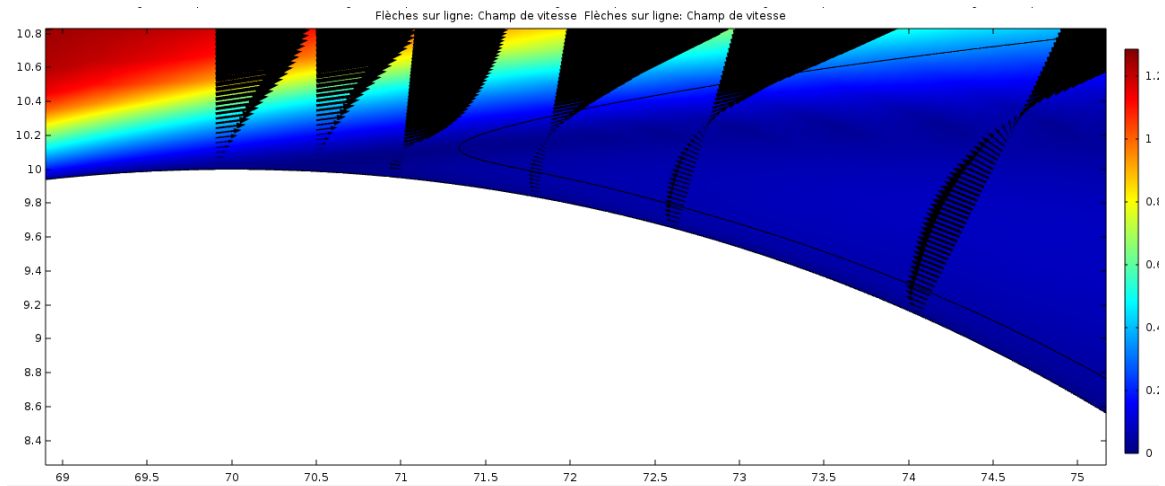


Figure IV 59 : Illustration du décollement de la couche limite hydrodynamique.

6.3.5- Etude du courant de diffusion

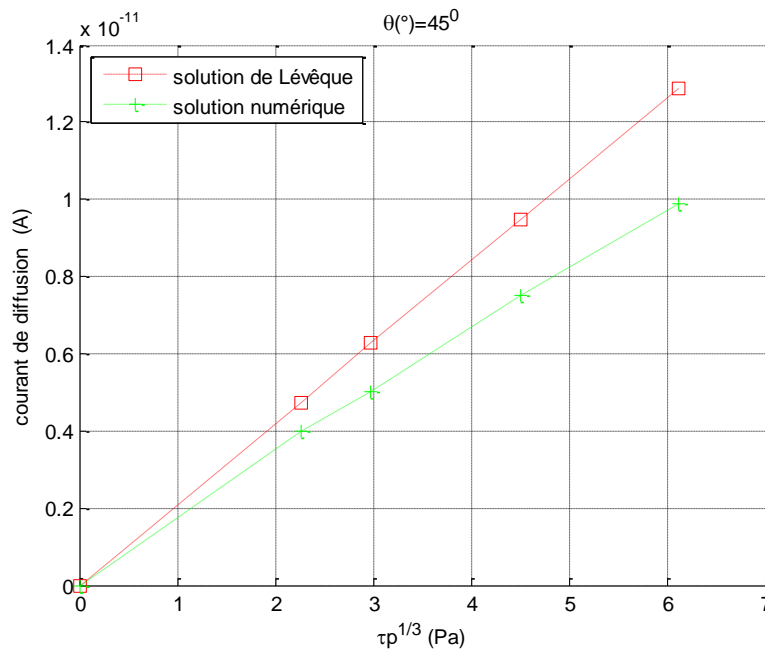


Figure IV 60 : Superposition $I_m=f(\tau_p^{(1/3)})$ de la solution numérique avec la solution analytique à $\theta=45^\circ$.

7- Interprétation des résultats

- La proportionnalité du courant de diffusion moyen à la contrainte de cisaillement $\tau_p^{1/3}$ est vérifiée dans l'ensemble des résultats obtenus.
- L'évolution de la contrainte pariétale le long de la plaque a montré une bonne corrélation entre les résultats de la simulation et ceux issus de la solution exacte de Blasius.
- L'étude comparative qui a concerné la taille des microélectrodes a mis en évidence la nécessité d'utilisation des microélectrodes de tailles réduites pour des applications pratiques.
- L'évolution du coefficient de frottement de l'écoulement laminaire et turbulent autour du cylindre a mis en évidence la position de la ligne du décollement de la couche limite. Ces résultats ont été aussi vérifiés à travers la relation de Lévêque.

Chapitre V

Proposition de banc

d'essais

Hydrodynamique

1- Présentation

Dans ce dernier chapitre, on propose un banc d'essai hydrodynamique qui permettra d'effectuer la partie expérimentale de cette étude.

La géométrie de ce banc est réalisée à l'aide du logiciel SolidWorks™ qui permet de modéliser des pièces variées, des surfaces, et de les assembler par la suite. La figure V 1 montre les multiples constituants de notre banc d'essai.

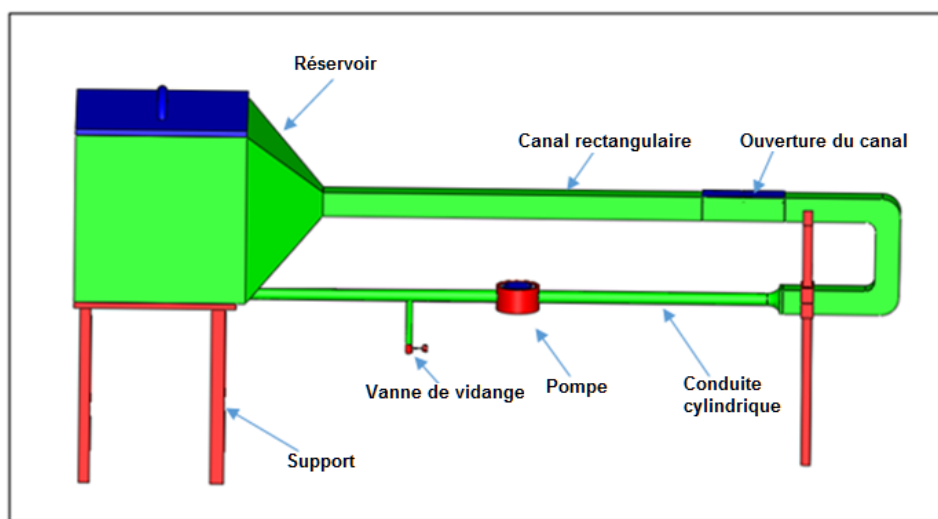


Figure V 1 : Vue de profil du banc d'essais hydrodynamique.

2- Eléments constituant le banc d'essais

Ce banc d'essai est constitué d'une succession d'éléments rectangulaires et circulaires assemblés entre eux. Afin d'éliminer les réactions indésirables, tous les composants de ce système sont fabriqués en plastique ou en acier inoxydable, matériaux qui demeurent inertes en présence de la solution utilisée. Les équipements du banc d'essai sont explicités comme suit :

2.1- Réservoir

Le réservoir est en acier inoxydable, il est destiné à stocker la solution (Figure V 2). La sortie de ce réservoir a une forme pyramidale à quatre faces d'un rapport d'aspect de 7:1. Le convergent

est conçu de telle sorte à avoir un gradient de pression constant et éviter ainsi la génération de turbulence parasite trop importante en amont de la zone d'étude.

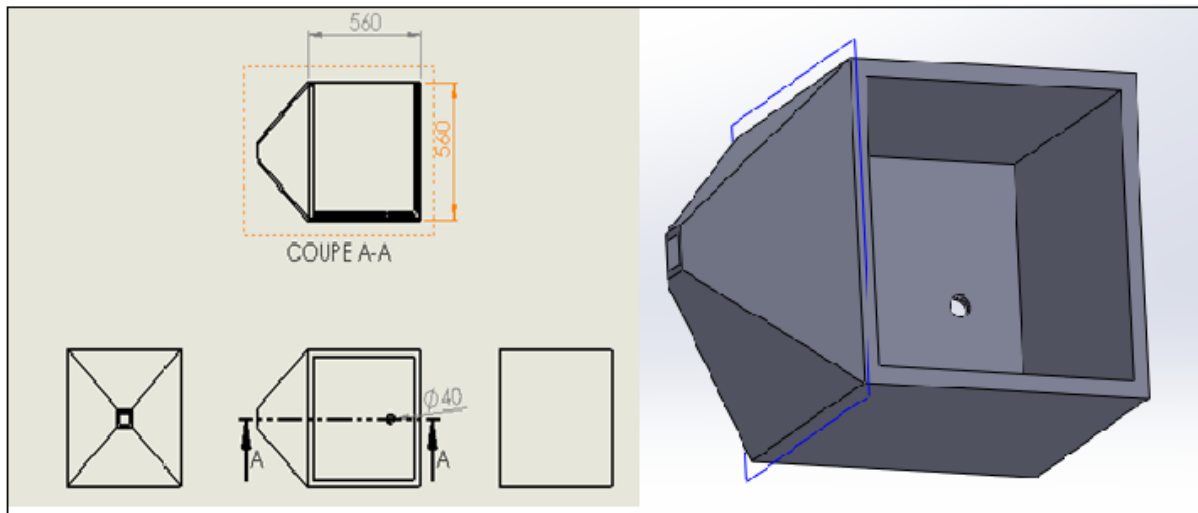


Figure V 2 : Dimensions du réservoir de stockage.

2.2- Nid d'abeille

Il est inséré à l'intérieur du réservoir de stockage. Son rôle est d'assurer l'uniformisation de des filets fluides, il fait aussi office d'un filtre qui permet de stopper les éventuelles intrusions dans la veine d'essais et la pompe (Figure V 3).

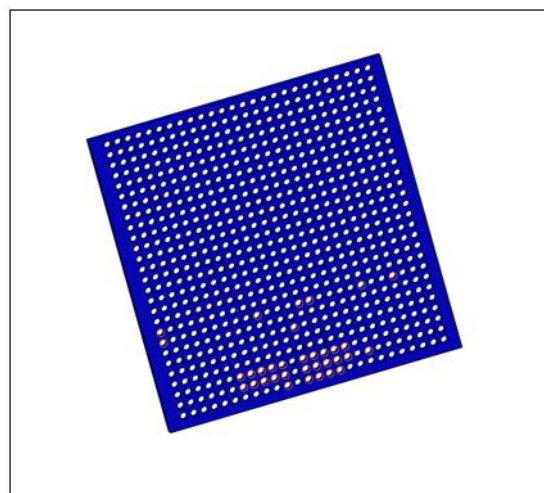


Figure V 3 : Nid d'abeille.

2.3- Canal rectangulaire

L'élément utile du banc d'essais est un canal horizontal de section carrée, de 8cm de côté et d'une longueur de 1.51 m. Le fluide s'écoule à travers ce canal à l'aide d'une pompe centrifuge, la vitesse d'écoulement est gérée par une vanne de régulation placée à l'aval de la pompe. Le canal est équipé d'une plaque amovible en Plexiglas de 27 cm de longueur, qui permet l'accès au canal pour y positionner les maquettes (Figure V 4).

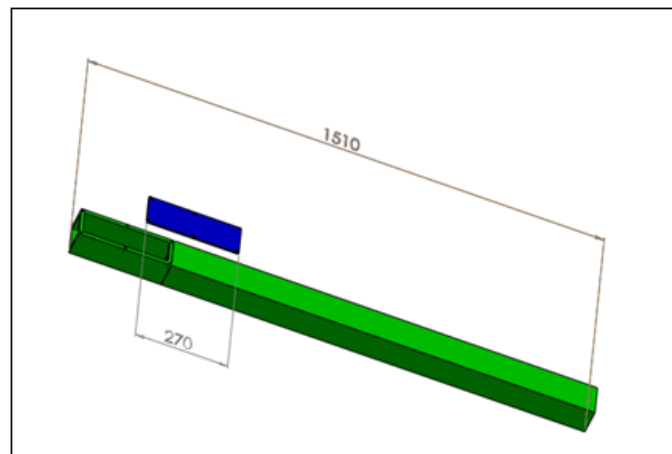


Figure V 4 : Canal rectangulaire.

2.4- Pompe

Le fluide est mis en mouvement par le biais d'une pompe centrifuge dotée d'un débit d'eau important de 120 l/min (Figure V 5). Elle est placée au niveau du circuit de retour à l'aval de la veine d'essais. L'eau refoulée par cette pompe est directement introduite dans la chambre de tranquillisation qui se trouve juste avant le nid d'abeille.



Figure V 5 : Pompe centrifuge du banc d'essais.

2.4- Outils de mesures

Nous exposons ci-après, les différents instruments de mesure nécessaires à la réalisation des essais sur notre banc hydrodynamique. Ce dernier devrait être équipé de différents capteurs tels que les sondes électrochimiques, les débitmètres, les capteurs de température et de pression.

2.4.1- Débitmètre

Instrument utilisé pour mesurer le débit d'eau qui circule dans le circuit.

2.4.2- Capteur différentiel de pression

Il mesure la différence de pression entre deux points dans un système. A titre d'exemple, pour les applications de filtration, à l'aide d'un capteur de pression différentielle, il est possible de surveiller la propreté d'un filtre dans des applications liquides ou gazeuses.

2.4.2- Capteur de température

L'installation n'est pas isolée thermiquement, elle soumise aux conditions climatiques, ce qui nécessite de suivre l'évolution de cette variable dans le temps à l'aide d'un système d'acquisition.

Conclusion générale

Cette étude est menée sur une technique de mesure de grandeurs physiques qui concerne des notions qui relient la mécanique des fluides avec le transfert de masse, par l'intermédiaire de la méthode polarographique.

A travers les simulations numériques entreprises à l'aide du code de calcul COMSOL multiphysics, le problème couplé de transfert de masse et de vitesse a été résolu sur deux configurations géométriques : Plaque plane et cylindre circulaire placés dans un écoulement uniforme.

Concernant la plaque plane, les paramètres hydrodynamiques obtenus numériquement sont en parfait accord avec la solution de Blasius et montrent également une bonne corrélation avec la relation de Lévêque.

Dans le cas du cylindre, l'écoulement montre bien les zones de décollement et de recirculation. La contrainte de cisaillement a été caractérisée, aussi bien par la voie dynamique qu'électrochimique, en écoulements laminaire et turbulent.

Néanmoins, une légère disparité vis-à-vis des évolutions des coefficients de frottement déterminées par les deux méthodes (dynamique et électrochimique) est observée dans le cas du cylindre. Ces erreurs peuvent être causées par plusieurs facteurs dans la simulation numérique d'une manière générale. Ainsi on notera que le maillage utilisé joue un rôle prépondérant dans la qualité des résultats de la simulation. En effet, la fiabilité des résultats peut être améliorée en augmentant le nombre de cellules au détriment d'un temps de calcul extrêmement vaste.

En perspective, il serait intéressant de valider les résultats obtenus par une réalisation expérimentale à travers la mesure du courant de diffusion sur des microélectrodes de petites dimensions implantées sur les géométries étudiées.

Les objectifs de ce travail envisagés au préalable, à savoir la réalisation d'un banc d'essais et son étalonnage, n'ont pas pu être totalement atteints en raison de l'indisponibilité, à temps, des équipements requis. A cet effet, il est vivement souhaité la poursuite de cette étude par la réalisation du banc d'essais esquissé dans le dernier chapitre.

Bibliographie

- [1] : H. Tebbiche. Transfert de masse au voisinage d'une plaque plane ,*Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou*, (2011).
- [2] : M. Ghodbane. Solution numérique d'équation de Blasius, *Thèse de doctorat, Université de Blida*, (2016).
- [3] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux, *Press Polytechnique et Universitaire, Romandes*, (1997).
- [4] : F. Miomandre et al. Electrochimie, des concepts aux applications_ cours, travaux pratiques et problèmes corrigés, *Edition DUNOD*, (2005).
- [5] : F. Barbeau. Etude des transferts pariétaux par la méthode électrochimique. *Thèse de doctorat, Ecole supérieure d'ingénieur de Potiers*, (2002).
- [6] : H. Bauduin. Contribution expérimentale à l'étude d'écoulements internes avec swirl. *Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis*, (2014).
- [7] : Lin et al. Diffusion-controlled reactions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(9), pp 2136-2143. (1951).
- [8] : Reiss et al. An experimental study of the unsteady nature of the viscous sublayer. *AIChE. Journal*, 9(2), pp 154-160. (1963).
- [9] : Wein. On the transient Leveque's problem with an application in electrochemistry. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 46(13) , pp 3209-3220. (1981).
- [10] : H.Tebbiche et M.S.Boutoudj. Transfert de masse en écoulement laminaire au voisinage d'une électrode carré ou circulaire. *EMP, Bordj El Bahri*, (2012).