



TRANSPORT DE MATIERE VERS UNE ELECTRODE VIBRANT LONGITUDINALEMENT DANS SON AXE

N. Tabti^{1,2,3},
C. Deslouis¹,
B. Tribollet¹,
A. Ambari³

¹Laboratoire Interfaces et Surfaces Electrochimiques, LISE, UPR 15 du CNRS, Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

²Université M'Hamed Bougara Boumerdès UMBB, Faculté des Sciences, Département de Physique (Ex INIM), 35000 Boumerdès. Algérie

³Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris Tech, ENSAM. Laboratoire LAMPA, 2, Boulevard du Ronceray B.P.3525 49035 Angers cedex. France

ABSTRACT

The object of our study will be devoted to the study of the transport of matter towards a smooth annular electrode of width L , inserted in an insulating cylinder vibrating longitudinally in the direction of its axis.

The movement of the electrode is generated by an exciter (mini vibrator type 4810 Bruel and Kajer), the frequency range is 0-500Hz, the instantaneous position of the vibrating electrode is measured using an inductive sensor displacement ($f_c = 500\text{Hz}$ to 3bB).

During this study, we have highlighted an essential parameter which is the ratio of the amplitude of vibration A on the dimension of the electrode L .

- if this ratio $A/L < 1$, the theory as the experiment show that in quasi-stationary mode, the density of the average flow is proportional to the amplitude of vibration to the power one third and of the square root of the frequency modulation.

We also present a comparison of the spectral power densities (dsp) of the response to sollicitations at different frequencies between the experimental values and the values calculated by numerical integration. We obtain qualitatively similar behaviors, including the presence of a peak at the frequency of the fundamental, which is not provided by the quasi-stationary theory and can only be explained by the strongly nonlinear character of this system (when the $A/L > 1$).

RÉSUMÉ

L'objet de notre étude sera consacré à l'étude du transport de matière vers une électrode annulaire lisse de largeur L , insérée dans un cylindre isolant vibrant longitudinalement dans la direction de son axe.

Le mouvement de l'électrode est engendré par un exciteur (mini vibreur type 4810 Bruël et Kajer), la gamme de fréquence est de 0-500Hz, la position instantanée de l'électrode vibrante est mesurée à l'aide d'un capteur inductif de déplacement ($f_c = 500\text{Hz}$ à 3bB).

Nous avons mis en évidence au cours de cette étude un paramètre essentiel qui est le rapport de l'amplitude de vibration A sur la dimension de l'électrode L .

- si ce rapport $A/L < 1$, la théorie comme l'expérience montrent qu'en régime quasi stationnaire, la densité du flux moyen est proportionnelle à l'amplitude de vibration à la puissance un tiers et de la racine carrée de la fréquence de modulation.

Nous présentons également une comparaison des densités spectrales de puissance (dsp) de la réponse à des sollicitations à différentes fréquences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par intégration numérique. On obtient qualitativement des comportements analogues, avec notamment la présence d'un pic à la fréquence du fondamental, qui n'est pas prévu par la théorie quasi stationnaire et ne s'explique que par le caractère fortement non linéaire de ce système (quand le rapport $A/L > 1$).

1. INTRODUCTION

L'impédance électrohydrodynamique (EHD) a permis de caractériser les processus de transport de matière vers une surface rugueuse ou de réactivité distribuée. Une limitation de cette technique réside dans la valeur limitée à environ 100Hz de la fréquence de modulation sinusoïdale de la vitesse du disque tournant. Or, cette valeur fixe la taille des sites actifs ou de la micro rugosité accessibles à l'expérience.

Pour palier cette limitation de principe, nous proposons de substituer à la technique d'impédance électrohydrodynamique, une technique de perturbation hydrodynamique, basée sur la vibration d'une électrode parallèlement à son plan.

Le mouvement de l'électrode est engendré par un mini vibreur que nous pouvons exciter dans la gamme

de fréquence 0-500 Hz, son déplacement instantané est mesuré à l'aide d'un capteur de position inductif.

2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Sous l'appellation "électrode vibrante", un grand nombre de systèmes différents ont été étudiés, surtout au cours des années soixante-dix [1,2]. La première classification que nous pouvons faire concerne le mode de vibration : vibration parallèle au plan de l'électrode [3,4,5] ou vibration perpendiculaire au plan de l'électrode [6,7,8]. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux électrodes vibrantes parallèlement à leur plan, aussi nous restreindrons notre étude bibliographique à ce type d'électrode.



Dans la littérature, quatre modèles sont développés pour expliquer l'augmentation du transport de matière [1,2]. Les modèles sont généralement présentés en utilisant les grandeurs adimensionnelles :

Le nombre de Reynolds ; $Re = \frac{A\omega L}{\nu}$

Le nombre de Sherwood ; $Sh = \frac{kL}{D}$

Le nombre de Schmidt ; $Sc = \frac{\nu}{D}$

Où A est l'amplitude de modulation, L est la largeur de l'électrode, ω est la pulsation de la vibration, ν est la viscosité cinématique, k est le coefficient de transport de matière et D est le coefficient de diffusion moléculaire.

i) Le premier modèle : appelé modèle quasi stationnaire, est obtenu en utilisant la théorie de la couche limite dans un écoulement et conduit à :

$$Sh = 0,506 Re^{1/2} Sc^{1/3} \text{ d'après [4] } \quad (1)$$

Et $Sh = 0,850 Re^{1/2} Sc^{1/2}$ d'après [1] (2)

Le courant stationnaire mesuré est donc proportionnel à la racine carrée de la fréquence et de l'amplitude de la vibration.

ii) Le quatrième modèle : prend en compte le champ de vitesse oscillant et le champ de concentration, il repose sur des hypothèses quasi stationnaires et semble être une bonne approche du problème dans le cas où l'amplitude de vibration est grande ou du même ordre de grandeur que l'électrode (> 1).

Il donne : $Sh = 0,809 Re^{1/2} Sc^{1/3} \left(\frac{L}{A}\right)^{1/6}$ d'après [2] (3)

Et $Sh = 0,665 Re^{1/2} Sc^{1/3} \left(\frac{L}{A}\right)^{1/6}$ d'après [1] (4)

Remarquons pour conclure ce rappel bibliographique que tous ces travaux se sont intéressés uniquement à la composante stationnaire du flux massique mais qu'aucune étude n'a tenté de prendre en compte la réponse en fréquence, et le comportement des harmoniques.

3. ANALYSE THEORIQUE

3.1. Equation Hydrodynamique

La symétrie de notre système nous conduit à introduire les coordonnées cylindriques (r, θ, z) selon la figure 2.

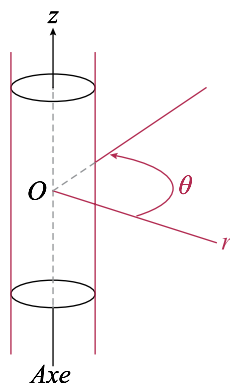


Fig. 2. Système cylindrique, de coordonnées (r, θ, z) .

Considérons une électrode annulaire placée sur un cylindre isolant effectuant un mouvement de translation sinusoïdale parallèlement à son axe.

En coordonnées cylindriques (r, θ, z) , l'écoulement est axisymétrique, et ainsi toutes les dérivées partielles par rapport à la composante tangentielle q , sont nulles soit :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = 0 \quad (5)$$

Par translation, nous aurons une invariance par rapport à la composante normale z , donc toutes les dérivées partielles par rapport à la composante z , sont aussi nulles (cylindre infini); nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

L'équation de continuité, pour un fluide incompressible prend la forme :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) = 0 \quad (7)$$

D'où $(r v_r) = \text{constante} = C$

La condition limite à la paroi du cylindre nous donne $v_r = 0$ en $r = R_0$ (R_0 rayon du cylindre).

En appliquant la condition (7) on obtient $C = 0$ et donc quelque soit r :

$$v_r = 0 \quad (8)$$

La seule composante non nulle pour la vitesse est donc la composante v_z .

L'équation de Navier-Stokes prend la forme suivante :

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \right] \quad (9)$$

Etant donné que l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique est de l'ordre de :

$$\sqrt{\frac{\nu}{\omega}} [10]$$

Donc : $\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \# \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} \frac{\partial v_z}{\partial r}$

D'où compte tenu de la gamme de fréquence et de la valeur de ν ($\# 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) :

$$\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \gg \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r}$$

r ici est de l'ordre de grandeur du rayon du cylindre vibrant à savoir $0,30 \text{ cm}$, nous obtenons après simplification :

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} \quad (10)$$

L'équation (10) est l'équation d'une plaque infinie oscillant dans son propre plan. Ainsi dans le cas présent l'équation d'un système cylindrique, revient à l'équation d'une plaque plane.

On cherche la solution de cette équation par la méthode de séparation de variables en posant :

$$v_z(r, t) = f(t).g(r) \quad (11)$$

et on obtient par dérivation :

$$\frac{f'}{f} = v\left(\frac{g''}{g}\right) = K = \text{constante} \quad (12)$$

K pouvant être réel ou complexe. D'où :

$$\begin{cases} f = C_1 \exp(Kt) \\ g = C_2 \exp\left[-(r-R_0)\left(\frac{K}{v}\right)^{1/2}\right] + C_3 \exp\left[(r-R_0)\left(\frac{K}{v}\right)^{1/2}\right] \end{cases} \quad (13)$$

Etant donné que v_z tend vers zéro, quand $r \rightarrow \infty$, la constante C_3 est égale à zéro, et par conséquent, $v_z(r, t)$ s'écrit :

$$v_z(r, t) = \text{Re}\left\{C_1 C_2 \exp\left[Kt - (r-R_0)\sqrt{\frac{K}{v}}\right]\right\} \quad (14)$$

Les constantes C_1 , C_2 et K sont définies par la condition à la limite de la paroi. Nous obtenons :

$$v_z(0, t) = \text{Re}\{C_1 C_2 \exp(Kt)\} \quad (15)$$

Le déplacement $z(t)$, pour une vibration imposée d'amplitude A et de pulsation ω , s'écrit donc :

$$z(t) = A \sin \omega t \quad (16)$$

La vitesse à la paroi associée à cette vibration, peut donc s'écrire :

$$v_z(0, t) = \text{Re}\{\omega A \exp i\omega t\} = A \omega \cos \omega t \quad (17)$$

La relation (1.15) s'écrit aussi sous la forme :

$$v_z(0, t) = \text{Re}\{\omega A \exp i\omega t\} = \text{Re}\{C_1 C_2 \exp Kt\} \quad (18)$$

Par identification, nous obtenons :

$$C_1 C_2 = \omega A \text{ et } K = i\omega \quad (19)$$

La solution (15) devient donc :

$$v_z(r, t) = \text{Re}\left\{\omega A \exp\left(i\omega t - r\sqrt{\frac{i\omega}{v}}\right)\right\} \quad (20)$$

Où :

$$\sqrt{\frac{i\omega}{v}} = \sqrt{\frac{\omega}{v}} \exp\left(i\frac{\pi}{4}\right) = \left(\frac{\omega}{2v}\right)^{1/2} (1+i) \quad (21)$$

Par conséquent :

$$v_z(r, t) = \text{Re}\left\{\omega A \exp\left[-\sqrt{\frac{\omega}{2v}}(r-R_0) + i\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2v}}(r-R_0)\right)\right]\right\} \quad (22)$$

qui s'écrit aussi :

$$v_z(r, t) = A \omega e^{-\eta} \cos(\omega t - \eta) \quad (23)$$

$$\text{Où : } \eta = (r-R_0)\left(\frac{\omega}{2v}\right)^{1/2}$$

Le gradient de vitesse à la paroi du cylindre est donné par :

$$S(t) = \frac{\partial v_z}{\partial r} \Big|_{R_0} \quad (24)$$

Par dérivation de la solution de l'équation (23), nous obtenons à la l'interface, l'expression du gradient de vitesse :

$$\begin{aligned} S(t) &= \frac{\partial(\omega \eta A e^{-\eta} \cos(\omega t - \eta))}{\partial r} \Big|_{R_0} \\ &= \frac{A \omega^{3/2}}{v^{1/2}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{2}} \cos \omega t - \sqrt{\frac{1}{2}} \sin \omega t \right\} \end{aligned}$$

D'où :

$$S(t) \Big|_{R_0} = \frac{A \omega^{3/2}}{v^{1/2}} \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (25)$$

Selon l'expression (23), le fluide près de la plaque (ou du cylindre) effectue un mouvement de translation sinusoïdal avec une amplitude qui diminue avec la distance normale.

Pour une distance caractéristique $\delta = \sqrt{\frac{2v}{\omega}}$, l'amplitude

est amortie à e^{-1} de sa valeur à la plaque même. Il s'en suit que les oscillations de fluide sont limitées à une couche d'épaisseur δ .

3.2. Equation du transport de matière

L'équation de la diffusion convective qui relie le champ de concentration au champ de vitesse peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad } c = -\text{div } \vec{J} \quad (26)$$

Où t est le temps, \vec{v} la vitesse du fluide, c la concentration de la solution, J le flux de diffusion.

La résolution de l'équation (26), qui permet de calculer la concentration c et le flux de diffusion J , nécessite la connaissance de la distribution du champ de vitesse \vec{v} du fluide, ainsi que les conditions aux limites de la concentration à l'interface et au sein de la solution.

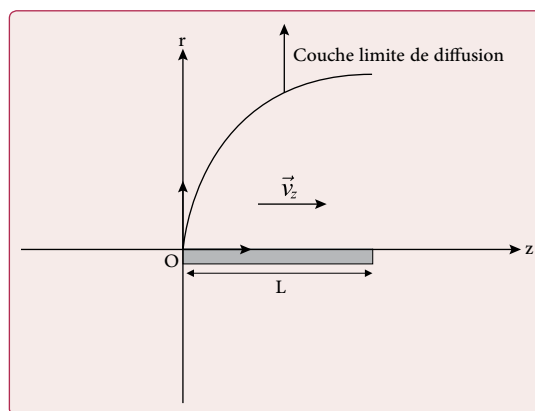


Fig. 4. Profil de concentration instantané (couche stationnaire pour une vitesse instantanée).

Dans la couche limite de diffusion, la composante tangentielle v_z de la vitesse relative du fluide par rapport à la surface, s'écrit :



$$v_z(r, t) \# S(t)(r-R_0) \quad (27)$$

Nous supposons le régime quasi stationnaire ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$), les propriétés du fluide et la température constantes.

Dans ces conditions en négligeant le terme de diffusion tangentiel $D \frac{\partial^2 c}{dz^2}$, l'équation de la diffusion convective s'écrit :

$$S(t)(r-R_0) \frac{\partial c}{dz} = D \frac{\partial^2 c}{dr^2} \quad (28)$$

Où D est le coefficient de diffusion du réactif.

Les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} c = c_\infty = \text{constante pour } r = \infty \text{ et pour } z \neq 0 \\ c = 0 \text{ pour } z \geq 0, r = R_0 \end{cases} \quad (29)$$

Où c_∞ est la concentration de l'espèce électrochimique au sein de la solution.

L'équation du transport (28) se résout, en tenant compte des conditions aux limites (29) et en utilisant la grandeur adimensionnelle $\xi = (r-R_0) \left(\frac{S}{9Dz} \right)^{3/1}$:

$$\frac{c}{c_\infty} = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \int_0^\xi e^{-\varepsilon^3} d\varepsilon \quad (30)$$

Où $\Gamma(4/3) = 0,89298$ représente la fonction gamma de $4/3$. Le flux local de matière, s'écrit :

$$J = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{R_0} = \frac{Dc_\infty}{\Gamma(3/4)} \left[\frac{9Dz}{S} \right]^{-3/1} \quad (31)$$

Nous constatons que le flux local de matière J est proportionnel au gradient de vitesse S à la puissance $1/3$, prévu par Lévêque [11].

Le flux total sur l'électrode de largeur L est donc :

$$J = \frac{Dc_\infty}{\Gamma(4/3)} \left[\frac{S}{9D} \right]^{-3/1} \left(\int_0^L z^{-3/1} dz \right) 2\pi R_0 \quad (32)$$

Où R_0 est rayon du cylindre.

Soit :

$$J(t) = 0,807 (2\pi R_0 Dc_\infty) \left(\frac{|S(t)| L^2}{D} \right)^{3/1} \quad (33)$$

Ce flux correspond au régime quasi stationnaire ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$), S et J sont cependant des fonctions du temps dans l'équation (33).

Le flux moyen est donc :

$$\bar{J} = \frac{1}{T} \int_0^T J(t) dt \quad (34)$$

En tenant compte de l'expression de $S(t)$ donnée par l'équation (25),

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{1}{T} \int_0^T 2\pi R_0 Dc_\infty \left[\frac{L^2 A \omega^{3/2}}{D v^{1/2}} \left| \cos \left(\omega t + \frac{\pi}{4} \right) \right| \right]^{3/1} dt \\ &= 0,807 \frac{2\pi R_0 Dc_\infty \omega^{1/2} A^{1/2} L^{2/3}}{v^{1/6}} \frac{1}{T} \int_0^T \left| \cos^{3/1} \left(\omega t + \frac{\pi}{4} \right) \right| dt \quad (35) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{T} \int_0^T \left| \cos^{3/1} \left(\omega t + \frac{\pi}{4} \right) \right| dt = 0,830 \text{ et finalement :}$$

$$\bar{J}0,665 = \frac{D^{2/3} c_\infty (2\pi R_0 L)}{v^{6/1}} \left(\frac{A}{L} \right)^{1/3} \omega^{0,5} \quad (36)$$

Cette équation correspond à l'équation (4) présentée dans le paragraphe rappel bibliographique.

4. ETUDE EXPÉRIMENTALE

4.1. Description de la partie du montage vibrant

Nous n'allons décrire que la partie de l'appareillage concernant la vibration mécanique liée à notre système. La figure 5, représente le montage de la cellule électrochimique avec le mini-vibreur type 4810 (Brüel et Kjør), piloté par un générateur sinusoïdal avec d'autres accessoires, en particulier un voltmètre RMS (Root Mean Square) utilisé pour les mesures du courant continu. La position instantanée de l'électrode vibrante est mesurée à l'aide d'un capteur inductif de déplacement (fréquence de coupure 500Hz à 3dB).

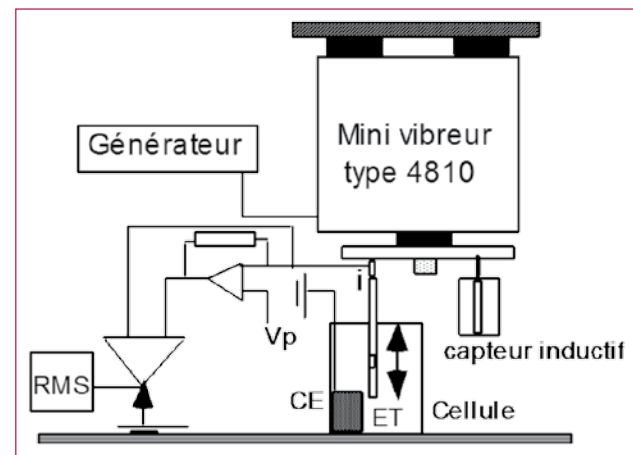


Fig. 5. Dispositif expérimental.

4.1.2. Le mini vibreur

Le mini vibreur est l'élément essentiel dans cette expérience, la figure 5 montre celui-ci en coupe. C'est un petit excitateur de vibration, de faibles dimensions ($h = 75 \text{ mm}$, $\varphi = 16 \text{ mm}$), de masse totale environ 1,1 kilogrammes, qui peut être employé dans n'importe quelle position, un trou taraudé situé dans le fond du boîtier permettant de le fixer rigidement. Deux positions ont été adoptées dans nos expériences, l'une verticale relative à ce chapitre, et l'autre horizontale, relative au système cône plan. La gamme de fréquence (0-18kHz) est suffisamment étendue pour la plupart de ces applications. Ici, nous nous sommes limités à la gamme 0-500Hz.

4.1.3. Le capteur de déplacement inductif

Il est composé d'une tige filetée qui possède une faible course $\pm 1 \text{ mm}$, et d'une bobine inductive. Celle-ci est enfermée dans un corps en acier inox, ce qui permet aussi son utilisation en milieu humide. Un jeu radial, laissé à la tige et au noyau à l'intérieur du corps du capteur, minimise les contraintes de guidage. Un réglage doit être fait avant chaque expérience. L'ensemble tige filetée et bobine inductive est relié à un conditionneur qui est un Oscillateur-Démodulateur, à gain et zéro réglables. La fréquence de coupure de celui-ci est de 500 Hz à 3 dB.

4.2. Analyse de la réponse en fréquence du système regroupant l'ensemble : vibreur, capteur et conditionneur

La figure 6, présente le schéma de principe qui permet d'analyser la réponse en fréquence de l'ensemble vibreur capteur de déplacement inductif et conditionneur. La tension dV délivrée par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert (Solartron 1250), est amplifiée avant d'exciter le bobinage du mini-vibreux.

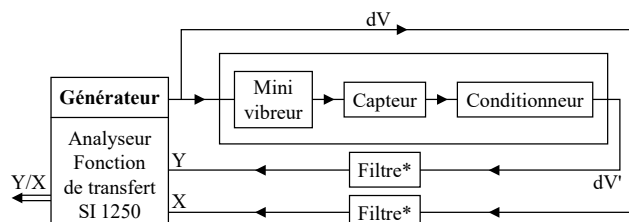


Fig. 6. Synoptique du principe de mesure de la réponse du capteur $F(\omega)$.

Le capteur de déplacement inductif, lié au mini vibreur, délivre un signal sinusoïdal de tension dV' proportionnel au déplacement instantané, que nous envoyons sur l'entrée Y de l'analyseur de fonction de transfert (A.F.T), la tension d'excitation dV étant envoyée sur l'entrée X . Avant d'être intégrés par l'analyseur de fonction de transfert, les deux signaux (la tension d'excitation dV et la tension proportionnelle au déplacement dV') sont filtrés à l'aide de deux filtres identiques afin d'éliminer divers bruits provenant des appareils (bruits haute fréquence) ou du réseau. La fréquence de coupure des filtres a été fixée à 2 kHz. Un oscilloscope permet de visualiser et de contrôler les signaux.

La fonction de transfert mesurée, notée $F(\omega)$, entre l'excitation dV et la réponse de l'ensemble mini vibreur conditionneur dV' , s'écrit sous la forme $F(\omega) = \Delta V' / \Delta V$. La courbe de réponse en fréquence du capteur inductif est donnée en représentation réduite $F(\omega)/F(0)$ sur la figure 7, pour différentes tensions d'excitation dV .

Nous constatons que la réponse en fréquence en représentation réduite $F(\omega)/F(0)$ de l'ensemble mini vibreur capteur inductif conditionneur, est indépendante de la tension d'excitation dV , que la fréquence de coupure f_c^* à partir de laquelle l'amplitude commence à décroître est environ égale à 65 Hz, et une pente environ égale à -2 en haute fréquence ($f < 500$ Hz). La fréquence de coupure de 500 Hz du conditionneur est également mise en évidence sur cette figure.

Une mesure du déplacement du vibreur nous a permis d'étalonner l'ensemble et de montrer que $A = 0,009 DV$ où A est l'amplitude en millimètre et DV la perturbation en millivolt.

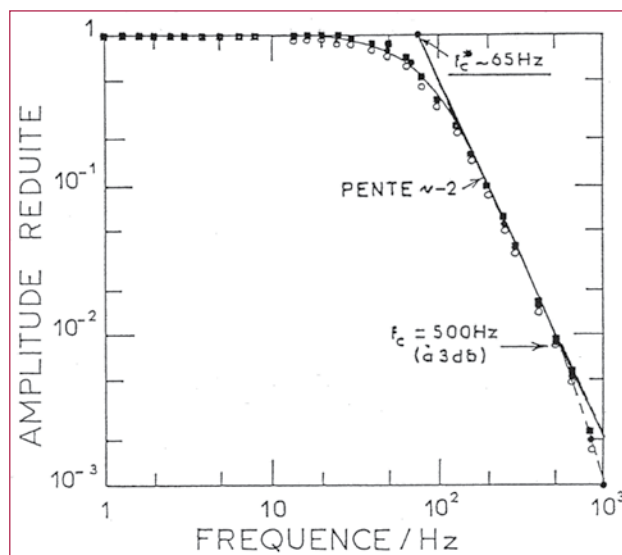


Fig. 7. Réponse en fréquence du système vibrant.
($OA = 0,54$ mm ; $\bullet A = 1,8$ mm ; $\bullet A = 3,6$ mm).

4.3. Conditions Expérimentales

4.3.1-Electrodes

a) Electrodes de travail

Nous avons choisi d'utiliser trois électrodes annulaires de largeur respectives 50mm, 80mm et 6mm, les deux premières électrodes sont en platine, la troisième est en nickel. Ces électrodes annulaires sont placées sur un cylindre isolant. La longueur du cylindre est égale à environ 80mm, son extrémité est conique afin de minimiser l'effet de l'écoulement secondaire. L'électrode est immergée dans la solution à une hauteur h égale à environ 30mm de la surface libre du liquide.

i) Electrodes lisses

Les électrodes lisses sont obtenues par un polissage au papier émeri de grade 1200, puis par un polissage à l'alumine. Elles sont ensuite nettoyées dans un bac à ultrasons, pendant environ trois minutes, afin d'éliminer toutes particules incrustées dans le métal.

b) Contre électrode

La contre électrode, placée au fond de la cellule électrolytique, est une grille de platine de grande surface.

c) Solutions électrolytiques

Nous avons utilisé deux solutions de ferri-ferrocyanure à des concentrations équimolaires $10^{-2}M$, l'une contient du chlorure de potassium (KCl , 1M), elle sera utilisée lors des expériences avec l'électrode de platine; l'autre contient la soude (2N), dans le cas de l'électrode de nickel, pour éviter la corrosion de cette dernière par le chlorure. Notons qu'il faut préparer la solution, électrolytique juste avant son utilisation, afin de limiter les effets dus à la décomposition photochimique du ferri-ferrocyanure.

Le chlorure de potassium (KCl) et la soude ($NaOH$) sont utilisés comme électrolytes supports, dont le rôle est de rendre les effets de migration électrique négligeables. Le volume de solution utilisé est environ de 100 mL et les mesures sont effectuées à température ambiante.



4.3.2- Dispositif expérimental de la chaîne de mesure

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 8. Une tension sinusoïdale dV issue du générateur (Solartron 1250), excite le bobinage du mini vibreur après amplification, la bobine transmet un mouvement mécanique vibratoire, à une plaque sur laquelle sont fixés le capteur de déplacement inductif et l'électrode de travail (voir figure 6).

Le courant traversant l'électrode de travail, est mesuré à l'aide d'une résistance de précision ($1k\Omega$ à $0,5\%$), la contre électrode est reliée à la masse (montage à deux électrodes).

Le courant est amplifié d'un gain G_v fixe égal à 10 , et d'un gain G_2 variable, filtré en mode passe-bande sachant que les fréquences sont respectivement fixées à 2400Hz (passe-bas) et $0,1\text{Hz}$ (passe-haut) durant toute

l'expérience. Le courant moyen est mesuré à l'aide d'un voltmètre RMS et la partie fluctuante est enregistrée sur un magnétophone DAT. Le déplacement du capteur inductif, dont le signal est amplifié d'un gain G_1 , puis filtré dans les mêmes conditions que le courant après avoir traversé un conditionneur (Oscillateur Démodulation) est également enregistré simultanément sur le même magnétophone DAT.

Le courant et la tension proportionnels au déplacement, enregistrés sur bande magnétique sous forme numérique et sont ensuite reconvertis en signal analogique puis transmis à l'analyseur de spectre à transformée de Fourier (F.F.T). Le contrôle des signaux est assuré grâce à un oscilloscope à deux voies.

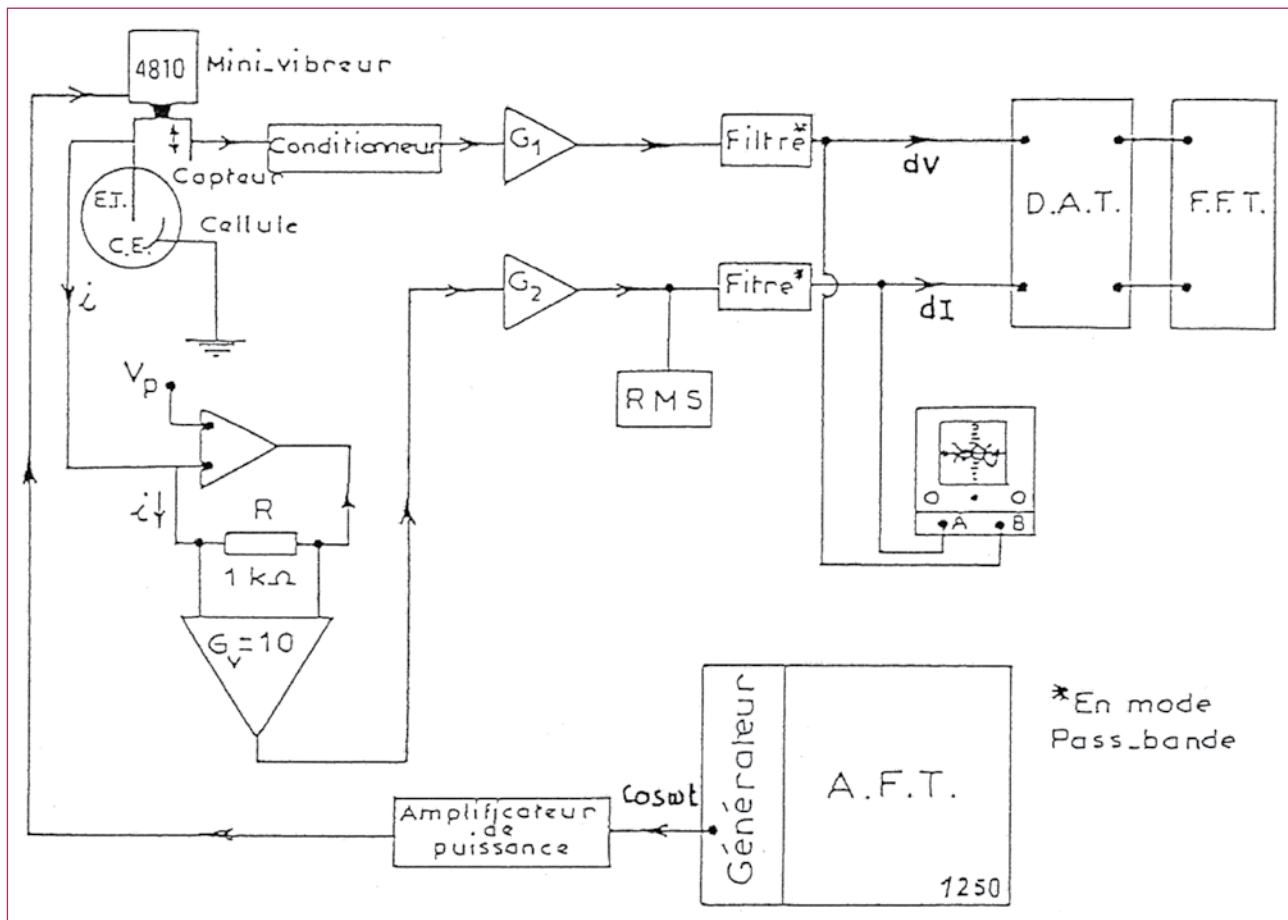


Fig. 8. Montage expérimental de la chaîne de mesure.

4.3.3. Résultats et Discussion

4.3.3.1. Mesures stationnaires

Le tracé expérimental présenté sur la figure 9 montre la courbe courant-potential (I-E) en absence de vibration, relatives à l'état de la surface de l'électrode lisse de largeur L égale à 80mm .

Ce tracé est obtenu en enregistrant point par point les variations du courant au cours d'un balayage de la tension cathodique, en maintenant à chaque point le potentiel fixe pendant quelques minutes, de façon, à obtenir un courant quasi stationnaire. Dans ces conditions, les courbes sont réversibles et reproductibles. Nous observons un domaine

allant de $-500\text{mV} < E < -200\text{mV}$, qui correspond à un palier de diffusion stable, où le courant ne dépend que du transport de matière.

Les potentiels sont fixés à environ -280mV pour la solution de KCl ($1M$) et à environ 220mV pour celle contenant de la soude. Ces deux potentiels correspondent au palier de diffusion de réduction de la réaction redox.

Les courants moyens mesurés étant faibles, le potentiel de la contre électrode de grande surface est le potentiel d'équilibre, le potentiel de l'électrode de travail peut-être fixé par rapport celui de la contre électrode. L'emploi du montage à deux électrodes est ainsi justifié, le dispositif utilisé est un convertisseur courant-tension.

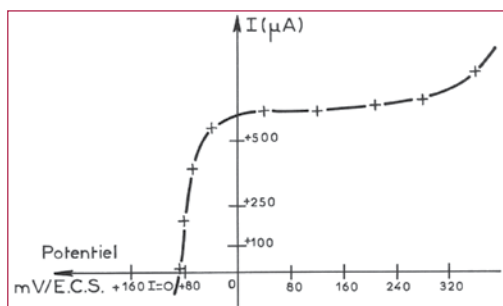


Fig. 9. Courbe courant-potentiel (I-E), en absence de vibration.

4.3.3.2. Courbes « courant limite de diffusion en fonction de la fréquence »

a) Electrodes lisses de largeur 50 mm

Nous avons présenté les variations du courant limite de diffusion, en fonction de la fréquence de vibration (voir figure 10), pour deux tensions d'excitation dV égales à 200 mV et à 400 mV (correspondant à $A = 1,8$ et $3,6$ mm respectivement). Nous remarquons que les points sont situés sur une droite de pente égale à environ 0,5 en basse fréquence et égale à environ $-0,5$ en haute fréquence.

Nous observons que le courant limite de diffusion croît, lorsque la tension d'excitation dV croît. D'après l'expression théorique (36), le flux moyen \bar{J} est proportionnel à l'amplitude de la vibration à la puissance $1/3$, il est donc nécessaire de multiplier chaque valeur du courant limite de diffusion par la fonction de transfert à savoir $[F(0)/F(\omega)]^{1/3}$ afin de tenir compte de la variation de l'amplitude de vibration avec la fréquence.

Le courant ainsi corrigé par la fonction de transfert est reporté sur la figure 11 pour une tension d'excitation de 200 mV, la décroissance obtenue précédemment en haute fréquence disparaît et bien entendu la pente 0,5 est conservée en concordance avec l'expression (36). Sur cette même figure nous avons également reporté les résultats obtenus pour une tension d'excitation de 400 mV, donc pour une amplitude d'oscillation double de la précédente. Les points se superposent si on divise les valeurs par $2^{1/3}$ en accord avec l'expression (36).

L'expression (36) semble donc bien vérifier la dépendance avec l'amplitude de vibration.

Il est apparu qu'au cours de nos expériences que cette dimension de l'électrode de 50 mm était trop faible pour étudier les effets de la rugosité, ceux-ci seront donc abordés avec l'électrode plus large (80 mm).

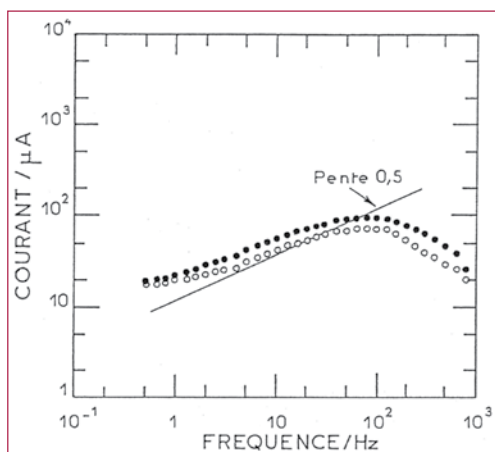


Fig. 10. Variations du courant limite de diffusion en fonction de la fréquence de vibration pour une électrode lisse de 50 mm; pour deux tensions d'excitation : (o) 200 mV - 400 mV).

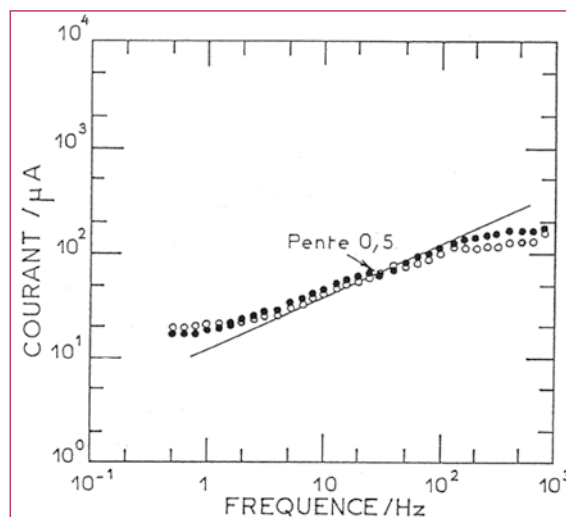


Fig. 11. Courbes corrigées par la fonction de transfert $(F(0)/F(\omega))^{1/3}$ des points expérimentaux de la figure 13 ; (o) 200 mV ; • 400 mV).

b) Electrodes de largeur 80 mm

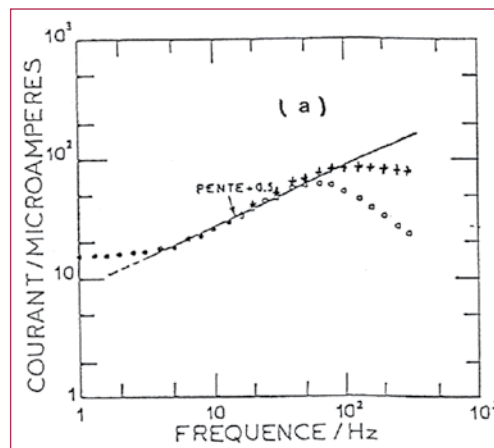
Les diagrammes reportés sur la figure 12, représentent les variations du courant limite de diffusion en fonction de la fréquence de la vibration, pour une tension d'excitation dV égale à 60 mV, sachant que la tension de polarisation est fixée à une valeur correspondant au palier de diffusion.

Etant donné que le flux moyen \bar{J} est proportionnel à l'amplitude de la vibration à la puissance $1/3$, nous avons porté les valeurs du courant limite de diffusion, mesurées expérimentalement, et les valeurs de celui-ci corrigées par la fonction de transfert, à savoir $[F(0)/F(\omega)]^{1/3}$ sur les trois figures 12(a), 12(b) et 12(c), respectivement pour l'électrode lisse et rugueuse de grade P180 et P80.

-En basse fréquence le courant limite de diffusion est indépendant de la fréquence de vibration, la convection naturelle ainsi que la diffusion moléculaire sont prédominantes par rapport à la convection imposée par la vibration.

-En fréquence intermédiaire, la pente mesurée est égale à environ 0.5 ; et la convection imposée par la vibration, ce qui correspond aux conditions d'application de l'équation (36) prédomine. Sur la figure 12 (d), les résultats obtenus pour différents états de la surface, montrent que le courant limite de diffusion moyen croît légèrement avec la rugosité.

-Pour des fréquences supérieures à 100Hz, la loi quasi stationnaire n'est plus vérifiée, le courant corrigé étant alors pratiquement indépendant de la fréquence.



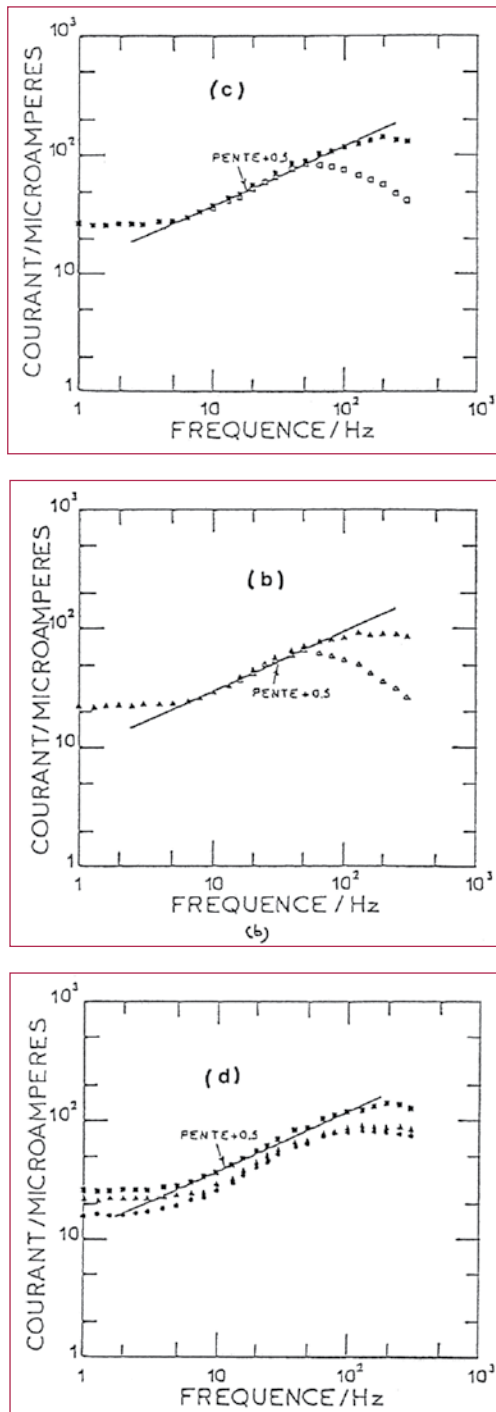


Fig. 12. Variation du courant limite de diffusion en fonction de la fréquence de vibration pour une électrode de 80 mm (tension $DV = 60$ mV et le potentiel $V_p = -280$ mV) : (a) Lisse ; (b) Rugueuse P180 ; (c) Rugueuse P80. (o), (Δ), (\square) correspond aux points expérimentaux ; (+), (Δ), (\star) correspond aux points expérimentaux corrigés par la fonction de transfert $(F(0)/F(\omega))^{1/3}$; (d) Les points expérimentaux corrigés par la fonction de transfert $(F(0)/F(\omega))^{1/3}$ pour les trois états de la surface de l'électrode présentés en (a), (b), (c).

Dans le domaine de fréquence 10Hz–65Hz, $(I-I_0)$ est proportionnel à la fréquence, la décroissance observée au delà de 65 Hz est due à la fonction de transfert du système vibrant (voir figure 6). Cet effet peut-être corrigé si on suppose ainsi que le suggère l'expression (3) que $(I-I_0)$ est proportionnel à l'amplitude A . Par ailleurs une étude a été faite sur l'électrode lisse ou rugueuse de largeur 6 mm,

l'ensemble des points expérimentaux ont été corrigés par la fonction de transfert réduite $F(0)/F(\omega)$. Les points corrigés sont alors parfaitement alignés sur droite de pente 1. La loi empirique du "film étiré" semble donc bien vérifiée.

Il semble donc que pour un rapport (A/L) supérieur à 1, la loi quasi stationnaire soit vérifiée et que pour un rapport (A/L) inférieur à 1 ce soit la loi "film étiré" qui soit applicable.

Compte tenu de cette vérification de la loi empirique pour une large électrode, il est intéressant de revenir aux résultats de la figure 11. Lorsque la fréquence augmente, l'amplitude de vibration décroît (voir figure 7). Donc en haute fréquence, pour $f > 100$ Hz le rapport (A/L) n'est plus supérieur à 1 et ainsi la loi quasi stationnaire n'est plus applicable. On peut penser en revanche qu'alors la loi film étiré est applicable. Dans le domaine haute fréquence une variation linéaire avec la fréquence est clairement mise en évidence. Cette étude expérimentale semble ainsi montrer que le paramètre essentiel à prendre en considération pour l'analyse des électrodes vibrantes soit le rapport amplitude de vibration sur dimension de l'électrode.

Si ce rapport est supérieur à 1, le modèle quasi stationnaire est vérifié, s'il est inférieur à 1 la loi empirique du "film étiré" décrit convenablement la variation du courant avec la fréquence et l'amplitude de vibration. Remarquons toutefois que ce dernier modèle repose sur une loi empirique aucune démonstration complète n'étant, à notre connaissance, donnée dans la littérature. On peut simplement faire un argument que les conditions du transfert correspondent alors à un problème non linéaire et qu'une solution analytique semble actuellement hors de portée.

4.3.3. Analyse temporelle et de densité spectrale de puissance (dsp) du courant

Dans l'état quasi stationnaire, le flux instantané est donné par l'expression (35), il est proportionnel à $|\cos^{1/3}(\omega t + \pi/4)|$. La figure 13(a) montre la dépendance en temps de la fonction $|\cos^{1/3} \omega t|$ à 5Hz, celle-ci est périodique avec une période $T = 1/2\omega$, mais non sinusoïdale. Le module de la transformée de Fourier de cette fonction, est présenté sur la figure 13(b), à 5Hz, nous observons un premier pic large qui apparaît à 10Hz, c'est-à-dire 2ω et puis les harmoniques 20Hz ; 30Hz ...

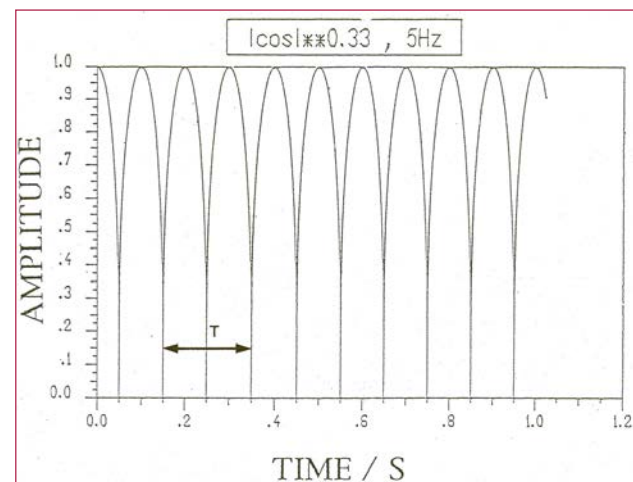


Fig. 13. (a) Dépendance en temps de la fonction $|\cos^{1/3} \omega t|$.

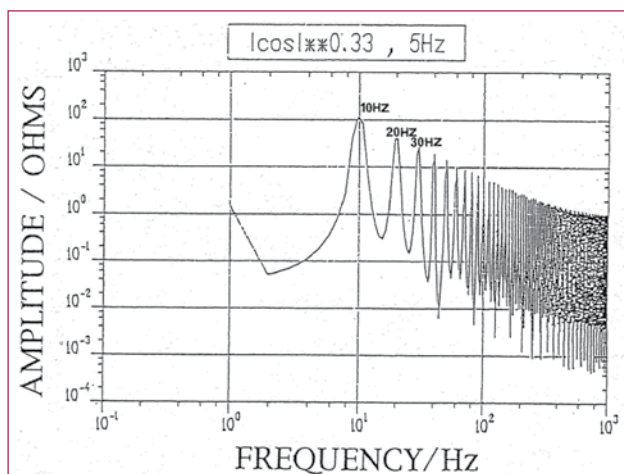


Fig. 13. (b) Module de la transformée de Fourier de la fonction $|\cos^{1/3}\omega t|$.

Compte tenu du tracé de la fonction $|\cos^{1/3}\omega t|$ en fonction du temps t (figure 13(a)), et les variations du courant cathodique en fonction du temps, et de la position de l'électrode (voir figure 1, d'après [5]); nous observons une singularité qui apparaît à la demi période ($T/2$) sur la courbe théorique (figure 13(a)), et inexistante sur la figure 1, cette différence est due quand l'électrode oscille, ces deux bords d'attaque jouent un rôle plus ou moins symétrique, qui créent un écoulement secondaire et les courants correspondants à chaque demi période de vibration sont inégaux, nous pouvons l'attribuer aussi à la relaxation des espèces qui se trouvent dans la solution. D'après la figure 13(b), on peut intuitivement tout en restant dans le cadre de l'hypothèse quasi stationnaire que la réponse de l'amplitude des différentes harmoniques devrait suivre la même loi.

a) Electrode Lisse

Vibration à 3Hz :

Le courant est périodique et la période T correspond à $3Hz$, une déformation du signal apparaît à $T/2$, le système n'est pas considéré comme symétrique. A cette fréquence de vibration le régime de la convection naturelle prédomine.

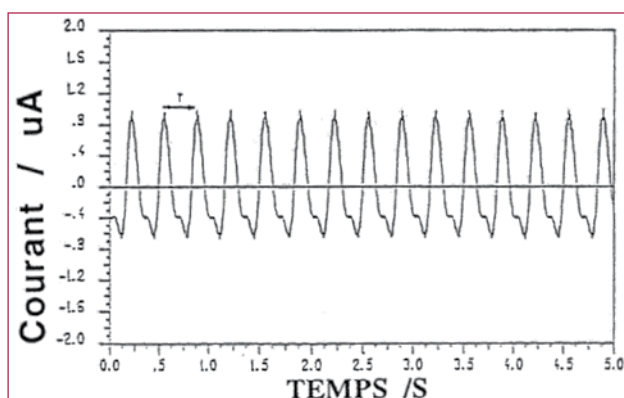


Fig. 14. (a) Variation du courant en fonction du temps pour l'électrode lisse à 3Hz.

La figure 14(b), montre la dsp du signal temporel de la figure 14(a), un large pic apparaît à la fréquence $3Hz$, et les harmoniques $6Hz, 9Hz \dots$ Présentent des amplitudes qui vont en décroissant. On peut penser que si le système était symétrique, le pic à $3Hz$ disparaîtrait, ceci sera valable à toutes les fréquences de mesure.

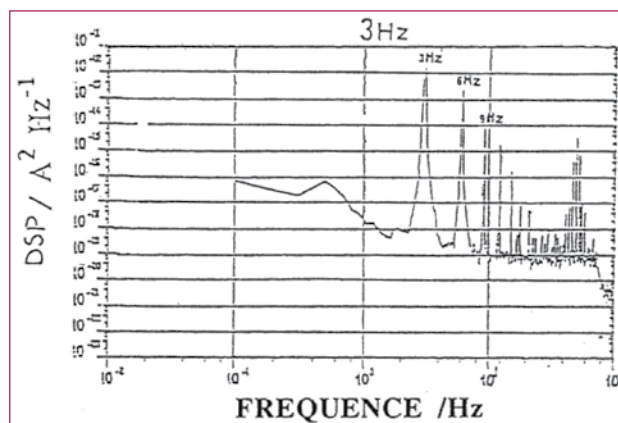


Fig. 14. (b) dsp à 3Hz pour l'électrode lisse.

Vibration à 17Hz :

Le courant peut-être considéré comme périodique, la période égale à $T/2$, et les courants correspondants à chaque oscillation sont égaux (le système est alors considéré symétrique), les variations du courant en fonction du temps à $17Hz$ sont reportées sur la figure 15(a), des résultats analogues sont obtenus jusqu'à $65Hz$.

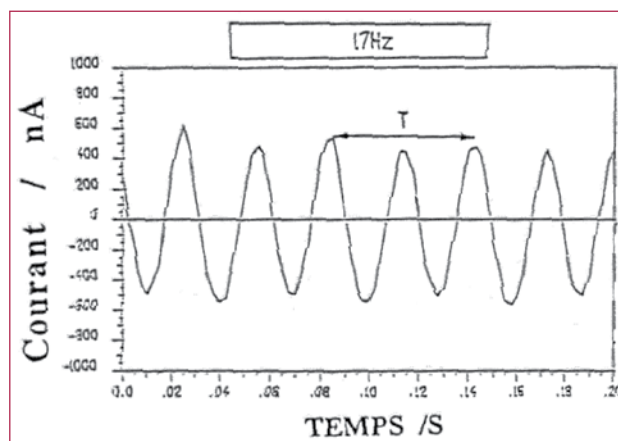


Fig. 15. (a) Variation du courant en fonction du temps pour l'électrode lisse à 17Hz.

Etant donné que le système est considéré symétrique à $17Hz$, nous observons un pic à $34Hz$ qui se trouve à deux décades près plus grand que le pic du $17Hz$. Un pic à $50Hz$ dû au secteur, crée à son tour le pic à $67Hz$ etc. Cette bande de fréquence correspond au domaine "quasi stationnaire" (voir figure 15(b)).

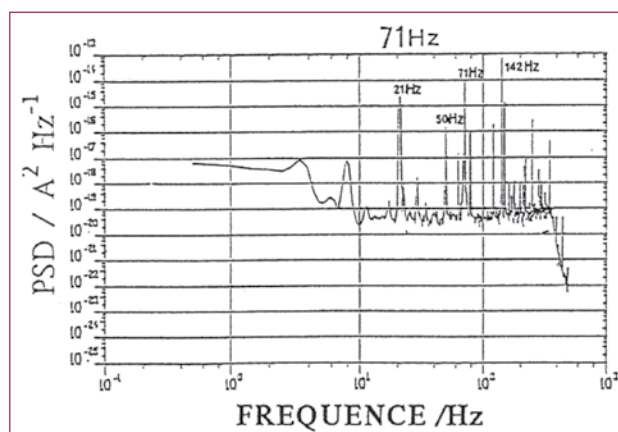


Fig. 15. (b) dsp à 17Hz pour l'électrode lisse.



Vibration à 71Hz :

Pour les fréquences supérieures, par exemple à 71Hz, une oscillation à fréquence double apparaît à $T/2$, le système n'est pas symétrique dans cette gamme de fréquence (voir figure 16(a)).

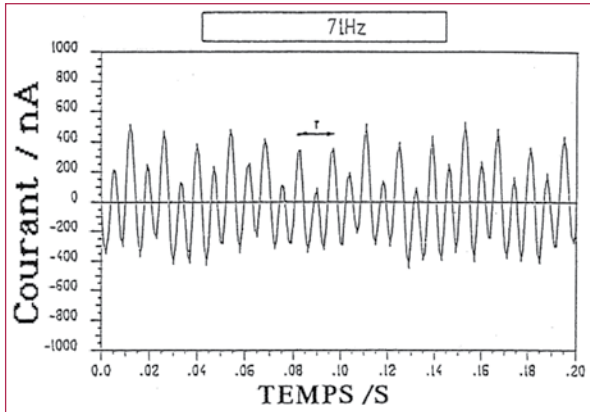


Fig. 16. (a) Variation du courant en fonction du temps pour l'électrode lisse à 71Hz.

La figure 16(b) montre que la valeur de l'amplitude du pic à la fréquence double (2ω), est légèrement supérieure à celle de la fréquence (ω) (de l'ordre d'une décade), à cette fréquence de vibration, un pic apparaît aussi à 50Hz, et donne à son tour des fréquences $(\omega/2\pi + 50)$, $(\omega/2\pi - 50)$, $(2\omega/2\pi + 50)$, $(2\omega/2\pi - 50)$, $(100 - \omega/2\pi)$...

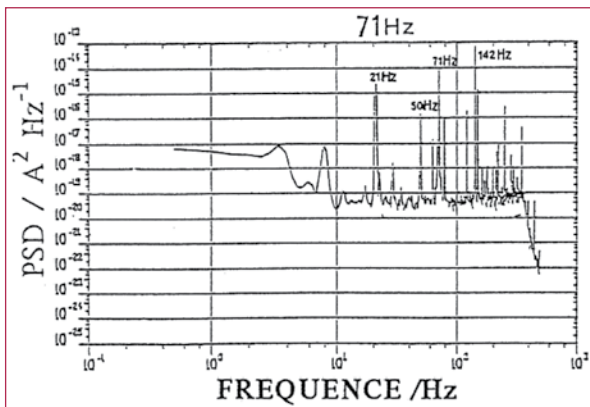


Fig. 16. (b) dsp à 71Hz pour l'électrode lisse.

Vibration à 17Hz :

Une oscillation à fréquence double apparaît à $T/2$ (correspondant à 34Hz), de faible amplitude, le courant est très grand, comparé au courant traversant l'électrode lisse (rapport $\approx 3,4$).

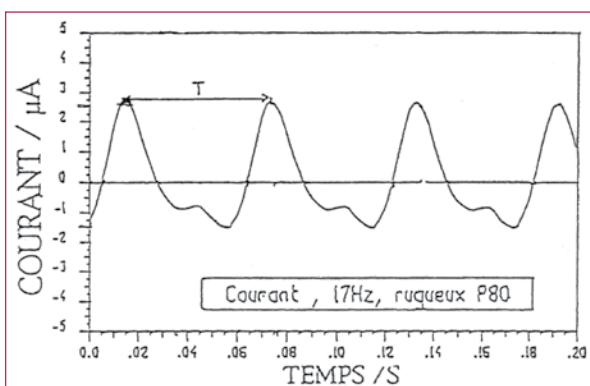


Fig. 17. (a) Variation du courant en fonction du temps pour l'électrode rugueuse à 17Hz.

La figure 17(b) montre une amplitude du pic à la fréquence double (34Hz), est inférieure à celle de 17Hz (environ une décade), par contre ces deux amplitudes sont supérieures à celles de l'électrode lisse.

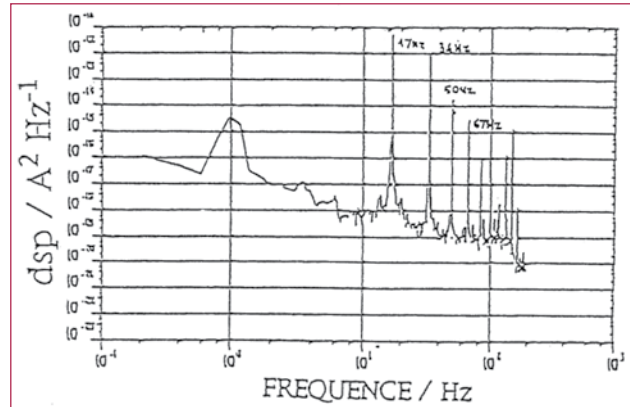


Fig. 17. (b) dsp à 17Hz pour l'électrode rugueuse.

Vibration à 71Hz :

La figure 18(a) montre une courbe similaire à celle déjà obtenue à 3Hz (figure 14(a)), le courant est périodique, de période T , par ailleurs nous relevons un courant plus important.

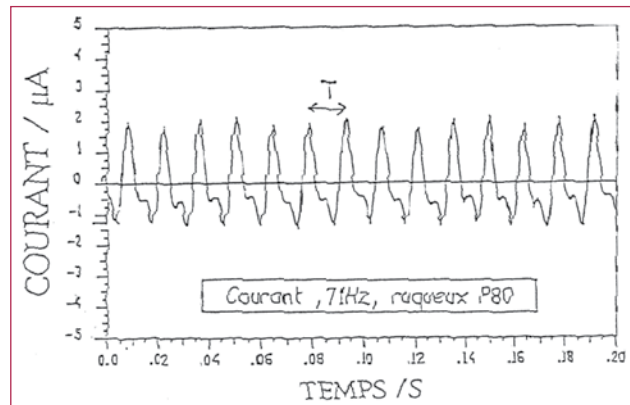


Fig. 18. (a) Variation du courant en fonction du temps pour l'électrode rugueuse à 71Hz.

En revanche, les amplitudes du terme fondamentale (en ω) et du premier harmonique (en 2ω) montrent des augmentations de deux ou trois ordres de grandeurs par rapport au cas lisse illustré sur la figure 18(b), un pic à 50Hz apparaît et crée à son tour des sous harmoniques (figure 18(b)).

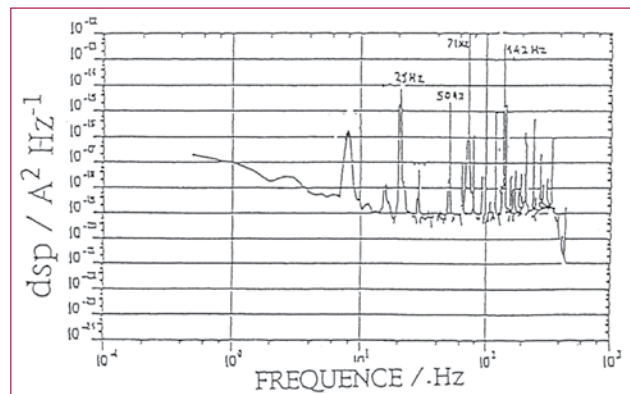


Fig. 18. (b) dsp à 71Hz pour l'électrode rugueuse.

4.3.3.4. Analyse des densités spectrales de puissance (dsp)

Sur la figure 19(a), l'amplitude du pic correspondant à la fréquence de modulation a été reportée en fonction de la fréquence, sur cette même figure l'amplitude de la première harmonique a été également tracée. Pour les basses fréquences (inférieures à 7Hz), correspondant au régime pour lequel le courant continu reste constant, l'amplitude du fondamental est plus grande que celle de la première harmonique, par contre lorsque la fréquence croît au delà de 7Hz l'amplitude du fondamental (en ω) décroît très fortement (pente environ $-1,5$) alors que la première harmonique (en 2ω) croît avec une pente voisine de $0,5$ (pente analogue à celle du courant continu en accord avec l'équation (1,35), c'est-à-dire toutes les amplitudes harmoniques doivent varier en $\omega^{1/2}$). Cette description reste valable jusqu'à environ 70Hz, fréquence pour laquelle l'amplitude du fondamental se stabilise et recommence à croître.

Dans la gamme de fréquence 7Hz-70Hz, l'amplitude de la première harmonique est nettement plus grande que celle du fondamental en bonne accord avec la théorie. Nous retrouvons ici encore la gamme de fréquence mise en évidence précédemment pour laquelle la théorie quasi stationnaire peut s'appliquer. Pour des fréquences supérieures à 70Hz, l'amplitude du fondamental cesse de décroître alors l'amplitude de modulation commence elle à décroître. Cette fréquence correspond à la transition vers le régime dit "film étiré" [1,2] et pour lequel nous manquons de support théorique. Au vu de ces résultats on peut néanmoins penser que ce dernier régime n'est pas caractérisé par un courant présentant une fréquence double de celle de la perturbation.

Sur la figure 19(b), les mêmes grandeurs sont reportées mais pour une électrode rugueuse. Ainsi que cela avait été remarqué sur l'analyse des densités spectrales de puissance aucun écart significatif apparent entre le fondamental (en ω) et la première harmonique (c'est-à-dire 2ω). Certes, pour cette dernière, l'amplitude croît comme précédemment avec une pente de $0,5$, mais l'amplitude du fondamental n'est jamais négligeable. Cette figure illustre bien le problème rencontré pour l'étude des électrodes rugueuses à l'aide des électrodes vibrantes : le courant continu, le fondamental ainsi que les différentes harmoniques dépendent de la rugosité dans l'ensemble du domaine de fréquence. Aucune fréquence caractéristique n'a pu être mise en évidence comme cela avait été le cas pour les impédances EHD, et le fait de travailler en condition non linéaire rend la solution complète du problème pour une surface rugueuse très complexe, l'augmentation du fondamental est un effet de la micro rugosité. Probablement un effet local (ne joue pas sur les écoulements secondaires).

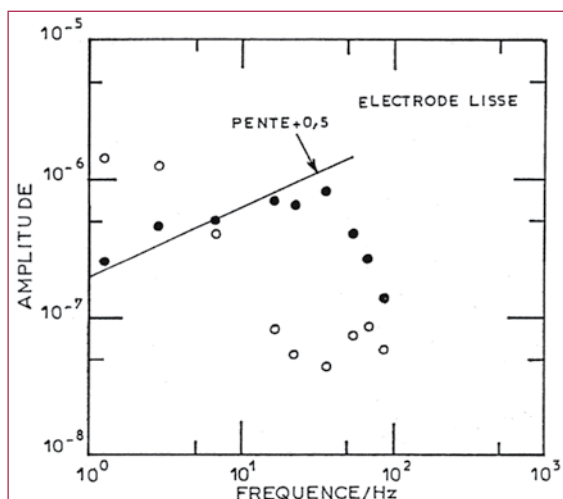


Fig. 19. (a) Amplitude du fondamental (en ω) (o) et du premier harmonique (en 2ω) (•).

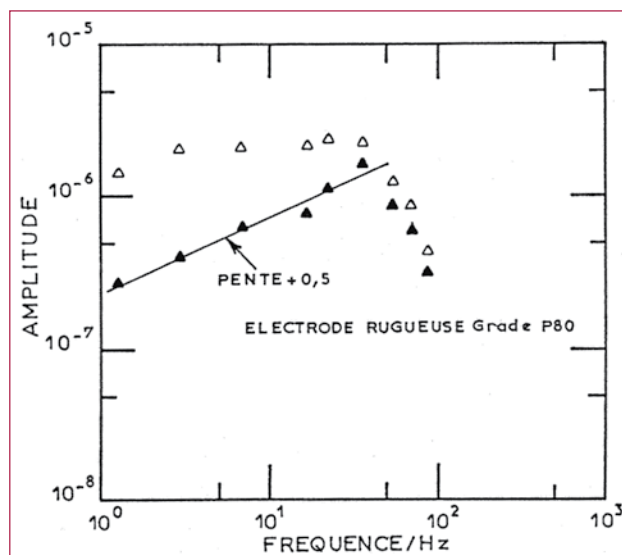


Fig. 19. (b) Amplitude du fondamental (en ω) (Δ) et du premier harmonique (en 2ω) (\blacktriangle).

5. CONCLUSION

Dans cette étude nous nous sommes intéressés au transport de matière vers une électrode annulaire de largeur L vibrant parallèlement à son plan. La gamme de fréquence choisie a été 0.5Hz-1kHz. Le paramètre essentiel, mis en évidence dans ce travail, est le rapport de l'amplitude de vibration A sur la dimension de l'électrode L . Si ce rapport A/L est supérieur à 1 ($A/L > 1$), alors le modèle dit quasi stationnaire peut-être utilisé, nous avons en particulier vérifié la dépendance du courant moyen suivant la racine carrée de la fréquence de modulation et de la racine cubique de l'amplitude de vibration. Nous avons également montré par la mesure des densités spectrales de puissance, que l'amplitude de la première harmonique est nettement plus grande que celle du fondamental.

Si ce rapport A/L est inférieur à 1 ($A/L < 1$), l'ensemble de nos résultats correspondent au modèle empirique dit "film étiré" [1,2], et le courant varie alors linéairement avec la fréquence et avec l'amplitude de modulation.

L'utilisation de l'électrode vibrante afin de caractériser les rugosités, n'a pas donné les résultats escomptés. Le courant stationnaire, dans le domaine correspondant au régime quasi stationnaire, semble suivre une loi analogue à celle obtenue pour l'électrode lisse mais avec un coefficient d'amplification lié à la rugosité. Cette dépendance de la rugosité est trop faible pour que l'on puisse envisager de l'utiliser comme critère pour caractériser l'état de surface.



6. LISTE DES SYMBOLES

–	valeur moyennée dans le temps
Re	partie réelle
~	quantité fluctuante

Minuscules latines :

c	concentration ($mole.cm^{-3}$)
$c_{\bar{y}}$	concentration au sein de la solution (s^{-1})
dV, dV'	tension d'excitation temporelle ($Volt$)
f, f_c^*, f_c	fréquence ; fréquence de coupure de l'ensemble (capteur, conditionneur, mini vibreur) ; fréquence de coupure du conditionneur (Hz)
f, f', g, g'	variables d'intégration
h	hauteur du mini vibreur.
i	nombre complexe $i^2 = -1$.
k	coefficient du transport de matière.
r, θ, z	coordonnées cylindriques dans les directions radiale, tangentielle et normale.
t	temps (s).
v_r, v_θ, v_z	composante de la vitesse du dans les directions radiale, tangentielle et normale.

Majuscules latines :

A	amplitude de la vibration (cm).
C_1, C_2, C_3	constantes d'intégration.
D	coefficient de diffusion moléculaire ($cm^2.s^{-1}$).
E	potentiel ($Volt$).
F	nombre de Faraday ($96500 C$).
$F(\omega)$	réponse du capteur mini vibreur, conditionneur (s^{-1}).
F_{max}	réponse maximale (s^{-1}).
$F(\omega)/F_0$	amplitude réduite du capteur-mini-vibreur.
K	constante d'intégration réelle ou complexe.
G_1, G_2, G_v	gains des amplificateurs différentiels.
I, I_0	courant ; courant moyen et courant stationnaire (A).
L	largeur de l'électrode (cm).
N, J	flux de matière ($mole.cm^2.s^{-1}$).
R	résistance (Ω)
R_0	rayon du cylindre (cm)
S	gradient de vitesse (s^{-1}).
T	période de pulsation, $T = 2p/\omega$ (s).
V_{CE}	potentiel de la contre-électrode ($Volt$).
V_E	potentiel d'équilibre ($Volt$).
V_p	potentiel de palier de diffusion ($Volt$).

Groupement adimensionnel :

Re	nombre de Reynolds $Re = \omega AL/D$.
Sc	nombre de Schmidt $Sc = v/D$.
$Sh, (Sh_{sta})$	nombre de Sherwood, (Sherwood stationnaire) $Sh = kL/D$.

Minuscules grecques :

η	dérivée partielle.
d	épaisseur de la couche de diffusion (cm).
λ, λ'	constantes empiriques.
h	variable adimensionnelle ($\eta = (r - R_0)$).
n	viscosité cinématique $cm^2.s^{-1}$.
ω	pulsation, $\omega = 2pf$ ($rad.s^{-1}$)
f	diamètre du mini vibreur (mm)
x	variable adimensionnelle $\xi = 3$.
DV	tension d'excitation ($Volt$)

Majuscules grecques :

Γ	fonction gamma.
----------	-----------------

7. REFERENCES

- [1] A.M.Al Taweel and I. Ismail, "Comparative analysis of mass transfer at vibrating electrodes", J. of Applied Electrochemistry, Vol 6, p.559, (1976).
- [2] K.W. Pratt, J. and Denis C. Johnson, "Vibrating wire electrodes" –I literature review, design and evaluation, Electrochimica, Acta, 27, p.1013, (1982).
- [3] S.Y.A. Popov and K. A. Rybyanets, "Influence of vibration of the electrode on the rate of electrolytic deposition of metals", Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol 38, N°8, pp 1766-1770, (1965).
- [4] Ming Biann Liu, G.M. Cook, N.P.Yao and J.R. Selman, "Vibrating zinc electrodes in Ni/Zn Batteries", J.Electrochem. Soc, Vol 129, N°5, p.913, (1982).
- [5] M.B. Liu, G.M. Cook, N.P.Yao and J.R. Selman, "Mass transfer at longitudinally Vibration", J.Electrochem. Soc, Vol 129, p.1955, (1982).
- [6] J. Podešta, G.F. Paùs and A.J. Arvia, "Ionic mass transfer at horizontal disc electrodes under longitudinal vibration", Electrochimica Acta, Vol 19, pp 583-589, (1974).
- [7] Sheila A. Schuette and Richard L. Mc Creery, "Hydrodynamically modulated alternating current voltammetry", Analytical Chemistry, Vol 59, pp 2692-2699, (1987).
- [8] Sheila A. Schuette and Richard L. Mc Creery, "Efficient Hydrodynamic modulation voltammetry with a microcylinder electrode" Analytical Chemistry, 58, p.1728, (1986).
- [9] A.Kimla, J.Miicka and K. Olysar, "Mass transport to vibrating electrode" Collect Czechoslovak. Chem. Commun, 56, p.296, (1991).
- [10] H. Schlichting, "Boundary layer Theory", Mc Graw-Hill, New-York, Chapter 5, (1968).
- [11] M. A. Lévêque, "Transmission de chaleur par convection", Ann. Mines, 13, p.283, (1928).