

TPf Techniques de mesure - Mesure de concentrations en phase gazeuse

J. Jakubowski - Laboratoire d'énergétique industrielle (LENI)

3 mars 2010

Table des matières

1	Définition et applications de la chromatographie en phase gazeuse	2
2	Le <i>Flame Ionization Detector</i>	3
2.1	Linéarité de la réponse	4
2.2	Réponse aux différents HC	5
2.3	Influence de l'oxygène	6
3	Le <i>Fast Flame Ionization Detector</i>	6
4	Délai de réponse et temps de réponse	8
4.1	Causes du délai et du temps de réponse	8
4.2	Modélisation des capteurs	9
4.3	Calcul du délai de réponse	11
4.3.1	Hypothèses	11
4.3.2	Formules pratiques (sans démonstration)	12
4.3.3	Application au problème	12
4.4	Calcul du temps de réponse	14
4.4.1	Hypothèses	14
4.4.2	Formules pratiques (sans démonstration)	14
4.4.3	Application au problème	14
5	Autres capteurs pour la chromatographie en phase gazeuse*	14
5.1	Les capteurs à conductivité thermique (TCD)*	14
5.2	Autres capteurs à ionisation (ID)*	15
5.3	Intégration des capteurs dans un chromatographe*	15
6	Travail pratique	16
6.1	Partie stationnaire (profils de concentration)	16
6.2	Partie transitoire (dynamique du capteur)	17
A	Théorie du délai de réponse*	20
B	Théorie du temps de réponse*	23

Nomenclature

Symboles romans

a	Vitesse du son	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
A	Section d'un tube	m^2
$C, \bar{C}, C_{\text{étalon}}, C_{\text{max}}$	Concentration [-, moyenne, étalon, maximale]	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
c_p	Chaleur spécifique isobare	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
c_v	Chaleur spécifique isochore	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
D	Diamètre d'un tube	m
f, \bar{f}	Coefficient de friction [-, moyen]	-
I, I_0	Courant électrique FID [-, FID avec gaz zéro]	A
K	Coefficient de diffusion	-
L	Longueur d'un tube	m
\dot{m}	Débit massique	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
M	Nombre de Mach u/a	-
n	Nombre d'atome de carbone dans une molécule	-
p	Pression	Pa
$\dot{Q}_{\text{éch}}$	Débit volumique d'échantillon	$\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$
r, \bar{r}	Coordonnée radiale [-, normalisée dans un tube]	m
r	Coef. de proportionnalité du FID	$\text{Coulomb}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	Constante spécifique de l'air	$287 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-
T	Température	K
u, u_{max}	Vitesse [-, maximale]	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
V	Volume	m^3
x	Coordonnée longitudinale dans un tube	m

Indices et exposants

$*t$ Conditions à la limite thermique

Symboles grecs

γ	Rapport calorifique c_p/c_v	-
μ	Viscosité dynamique	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	Masse volumique	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
τ_d	Délai de réponse	s
τ_t	Temps de réponse	s

Acronymes

FID	Flame Ionization Detector
Fast-FID	Fast Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
HC	Hydrocarbures
TCD	Thermal Conductivity Detector

Note Les informations qui ont été introduites à titre de complément et qui ne sont pas absolument nécessaires pour le TP sont marquées d'un astérisque *.

1 Définition et applications de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie désigne un ensemble de techniques pour identifier et séparer les composés d'un mélange. La chromatographie (littéralement écrite

Application	Composés chimiques
Mesure de la pollution atmosphérique	Oxydes d'azote (précurseurs de l'ozone NO_x [0 à $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]), hydrocarbures C_mH_n (méthane CH_4), gaz à effet de serre (CO_2 , réfrigérants), composés soufrés (dioxyde de soufre SO_2 [0 à $350 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]), particules fines.
Analyse de l'atmosphère de Titan [8]	N_2 [98.4%], CH_4 [1.6%]
Détection de drogues (dans l'air, l'urine, le sang ou les cheveux)	Héroïne, cocaïne, amphétamines, etc.
Détection d'explosifs [6]	Nitroaromatique (-1,3,5 trinitrotoluène (TNT) [1 partie par milliard]), esters nitriques (nitroglycérine), nitramines (hexogène (RDX) [1 partie par trillion]) et peroxydes organiques.
Analyse des incendies	Hydrocarbures.
Analyse de la fumée de cigarette [9]	Oxydes d'azote NO_x [16-600 μg par cig.], ammoniac NH_3 [10-500 μg par cig.], acide cyanhydrique [130-380 μg par cig.].

TABLE 1 – Quelques applications courantes de la chromatographie en phase gazeuse et les composés chimiques recherchés. Les composés particuliers sont indiqués entre parenthèses. Les ordres de grandeurs des concentrations sont indiqués entre crochets.

de la couleur) a été utilisée pour la séparation des pigments des plantes. L'objet de ce TP est la chromatographie *en phase gazeuse* et en particulier l'étude théorique et expérimentale d'un appareil de mesure de concentrations gazeuses, le *Flame Ionization Detector* (FID).

La chromatographie en phase gazeuse connaît beaucoup d'applications. Parmi les applications les plus connues ou les plus spectaculaires, on peut mentionner la mesure de la pollution atmosphérique, la détection des drogues et des explosifs, l'analyse des causes des incendies, l'analyse des atmosphères de Mars, Venus et de Titan, etc. Le Tableau 1 montre quels sont les composés chimiques typiques détectés dans quelques applications.

2 Le *Flame Ionization Detector*

Le *Flame Ionization Detector* (FID) fait partie des capteurs à ionisation. Il est très utilisé pour la mesure de concentration en hydrocarbures.

La Figure 1 montre un schéma de principe du FID. L'échantillon gazeux à analyser (A) est mélangé à un combustible (souvent de l'hydrogène) (B), un gaz inerte (hélium) et de l'oxygène ou de l'air (C). Le mélange est allumé et consommé dans une flamme (D). On constate expérimentalement que les molécules d'hydrocarbure se ionisent durant la combustion, c'est-à-dire qu'elles se chargent électriquement. (Le processus de ionisation est décrit plus loin.) Les molécules d'hydrocarbure ionisées sont ensuite collectées par une cathode (E), dont la différence de potentiel avec l'anode (F) est d'environ 200 V. La présence

des ions entre les électrodes permet à un courant de s'établir dans un circuit d'amplification (GS). C'est en mesurant l'intensité du courant que l'on mesure le nombre d'ions d'hydrocarbures. La connaissance du débit de l'échantillon permet de déduire la concentration en hydrocarbures.

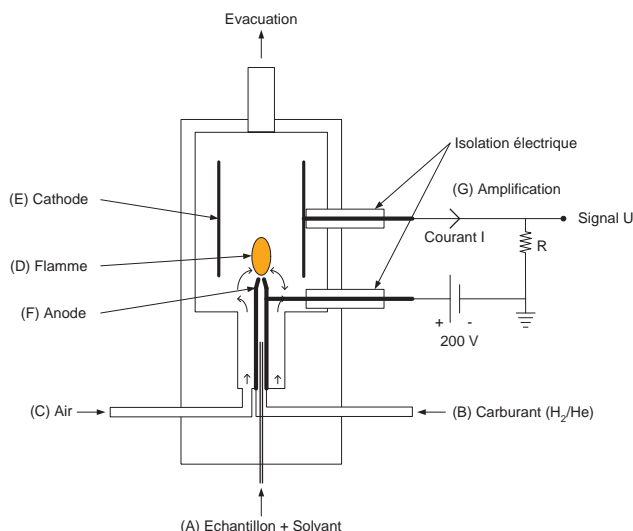
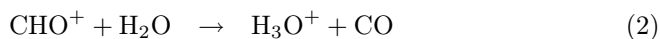


FIGURE 1 – Schéma de principe du FID.

Le processus de combustion est complexe [7] et sa compréhension fait encore l'objet d'études. Il est néanmoins admis que les hydrocarbures se ionisent en majorité selon :



Il existe de nombreuses possibilités pour les ions CHO^+ de se recombinaison avant d'être collectés par l'anode. Il est également admis que le mode de recombinaison dominant est :



2.1 Linéarité de la réponse

Malgré la complexité de la combustion et la possibilité qu'ont les ions de se recombinaison, le FID possède la propriété remarquable de fournir un signal (l'intensité du courant) linéaire avec la concentration des composants de l'échantillon. La relation entre le signal I et la concentration C (en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) d'un composé de l'échantillon peut donc être écrite comme :

$$I(C) = r \cdot \dot{Q}_{\text{éch}} \cdot C \quad (4)$$

où r est le coefficient de proportionnalité du FID et \dot{Q} le débit volumique d'échantillon. La valeur de r dépend des composés en présence dans l'échantillon. Par exemple, dans le cas où l'échantillon ne contient que des hydrocarbures aliphatiques (c'est-à-dire non-aromatique) de formule C_nH_m , la combustion produit $2.6 \cdot 10^{-6}$ ions par atome de carbone introduit. Cela correspond à

une production de charge de $\alpha = 0.245$ Coulomb par mole de composé. Si la molécule d'hydrocarbure possède n atomes de carbone, la production de charge devient $r = \alpha \cdot n$ Coulomb par mole de composé et donc :

$$I([C_nH_m]) = 0.245 \cdot n \cdot \dot{Q}_{\text{éch}} \cdot [C_nH_m] \quad (5)$$

Les principales causes de non-linéarité sont la concurrence entre la production et la recombinaison des ions, la ionisation par un champ électrique trop important ou la perte des charges hors du champ électrique. En pratique, l'erreur entre la concentration vraie et la concentration par linéarisation ne dépasse pas 1.5% de la valeur, et ce sur 6 à 7 ordres de grandeur en courant (ou en concentration) [1].

2.2 Réponse aux différents HC

Dans le cas où les composants de l'échantillon sont des hydrocarbures (C_nH_m), le signal est proportionnel au nombre d'atomes de carbone dans la molécule. Le FID peut donc être considéré comme un compteur d'atomes de carbone.

Toutefois le FID peut répondre différemment à d'autres types de molécules. Dans les éthers (atome d'oxygène lié à des chaînes carbonées), la liaison entre l'atome d'oxygène et un des atomes de carbone est conservée et cet atome de carbone ne répond pas. On aura alors $r = \alpha(n - 1)$. Ainsi l'éther diéthylique ($C_4H_{10}O$, utilisé comme anesthésique) répond comme un hydrocarbure à trois atomes de carbone. Dans les alcools (composés dont un des carbones est lié un groupement OH), l'atome de carbone lié au groupement OH répond comme un demi-carbone. On aura donc $r = \alpha(n - 0.5)$.

Plus particulièrement, le CO et le CO₂ ne sont pas détectés par le FID.

La Figure 2 (partie gauche) montre les réponses typiques pour les esters, aldéhydes, cétones et éthers. On voit que, en moyenne, un des carbones de la molécule ne répond pas. La Figure 2 (partie droite) montre les réponses pour des alcools primaires, secondaires et tertiaires. En moyenne, un demi-carbone de la molécule ne répond pas.

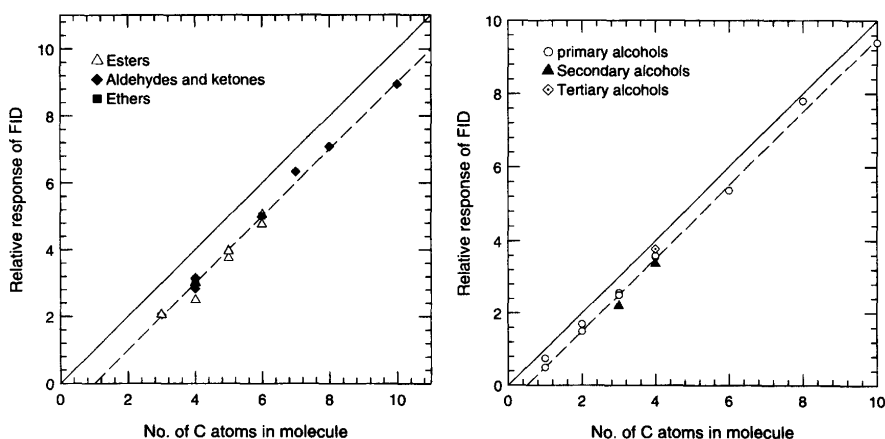


FIGURE 2 – Réponses de quelques esters, aldéhydes, cétones et éthers (à gauche) et de quelques alcools (à droite). (Source : [1].)

2.3 Influence de l'oxygène

La présence d'oxygène influence la température de la réaction, la géométrie de la zone de la flamme où les ions sont produits et la compétition entre production et recombinaison des ions. L'importance de cette influence dépend de la conception de l'appareil et des conditions d'utilisation (débit du carburant de la flamme). Toutefois on observe en pratique que cette influence peut être diminuée en diluant le carburant dans le l'hélium. Le rapport de dilution est souvent 40%H pour 60%He.

La dépendance du signal à la présence d'oxygène peut être problématique quand la teneur en oxygène de l'échantillon varie au cours d'une mesure. Un bon exemple est la mesure de concentration en HC au niveau de la soupape d'échappement d'un moteur à explosion. En effet, la concentration en oxygène varie au cours du cycle moteur.

La Figure 3 montre l'erreur relative moyenne de mesure en fonction de la concentration d'oxygène dans l'échantillon à analyser, pour différentes mixtures d'hydrogène/oxygène et différentes dilutions d'hydrogène dans l'hélium. L'erreur peut dépasser 20% dans le pire des cas.

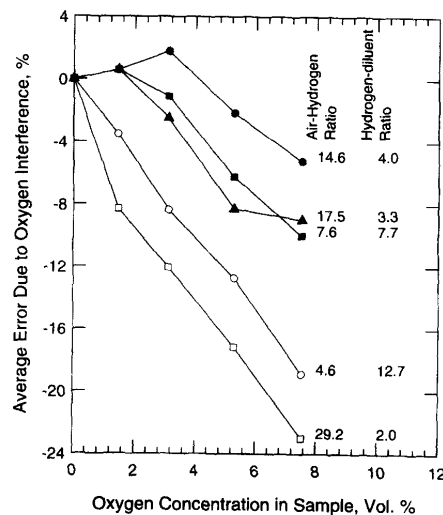


FIGURE 3 – Influence de la concentration d'oxygène dans l'échantillon et des conditions de fonctionnement du capteur sur l'erreur de la mesure de concentration. (FID Perkin-Elmer, 175 ml·min⁻¹ d'air, 6-38 ml·min⁻¹ d'hydrogène, échantillons de n-hexane à 100, 303 et 1010 ppm à un débit de 3ml·min⁻¹.) (Source : [1].)

3 Le *Fast Flame Ionization Detector*

La relation 4 montre que le courant est non seulement dépendant de la concentration en HC de l'échantillon, mais aussi du débit d'échantillon qui entre dans le FID. En pratique, le débit d'échantillon peut considérablement varier si sa pression varie à l'entrée de l'appareil de mesure. Il existe de nombreuses

applications pour lesquelles la pression du gaz échantillon oscille rapidement sur de grandes amplitudes (mesure de HC dans une chambre à combustion de moteur).

Pour que l'appareil de mesure soit robuste aux variations de débit d'échantillon, on peut :

- mesurer le débit $\dot{Q}_{\text{éch}}$ et prendre en compte cette mesure dans l'application de 4 ;
- placer une chambre à pression constante entre la prise d'échantillon et le FID.

Le Fast-FID est un FID qui implémente la deuxième solution. La Figure 4 montre un schéma de principe du Fast-FID. L'échantillon gazeux est acheminé vers le FID au travers d'un tube chauffé à 200-300°C pour éviter aux composés de condenser (tube de transfert (A)). L'échantillon arrive ensuite dans le tube de tranquillisation (B) dont la pression de sortie est maintenue constante au contact d'une chambre à pression constante (C). La pression de cette chambre est régulée au moyen d'une pompe à vide (D). Une partie de l'échantillon entre dans le tube de connexion (E) pour être envoyé dans le FID. Comme la différence de pression entre l'entrée du tube de connexion et l'intérieur du FID est constante, le débit d'échantillon entrant dans le FID est aussi constant. Le FID fonctionne selon le même principe que le FID classique, sauf que l'échantillon est injecté directement dans la flamme au lieu d'être d'abord mélangé au carburant.

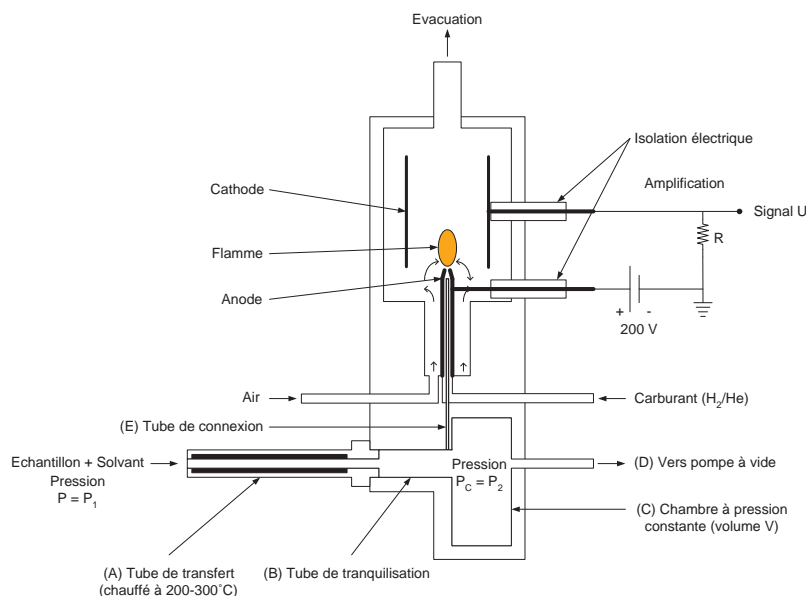


FIGURE 4 – Schéma de principe du Fast-FID.

Les Fast-FID sont des appareils compacts qui peuvent être placés près de la source d'échantillon. Cela permet de diminuer la longueur des tubes et donc le temps de transport de l'échantillon (voir section sur le délai de réponse, section 4.3). L'injection directe de l'échantillon permet d'éviter de brasser l'échantillon et ainsi de conserver la distribution de la concentration telle qu'elle était à l'entrée de l'appareil. Cela contribue à diminuer le temps de réponse (voir section

4.4).

Nous allons montrer que la pression dans la chambre de tranquillisation est d'autant plus stable que le tube de transfert est long et fin, et que le volume V de la chambre est grand. Essayons d'estimer la variation de pression Δp_c dans la chambre de tranquillisation quand la pression à l'entrée de la prise d'échantillon varie de la pression initiale de chambre $p = p_c$ à la pression $p = p_c + \Delta p$ en un temps Δt (rampe de pression). On sait que le débit \dot{m} dans un tube dépend de sa pression d'entrée p_1 et de sa pression de sortie p_2 selon :

$$\dot{m} = A \sqrt{\frac{p_1^2 - p_2^2}{2RT \left(2\bar{f} \frac{L}{D} + \ln \frac{p_1}{p_2} \right)}} \quad (6)$$

(voir le paragraphe 4.3.2 pour l'application de cette relation et le paragraphe A pour sa démonstration). Ici, on a $p_1 = p$ et $p_2 = p_c$. Avant le début de la rampe, la masse d'échantillon dans la chambre de tranquillisation vaut m_0 et après la rampe de pression, elle vaut $m_0 + \frac{\dot{m}_{\max}}{2} \Delta t$, où \dot{m}_{\max} est le débit quand $p = p_c + \Delta p$. Alors $\Delta \rho = \frac{\dot{m}_{\max}}{2V} \Delta t$ et en vertu de la loi des gaz parfaits $p = \rho RT$, on trouve :

$$\Delta p_c = \frac{\dot{m}_{\max}}{2} \frac{RT}{V} \Delta t \quad (7)$$

Si les termes de friction sont grands devant les termes de flux de quantité de mouvement (voir paragraphe A), le logarithme dans la relation 6 peut être négligé. En calculant le nombre de Reynolds avec :

$$Re = \frac{4\dot{m}}{\pi\mu D} \quad (8)$$

et le coefficient de friction avec :

$$\bar{f} = \begin{cases} 16/Re & \text{si écoulement laminaire} \\ 0.079Re^{-1/4} & \text{si écoulement turbulent} \end{cases} \quad (9)$$

on trouve les approximations :

$$\Delta p_c \propto \begin{cases} \frac{D^4}{VL} & \text{si écoulement laminaire} \\ \frac{D^{2.71}}{VL^{0.57}} & \text{si écoulement turbulent} \end{cases} \quad (10)$$

Cette relation montre bien que la pression dans la chambre de tranquillisation est d'autant plus stable que le tube de transfert est long et fin, et que le volume de la chambre est grand.

4 Délai de réponse et temps de réponse

4.1 Causes du délai et du temps de réponse

La Figure 5 schématise l'entrée soudaine d'un échantillon (en orange) dans le tube menant au FID ou Fast-FID, rempli d'un solvant (en bleu, de l'air par exemple). Il est clair que l'échantillon mettra un certain temps à atteindre la chambre de ionisation. Ce temps de transport est à l'origine d'un retard de la réponse du capteur sur l'établissement du saut de concentration [1], et nous appellerons ce retard *délai de réponse*.

La viscosité de l'échantillon et du solvant a comme conséquence que le profil de vitesse est non-uniforme (presque parabolique). Les particules d'échantillon au centre du tube vont plus vite que les particules d'échantillon proches de la paroi. Ainsi, le profil de concentration d'échantillon dans le solvant n'est non plus pas uniforme et évolue dans le temps. En plus de ce phénomène de viscosité, les particules d'échantillon se diffusent dans le solvant et les particules de solvant se diffusent dans l'échantillon. Dans des tubes fins, par diffusion radiale, les particules d'échantillon atteignent très vite la paroi du tube. La combinaison des effets de la viscosité et de la diffusion a comme conséquence que la concentration d'échantillon dans le solvant évolue continûment le long du tube. Un saut de concentration à l'entrée du tube ne sera donc pas mesuré à la sortie du tube comme un saut. Ce phénomène, appelé diffusion de Taylor [4], augmente le *temps de réponse* de l'appareil [1].

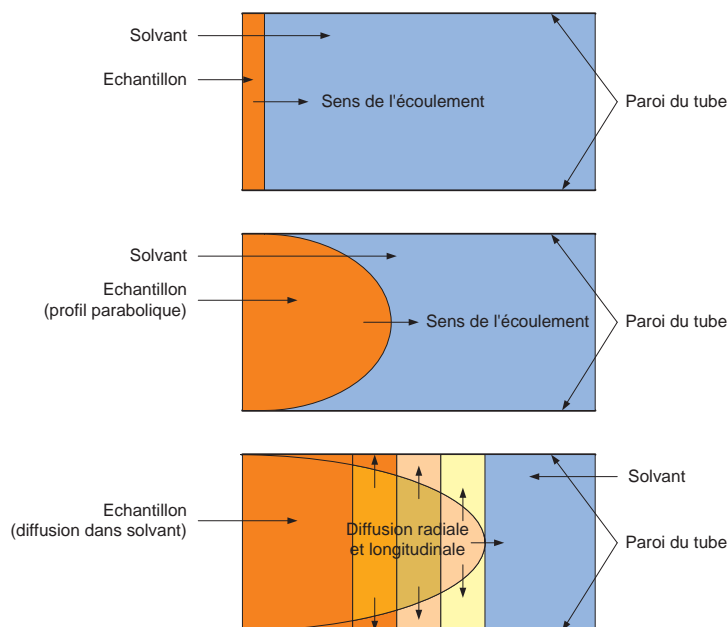


FIGURE 5 – Série de schémas représentant la diffusion de Taylor. En orange, l'échantillon; en bleu, le solvant; en dégradés d'orange, les mélanges d'échantillon et de solvant de différentes concentrations.

La Figure 6 définit graphiquement les notions de délai de réponse et de temps de réponse.

Les trois paragraphes suivants donnent une marche à suivre pour appliquer la théorie du délai de réponse et du temps de réponse. Les démonstrations des résultats donnés dans ces paragraphes se trouvent dans les annexes A et B.

4.2 Modélisation des capteurs

La figure 7 schématise la tuyauterie du Fast-FID qui va de l'entrée de la sonde à l'entrée du FID. Le système comporte (1) le tube de transfert, de longueur L_1 et de diamètre D_1 , (2) le tube de tranquillisation, L_2 , D_2 et (3) le tube de

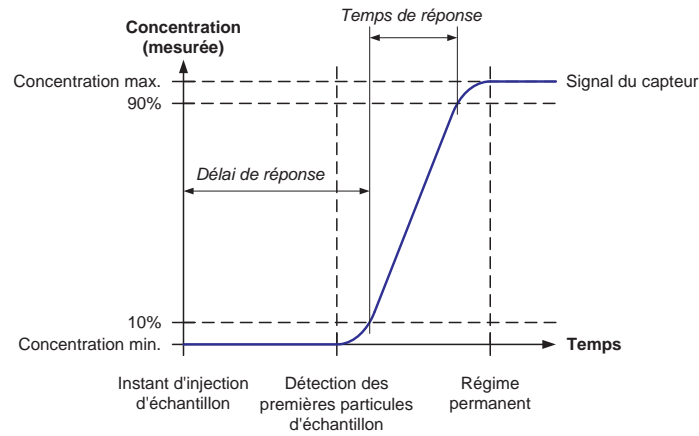


FIGURE 6 – Représentation du délai de réponse et du temps de réponse.

connexion avec le FID, L_3 , D_3 . Nous connaissons la pression p_1 à l'entrée du tube de transfert, la pression p_3 à la sortie du tube de tranquillisation (qui est réglée au moyen d'une pompe à vide) et la pression p_4 dans le FID. Il faut noter que nous ne connaissons pas (directement) la pression p_2 à l'entrée du tube de tranquillisation (ou à la sortie du tube de transfert) mais que nous pourrions la déterminer en considérant que le débit \dot{m}_2 dans le tube de tranquillisation est le même que le débit \dot{m}_1 dans le tube de transfert. A noter aussi que le débit de gaz \dot{m}_3 dans le tube de connexion n'est pas nécessairement le même que le débit $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$ dans le tube de transfert et le tube de tranquillisation ; en effet, la pompe à vide fait perdre de la masse à l'écoulement à un débit \dot{m}_{vide} .

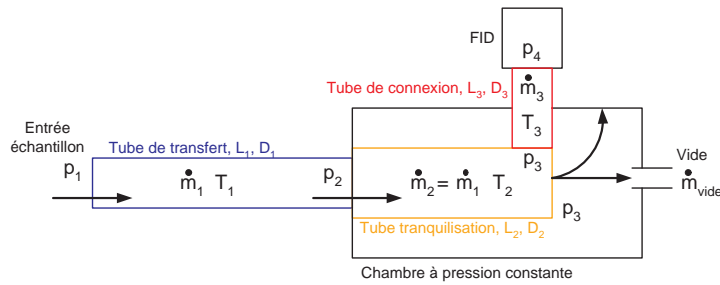


FIGURE 7 – Schéma de la tuyauterie du Fast-FID pour la détermination du délai de réponse et du temps de réponse.

La tuyauterie du FID, schématisée sur la figure 8 ne comporte que deux tubes. Seules les pressions à l'entrée de la sonde et à l'intérieur de la chambre de combustion sont connues. Contrairement au Fast-FID, le débit massique est constant le long du parcours (la masse est conservée).

Le problème est de déterminer le délai de réponse et le temps de réponse d'un Fast-FID et d'un FID face à un saut échelon de concentration. On considère que le délai de réponse est uniquement dû au temps de parcours de la solution dans le tube [1] et que le temps de réponse est uniquement dû à la diffusion de Taylor

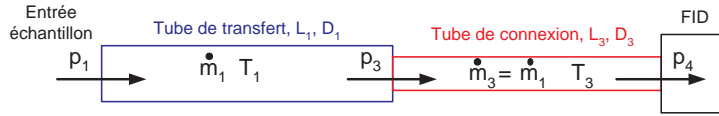


FIGURE 8 – Schéma de la tuyauterie du FID pour la détermination du délai de réponse et du temps de réponse.

[1, 4]. Les relations qui permettent de calculer le délai de réponse et le temps de réponse dans un tube (et non pas dans le système complet) sont données (sans démonstration) dans le paragraphe 4.3.2 pour le délai de réponse et dans le paragraphe 4.4.2 pour le temps de réponse. Les hypothèses sur lesquelles se basent les relations sont données dans le paragraphe 4.3.1 et le paragraphe 4.4.1. Ensuite, ces relations sont appliquées au système complet des figures 7 et 8. Les détails de cette application sont donnés dans le paragraphe 4.3.3 et le paragraphe 4.4.3. Cette application est implémentée dans le script MATLAB `analyse.m` donnée en annexe. Les démonstrations des relations sont données dans les paragraphes A et B.

4.3 Calcul du délai de réponse

4.3.1 Hypothèses

- H1** Le tube est de longueur L et de diamètre D . La section du tube est constante. Les pressions à l'entrée et à la sortie du tube sont connues, et valent respectivement p_1 et p_2 .
- H2** Les termes de frottement sont supposés grands par rapport aux termes de flux de quantité de mouvement.
- H3** Les effets de friction provoquent des variations importantes de pression, masse volumique, etc. le long du parcours; on considère donc que l'écoulement est *compressible*. On considère de plus qu'il est *stationnaire* et *mono-dimensionnel*.
- H4** Le parcours est suffisamment long pour que le fluide soit en équilibre thermique avec l'extérieur du tube, et nous considérons un écoulement *isotherme* et un fluide à la température T (pour un tube court, l'hypothèse de l'écoulement adiabate aurait été mieux vérifiée). Des simulations numériques faites par Cheng et al. [1] (voir Figure 9) montrent que l'écoulement dans tube fin dans avec un nombre de Mach plus faible que $1/\gamma$ est principalement isotherme.
- H5** Le gaz est parfait de constante spécifique R .
- H6** On peut utiliser les relations pour un écoulement stationnaire mono-dimensionnel isentropique.
- H7** Il n'y a pas de travail.

En pratique, les hypothèses **H2**, **H3**, **H4** sont bien vérifiées si le nombre de Mach de l'écoulement est inférieur à $1/\gamma$ ($=0.71$ pour l'air). Les hypothèses **H1** et **H7** sont exactement vérifiées. L'hypothèse **H5** est une approximation. L'hypothèse **H6** est nécessaire mais est peut-être inconsistante avec l'hypothèse **H4**.

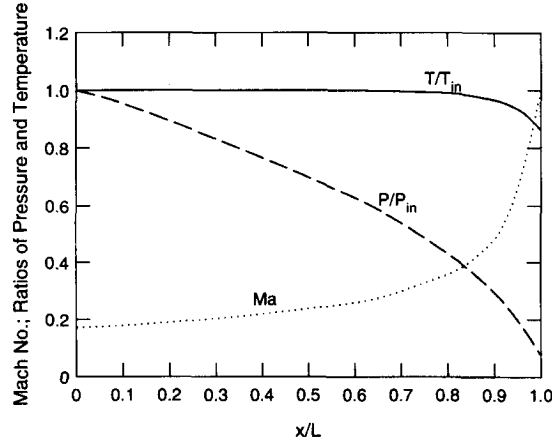


FIGURE 9 – Evolution du nombre de Mach, de la pression et de la température d'un gaz compressible s'écoulant dans un capillaire dont la paroi est maintenue à température constante. (Source : [1].)

4.3.2 Formules pratiques (sans démonstration)

Débit massique \dot{m} dans le tube :

$$\dot{m} = A \sqrt{\frac{p_1^2 - p_2^2}{2RT \left(2\bar{f} \frac{L}{D} + \ln \frac{p_1}{p_2} \right)}} \quad (11)$$

Vitesse du gaz u_1 à l'entrée du tube :

$$u_1 = \frac{\dot{m}RT}{Ap_1} \quad (12)$$

Nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{4\dot{m}}{\pi\mu D} \quad (13)$$

Coefficient de friction moyen \bar{f} :

$$\bar{f} = \begin{cases} 16/Re & \text{si écoulement laminaire} \\ 0.079Re^{-1/4} & \text{si écoulement turbulent} \end{cases} \quad (14)$$

On peut considérer que l'écoulement est turbulent si $Re > 2300$.

Temps de parcours τ_d du fluide dans le tube :

$$\tau_d = \int_0^x \frac{1}{u(x)} dx = \frac{2D}{\bar{f}u_1} \left[1 - \frac{p_2}{p_1} + \frac{RT}{3u_1^2} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^3 \right) \right] \quad (15)$$

4.3.3 Application au problème

On applique les relations du paragraphe 4.3.2 aux systèmes représentés sur les figures 7 et 8. Le calcul du temps de parcours du fluide consiste à appliquer la relation 46 à chaque portion du système. Ce calcul est implémenté dans

	Fast FID	FID
Longueur du tube de transfert L_1	0.6 m	5 m
Diamètre du tube de transfert D_1	0.001 m	0.001 m
Longueur du tube de tranquillisation L_2	0.023 m	-
Diamètre du tube de tranquillisation D_2	0.001 m	-
Longueur du tube de connexion L_3	0.02 m	0.02 m
Diamètre du tube de connexion D_3	0.0002 m	0.0002 m
p_1	10^5 Pa	10^5 Pa
p_2	A calculer	-
p_3	$4.9 \cdot 10^4$ Pa	A calculer
p_4	$4.1 \cdot 10^4$ Pa	$4.1 \cdot 10^4$ Pa
T_1	290 K	290 K
T_2	420 K	-
T_3	420 K	420 K
Viscosité dynamique du fluide μ	$20 \cdot 10^{-6}$ Pa·s	
Constante spécifique du gaz (air) R	$286 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	

TABLE 2 – Valeurs numériques pour le calcul du délai de réponse.

le script MATLAB `analyse.m`. Nous connaissons la pression p_1 à l'entrée du tube de transfert (pression atmosphérique), la pression p_3 de la chambre de tranquillisation et la pression p_4 dans le FID. Il faut prendre garde au fait que la pression p_2 à l'entrée du tube de tranquillisation n'est pas nécessairement la pression de la chambre de tranquillisation. Plutôt la pression à l'entrée du tube de tranquillisation est tel que le débit \dot{m}_2 dans le tube de tranquillisation est le même que le débit \dot{m}_1 dans le tube de transfert. La détermination de la pression d'entrée du tube de tranquillisation nécessite donc un calcul itératif, dont voici le détail :

1. Initialiser le débit dans chacun des tubes (par exemple $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_3 = 1$ g/s).
2. Calculer les nombres de Reynolds Re_1, Re_2, Re_3 initiaux avec la relation 13.
3. Calculer les coefficients de friction moyens $\bar{f}_1, \bar{f}_2, \bar{f}_3$ initiaux avec la relation 14.
4. Calculer les débits $\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3$ avec la relation 11 ;
5. Recommencer à l'étape 2 jusqu'à ce que les valeurs de débits soient stables ;
6. Ajuster la pression p_2 d'entrée du tube de tranquillisation :
 - si le débit \dot{m}_1 du tube de transfert est plus grand que le débit du tube de tranquillisation \dot{m}_2 , augmenter la pression p_2 d'entrée du tube de tranquillisation,
 - sinon diminuer la pression p_2 d'entrée du tube de tranquillisation.
7. Recommencer à l'étape 1 jusqu'à ce que $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$.

Le délai de réponse du Fast-FID sera bien-sûr la somme des temps de parcours dans les trois tubes.

Pour l'application numérique, on pourra prendre les valeurs du tableau 4.3.3.

4.4 Calcul du temps de réponse

Nous considérons que le temps de réponse est entièrement dû au phénomène de diffusion de Taylor .

4.4.1 Hypothèses

Les hypothèses du calcul du délai de réponse (paragraphe 4.3.1) tiennent toujours. On considère en plus :

H7 Le transfert de masse par diffusion est plus rapide que le transfert de masse par advection.

4.4.2 Formules pratiques (sans démonstration)

Temps de réponse :

$$\tau_c = \begin{cases} 1.24 \frac{L}{\sqrt{RT}} \sqrt{\frac{p_1^2 + p_2^2}{p_1^2 - p_2^2}} & \text{si écoulement laminaire} \\ 1.44 Re^{-3/16} \frac{L}{\sqrt{RT}} \sqrt{\frac{p_1^2 + p_2^2}{p_1^2 - p_2^2}} & \text{si écoulement turbulent} \end{cases} \quad (16)$$

4.4.3 Application au problème

Le temps de réponse des systèmes des figures 7 et 8 s'obtient en appliquant la relation 16 à chaque portion. On peut reprendre les résultats du calcul de délai de réponse (paragraphe 4.3.3) pour connaître la valeur du nombre de Reynolds. Les valeurs numériques sont celles du tableau 4.3.3. Cette application est implémentée dans le script MATLAB `analyse.m`.

5 Autres capteurs pour la chromatographie en phase gazeuse*

Plusieurs phénomènes physiques ou chimiques peuvent être exploités pour mesurer la concentration d'un composé gazeux dans un échantillon.

5.1 Les capteurs à conductivité thermique (TCD)*

Les capteurs à conductivité thermique (*Thermal Conductivity Detector*, TCD) utilisent le fait que la conductivité thermique de l'échantillon gazeux change avec la concentration de ses composants.

La Figure 10 montre le schéma d'un TCD. Un TCD consiste en un pont de Wheatstone dont une des résistances (la quatrième sur la figure) est refroidie par un gaz de référence et une autre (la troisième sur la figure) par l'échantillon gazeux. Si l'échantillon est de la même nature que le gaz de référence, l'échange thermique entre la résistance 3 et l'échantillon est le même que l'échange thermique entre la résistance 4 et le gaz de référence. Les résistances 3 et 4 sont donc à la même température et leur résistivités R_3 et R_4 sont égales. Le signal U est donc nul. Si un composant est maintenant introduit dans l'échantillon, la conductivité thermique de ce dernier change. Par conséquent, la température de la résistance 3 change, ainsi que sa résistivité R_3 . Le pont est alors déséquilibré et le signal U cesse d'être nul.

Ce capteur est universel car il répond à tous les gaz qui ont une résistivité différente du solvant de l'échantillon (en général de l'hélium ou de l'azote). Il est également non-destructif, ce qui permet son utilisation au début d'une série de capteurs. Il est relativement peu précis et ne fait aucune différence entre différents composés de l'échantillon. Son utilisation est nécessaire pour la détection de gaz inertes comme l'argon. Les TCD sont notamment utilisés dans des détecteurs de sécurité.

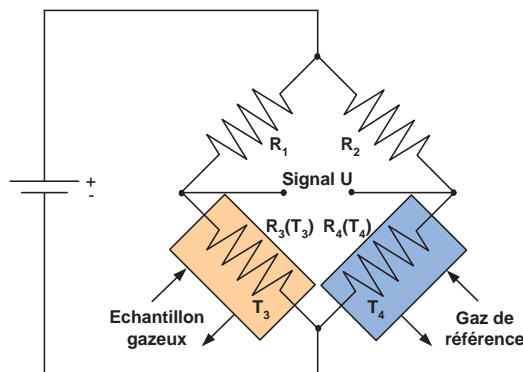


FIGURE 10 – Schéma d'un TCD.

5.2 Autres capteurs à ionisation (ID)*

Les capteurs à ionisation regroupent un grand nombre d'appareils et il est impossible de les décrire tous ici. De façon générale, ces appareils consistent à ioniser les composants de l'échantillon gazeux et à exploiter le fait que les composants ionisés sont chargés électriquement pour mesurer leurs concentrations. Il existe un grand nombre de techniques de ionisation et de détection des ions. Le choix de ces techniques détermine quels sont les composants qui peuvent être détectés. Mentionnons aussi les spectrographes de masse, qui sont capables de différencier plusieurs composants d'un échantillon.

5.3 Intégration des capteurs dans un chromatographe*

Au contraire des spectromètres de masse, les capteurs TCD et FID ne permettent pas de différencier les composants de l'échantillon. Par exemple, si l'échantillon contient du méthane et du propane, le TCD et le FID mesurent la concentration du méthane et du propane comme s'ils étaient le même composant. Le problème est encore plus aigu si les composants réagissent différemment. Il est toutefois possible de coupler les capteurs de concentration à d'autres appareils afin de différencier les composants de l'échantillon.

La Figure 11 montre l'agencement typique d'un chromatographe en phase gazeuse. L'échantillon (A) est un mélange de gaz et on veut connaître la concentration de chaque composant de ce mélange. L'échantillon est injecté dans un flux de gaz porteur (B), qui est en général un gaz inerte (p. ex. hélium) ou un gaz qui ne réagit pas avec les composants du mélange (p. ex. azote). L'échantillon et le gaz porteur traversent une colonne de séparation (C), qui peut être colonne GC. Le rôle de cette colonne est de provoquer une élution de l'échantillon ; les

composants de l'échantillon ont des affinités différentes avec les parois de la colonne GC et les temps de transport des composants diffèrent en conséquence. Il s'ensuit que les composants de l'échantillon ne sortent pas de la colonne GC simultanément mais l'un après l'autre, ou plus ou moins longtemps après être entrés dans la colonne GC. La durée de transport dans la colonne GC, appelé *temps de rétention* détermine la nature chimique du composant. Le temps de rétention dépend fortement de la température de la colonne. C'est pourquoi la température de la colonne est contrôlée par un *four* (D). Les composés de l'échantillon sortent donc successivement de la colonne GC pour entrer dans le *capteur* (E). Le capteur est l'appareil le plus essentiel du chromatographe car il mesure la concentration instantanée du composant qui est en train de le traverser.

Deux types de colonne GC sont couramment utilisés. Les colonnes *remplies* (*packed columns*) sont constituées d'un tube métallique rempli d'une *phase stationnaire* souvent faite de grains de silice couverts d'un film liquide (chromatographie gaz-liquide) ou solide (chromatographie gaz-solide). Les colonnes *capillaires* sont des tubes capillaires (très fins) dont la paroi intérieure est couverte de verre de quartz.

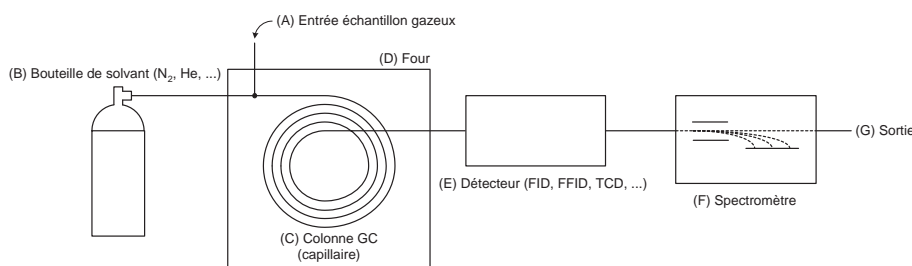


FIGURE 11 – Montage typique d'un chromatographe en phase gazeuse. Si plusieurs détecteurs sont intégrés, il faut les placer du moins destructif au plus destructif.

6 Travail pratique

6.1 Partie stationnaire (profils de concentration)

La première étape importante est d'étalonner (*to calibrate* en anglais) le Fast-FID et le FID. Le Fast-FID et le FID s'étalonnent de la même manière. L'étalonnage consiste en deux phases :

1. **Gaz zéro** Un gaz de concentration nulle en HC est injecté dans la chambre de combustion. Le courant électrique mesuré I_0 est associé à une concentration nulle.
2. **Gaz étalon** Un gaz de concentration en HC $C_{\text{étalon}}$ connue est injecté dans la chambre de combustion. Le courant électrique mesuré $I_{\text{étalon}}$ est associé à la concentration $C_{\text{étalon}}$.

En supposant que la relation entre la concentration et le courant électrique est linéaire, on obtient une relation simple entre la concentration et le courant :

$$C(I) = \frac{C_{\text{étalon}}}{I_{\text{étalon}} - I_0} (I - I_0) \quad (17)$$

L'étalonnage du FID aura déjà été effectué par l'assistant. L'étalonnage du Fast-FID est automatique mais la procédure est visible.

Question A.1 Lancer la procédure d'étalonnage du Fast-FID. Quelle erreur dans l'application de cette procédure pourrait provoquer une erreur systématique dans la mesure de concentration ?

Question A.2 La figure 12 montre le montage des sondes Fast-FID/FID relativement au jet turbulent. Le but est de mesurer les concentrations de HC en différentes positions dans le jet turbulent. Appliquer la procédure suivante :

1. Placer la paire de sondes à une hauteur $h=10$ cm.
 - (a) Régler le rayon r pour que la paire de sondes soit approximativement sur l'axe du jet.
 - (b) Dans l'interface graphique des appareils de mesure, acquérir une série de mesures d'environ 5 secondes (l'interface acquiert 500 mesures par seconde).
 - (c) Recommencer l'étape précédente une dizaine de fois en augmentant r de centimètre en centimètre.
2. Recommencer pour $h=20$ cm et $h=30$ cm.

Question A.3 Pour chacun des trois profils, on appelle C_{max} la concentration maximale et $r_{0.5}$ le rayon pour lequel la concentration vaut la moitié de la concentration maximal C_{max} . Que valent C_{max} et $r_{0.5}$? Sur une seule figure, tracer les profils de concentration en normalisant le rayon avec $r_{0.5}$ et la concentration avec C_{max} . Les profils normalisés qui correspondent aux trois hauteurs sont-ils similaires ?

Question A.4 La sonde ne pouvait se déplacer que dans un plan particulier. Quel est le défaut d'un tel montage si l'on considère l'environnement du stand expérimental ?

6.2 Partie transitoire (dynamique du capteur)

Le but de la partie transitoire est de mesurer le délai de réponse et le temps de réponse du Fast-FID et du FID en étudiant la réponse temporelle de ces deux capteurs face à un saut échelon de concentration.

Question B.1 Mettre en oeuvre la procédure expérimentale suivante :

1. Placer la paire de sondes dans l'axe du tube de jet, le plus proche possible de la sortie du tube de jet. Le jet est éteint au début de l'expérience. Lancer l'acquisition des données.

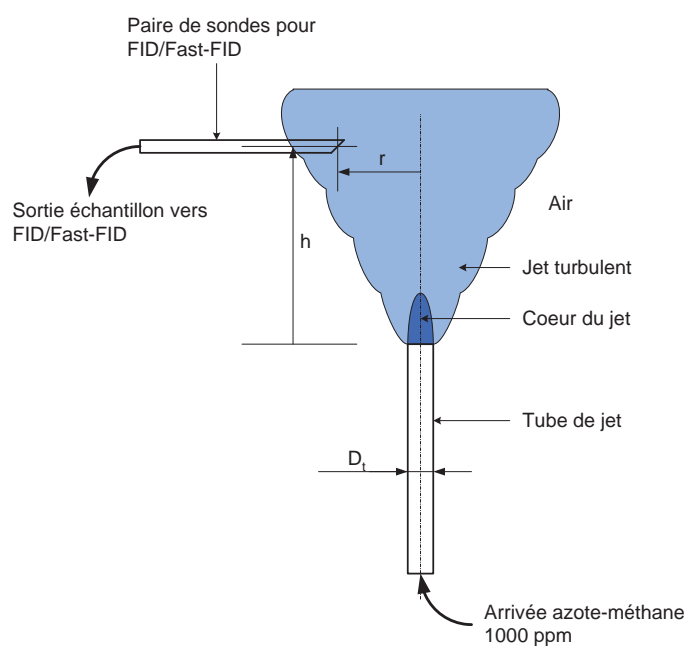


FIGURE 12 – Schéma de la prise d'échantillons. Un mélange azote-méthane à 1000 ppm s'écoule dans le tube de jet et sort en produisant un jet turbulent dans l'air ambiant. Deux sondes permettent de recueillir un échantillon du jet et de l'acheminer vers le Fast-FID et le FID. La position de la paire de sondes par rapport au tube, décrite par la hauteur h et le rayon r , peut être changée.

2. Provoquer le saut échelon de concentration en produisant le plus subitement possible le jet. Si le système d'acquisition détecte que la concentration de méthane a augmenté et s'est maintenue au-delà de 50 ppm pendant plus de 50 mesures (l'acquisition se fait maintenant à 20 mesures par seconde), alors les 250 mesures qui précèdent cette détection et les 250 mesures qui la suivent sont enregistrées. Cette procédure assure de n'enregistrer que les données intéressantes.
3. Eteindre le jet et arrêter l'acquisition des données.

Question B.2 Tracer les graphes des réponses temporelles du Fast-FID et du FID sur une seule figure. Quelle défaut du protocole ne nous permet pas de mesurer les délais de réponse des deux capteurs mais seulement la différence entre les délais de réponse des deux capteurs? Proposer une amélioration du protocole (l'ajout d'instruments est permis) qui nous permettrait de mesurer les délais de réponse des deux capteurs. En supposant le délai de réponse du Fast-FID bien plus petit que celui du FID, donner le délai de réponse du FID.

Question B.3 Sur le même graphe des réponses temporelles, mesurer le temps de réponse des deux capteurs, c'est-à-dire le temps entre l'instant où la concentration vaut 10% de la concentration maximale et l'instant où elle vaut 90% de la concentration maximale. La valeur du temps de réponse dépend-elle seulement du capteur proprement dit ou dépend-elle aussi de la façon dont on achemine les échantillons au capteur?

Question B.4 En vous aidant du script MATLAB `analyse.m`, appliquer au Fast-FID et au FID le développement pour le calcul du délai de réponse, présenté dans les sections 4.3.1, 4.3.2 et 4.3.3. Pour chacune des trois portions, déterminer le nombre de Mach maximum M_{max} . M_{max} est-il plus grand ou plus petit que le nombre de Mach limite $1/\gamma$? Notre application satisfait-elle alors les hypothèses de la section 4.3.1? Calculer la différence des délais de réponse entre les deux capteurs et comparer avec la valeur expérimentale de la différence des délais trouvée à la question **B.2**.

Question B.5 Avec le script `analyse.m` encore, appliquer au Fast-FID et au FID les relations pour le calcul du temps de réponse, présentées dans les sections 4.4.1, 4.4.2 et 4.4.3. Que valent les temps de réponse théoriques? Comparer avec les résultats de la question **B.3**.

Question B.6 Le jet de gaz est-il pris en compte dans le calcul du temps de réponse? Pensez-vous que sa prise en compte changerait le résultat du calcul? Proposez une petite expérience qui pourrait vérifier vos arguments.

Références

- [1] W.K. Cheng et al. : *The Fast-Response Flame Ionization Detector*. Prog. Energy Combust. Sci. **24** 89-124 (1998)
- [2] A.H. Shapiro : *The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow*. The Ronald Press Company, New York (1953).

- [3] R. Smith : *Loss of frequency response along sampling tubes for the measurements of gaseous composition at high temperature and pressures*. J. Fluid Mech. **208** 25-43 (1989)
- [4] G. Taylor : *Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube*. Proc. R. Soc. Lond. A **219** (1953).
- [5] F.M. White : *Fluid Dynamics*. McGraw-Hill, Fourth Edition (1997).
- [6] M. Hairault : *Détecter une particule d'explosif parmi mille milliards*. Clefs CEA, **54** (2006).
- [7] K.Schofield : *The enigmatic mechanism of the flame ionization detector : Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling*. Progress in Energy and Combustion Science **34** (2008).
- [8] Niemann et al. *The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe*. Nature, **438** 12 (2005).
- [9] Centers for Disease Control and Prevention, U.S. Department of Health and Human Services : *Smoking and Tobacco Use* (2009).

A Théorie du délai de réponse*

Le développement qui suit peut être retrouvé dans [5, 2]. Nous partons des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, que nous mettons sous forme différentielle logarithmique :

$$\rho u = \text{const} \quad \text{ou} \quad \frac{d\rho}{\rho} + \frac{du}{u} = 0 \quad (18)$$

$$pA - (p + dp)A - \tau\pi Ddx = \dot{m}(u - du - u) = 0 \quad \text{ou} \quad dp + \frac{4\tau}{D}dx + \rho u du = 0 \quad (19)$$

$$c_p T + \frac{1}{2}u^2 = c_p T_0 \quad \text{ou} \quad c_p dT + u du = c_p dT_0 \quad (20)$$

$$(21)$$

Comme le gaz est parfait, nous avons encore :

$$p = \rho RT \quad \text{ou} \quad \frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T} \quad (22)$$

Nous considérons en plus que la contrainte de cisaillement dépend du carré de la vitesse :

$$\tau = \frac{f\rho u^2}{2} \quad (23)$$

Nous essayons maintenant d'écrire ces équations en fonction du nombre de Mach. Nous verrons en effet que cela simplifiera l'intégration des équations. Le nombre de Mach est défini par :

$$M^2 = \frac{u^2}{a^2} \quad (24)$$

où a est la vitesse du son. Pour un gaz parfait, nous pouvons considérer que $a^2 = \gamma RT$.

En supposant un écoulement isentropique, nous avons :

$$T_0 = T \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \quad (25)$$

et

$$p_0 = p \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (26)$$

Avec l'équation 25 nous pouvons re-écrire l'équation 20 en fonction de M et de T :

$$c_p dT + u du = c_p T (\gamma - 1) M dM \quad (27)$$

Avec les équations 18, 19, 27, 22, 23 et 24, il est possible d'exprimer $\frac{dp}{p}$, $\frac{d\rho}{\rho}$, etc. en fonction du nombre de Mach M et de dx :

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{du}{u} = -\frac{dM^2}{2M^2} = -\frac{\gamma^2}{2(1-\gamma^2)} 4f \frac{dx}{D} \quad (28)$$

$$\frac{dp_0}{p_0} = \frac{\gamma^2 (1 - \frac{\gamma+1}{2} M^2)}{2(\gamma^2 - 1) (1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2)} 4f \frac{dx}{D} \quad (29)$$

$$\frac{dT_0}{T_0} = \frac{\gamma(\gamma-1)M^4}{2(1-\gamma^2)(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2)} 4f \frac{dx}{D} \quad (30)$$

De l'équation 28, on peut écrire :

$$4f \frac{dx}{D} = \frac{1-\gamma^2}{\gamma^4} dM^2 \quad (31)$$

C'est pour intégrer cette équation que nous avons tout exprimé en fonction de M et de dx . Nous voyons que, pour un écoulement isotherme, $M^2 = 1/\gamma$ représente le nombre de Mach limite. Si nous avons considéré un écoulement adiabate, cette limite aurait été $M^2 = 1$. Dans l'écoulement isotherme, si $M^2 < 1/\gamma$, de l'énergie-chaleur est transférée de l'extérieur du tube au fluide. Si $M^2 > 1/\gamma$, de l'énergie-chaleur est transférée du fluide à l'extérieur du tube. Appelons L_{max} la distance à l'entrée du tube où le transfert-chaleur entre l'extérieur et l'écoulement est nul, i.e. quand $M^2 = 1/\gamma$. Nous pouvons alors intégrer l'équation 31 entre 0 et L_{max} et entre M^2 et $1/\gamma$:

$$\int_0^{L_{max}} 4f \frac{dx}{D} = \int_{M^2}^{1/\gamma} \frac{1-\gamma^2}{\gamma^4} dM^2 \quad (32)$$

ce qui donne :

$$4\bar{f} \frac{L_{max}}{D} = \frac{1-\gamma^2}{\gamma^2} + \ln \gamma^2 \quad (33)$$

où \bar{f} est le coefficient de friction moyen.

$M^2 = u^2/\gamma RT$ et T est constant. Désignons par *t les grandeurs au point L_{max} . Nous avons :

$$\frac{M^2}{u^2} = \frac{1}{\gamma RT} = \frac{1/\gamma}{(u^{*t})^2} \quad (34)$$

De l'équation de conservation de la masse :

$$\rho u = \rho^{*t} u^{*t} \text{ donc } \frac{\rho}{\rho^{*t}} = \frac{u^{*t}}{u} = \frac{1}{\sqrt{\gamma} M} \quad (35)$$

De l'équation des gaz parfaits :

$$p = \rho RT \text{ donc } \frac{p}{p^{*t}} = \frac{\rho}{\rho^{*t}} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}M} \quad (36)$$

Désignons par l'indice $_1$ les grandeurs à l'entrée du tube et par l'indice $_2$ les grandeurs à la sortie du tube. Appliquons la primitive 33 entre ces deux points :

$$\begin{aligned} 4\bar{f}\frac{L}{D} &= \left(4\bar{f}\frac{L_{max}}{D}\right)_1 - \left(4\bar{f}\frac{L_{max}}{D}\right)_2 \\ &= \frac{1 - \gamma M_1^2}{\gamma M_1^2} - \frac{1 - \gamma M_2^2}{\gamma M_2^2} + \ln \frac{M_1^2}{M_2^2} \end{aligned} \quad (37)$$

En utilisant la relation 36, nous obtenons :

$$4\bar{f}\frac{L}{D} = \frac{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^2}{\gamma M_1^2} - \ln \frac{p_1^2}{p_2^2} \quad (38)$$

En utilisant $M_1^2 = u_1^2/\gamma RT$ et la relation des gaz parfaits, nous avons :

$$\dot{m} = A \sqrt{\frac{p_1^2 - p_2^2}{2RT \left(2\bar{f}\frac{L}{D} + \ln \frac{p_1}{p_2}\right)}} \quad (39)$$

Dans un tube long et fin qui est le siège d'un écoulement de faible débit, comme nous avons dans un FID ou un FFID, les effets de friction dominent largement les effets d'accélération du fluide. Cela correspond à considérer, dans l'équation de conservation de quantité de mouvement 19, que le terme $\rho u du$ est négligeable devant dp et $4\tau \frac{dx}{D}$, c'est-à-dire :

$$dp + \frac{1}{2D} f \rho u^2 dx = 0 \quad (40)$$

Si nous déroulons à nouveau le développement précédent en annulant le terme $\rho u du$, nous obtenons une version simplifiée de l'équation 39 :

$$\dot{m} = A \sqrt{\frac{p_1^2 - p_2^2}{RT \left(\bar{f}\frac{L}{D}\right)}} \quad (41)$$

Cette hypothèse supplémentaire est nécessaire pour continuer le calcul de façon formelle.

De l'équation de conservation de la masse et des gaz parfaits :

$$u(x) = \frac{\dot{m}RT}{Ap(x)} \quad (42)$$

En introduisant les relations 41 et 42 dans 40, nous obtenons :

$$\frac{dp(x)}{dx} = -\frac{p_1^2 - p_2^2}{2L} \frac{1}{p(x)} \quad (43)$$

En cherchant dans des tables de primitives, on voit que les fonctions qui satisfont ce genre de relation sont de la forme $\sqrt{Ax - B}$ ou $\sqrt{A \pm Bx}$. La solution de 43 est donc :

$$p(x) = \sqrt{p_1^2 - (p_1^2 - p_2^2) \frac{x}{L}} \quad (44)$$

d'où :

$$\frac{1}{u(x)} = \sqrt{\frac{\bar{f}}{RT} \frac{L}{D} \left(\frac{p_1^2}{p_1^2 - p_2^2} - \frac{x}{L} \right)} \quad (45)$$

Le temps de parcours du fluide est donc :

$$\tau_d = \int_0^x \frac{1}{u(x)} dx = \frac{2D}{\bar{f}u_1} \left[1 - \frac{p_2}{p_1} + \frac{RT}{3u_1^2} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^3 \right) \right] \quad (46)$$

Il est possible de déterminer le coefficient de friction à l'aide du diagramme *de Moody*, mais, pour simplifier, nous utiliserons les relations empiriques suivantes :

$$f = \begin{cases} 16/Re & \text{si écoulement laminaire} \\ 0.079Re^{-1/4} & \text{si écoulement turbulent} \end{cases} \quad (47)$$

avec :

$$Re = \frac{4\dot{m}}{\pi\mu D} \quad (48)$$

On peut considérer que le régime est turbulent si $Re > 2300$ (valeur généralement admise pour les conduites).

B Théorie du temps de réponse*

On démontre ici une relation plus simple que celles utilisées dans l'application. Cette relation simple est applicable dans le cas où le fluide est visqueux et incompressible [4].

Advection seule Pour un fluide incompressible, l'écoulement est bien représenté par un écoulement de Poiseuille. La vitesse du fluide varie avec la distance à l'axe longitudinal du tube comme :

$$u(r) = u_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad (49)$$

On considère un cas particulier. Le tube est le siège d'un écoulement de fluide A. Au temps $t = 0$, un mélange de fluide A et d'un fluide B de concentration C_0 entre dans le tube. La concentration de B dans A au temps $t = 0$ est donc :

$$C(x, r, t = 0) = \begin{cases} C_0 & \text{si } x < 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (50)$$

Au temps $t > 0$, en supposant un déplacement du mélange A-B par advection seule, la concentration de B dans A devient :

$$C(x, r, t) = \begin{cases} C_0 & \text{si } x - u(r)t < 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (51)$$

La concentration moyenne C_m dans la section de l'écoulement en x est alors :

$$C_m(x, t) = \frac{2}{a^2} \int_0^a C(x, r, t) r dr = \begin{cases} C_0 & \text{si } x < 0 \\ C_0 \left(1 - \frac{x}{u_0 t} \right) & \text{si } 0 < x < u_0 t \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (52)$$

Effets de la diffusion moléculaire sur la concentration Dans un écoulement tubulaire incompressible symétrique d'axe longitudinal, le comportement de la concentration du fluide B dans le fluide A est bien représentée par la relation :

$$K \left(\frac{\partial^2 C(x, r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(x, r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C(x, r, t)}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial C(x, r, t)}{\partial t} + u_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \frac{\partial C(x, r, t)}{\partial x} \quad (53)$$

Pour permettre un développement formel, il faut supposer que le coefficient de diffusion K ne dépend pas de la concentration C et que $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r}$. En posant encore $\bar{r} = r/a$, on a une équation de diffusion simplifiée :

$$\frac{\partial^2 C(x, \bar{r}, t)}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial C(x, \bar{r}, t)}{\partial \bar{r}} = \frac{a^2}{K} \left(\frac{\partial C(x, \bar{r}, t)}{\partial t} + u_0 (1 - \bar{r}^2) \frac{\partial C(x, \bar{r}, t)}{\partial x} \right) \quad (54)$$

avec la condition à la paroi du tube :

$$\frac{\partial C(x, \bar{r} = 1, t)}{\partial \bar{r}} = 0 \quad (55)$$

Si les effets de diffusion sont bien plus rapides que les effets de convection, 54 et 55 se réduisent à

$$k \frac{\partial^2 C_m(x_1, t)}{\partial x_1^2} = \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (56)$$

où C_m est la concentration moyenne et x_1 est la position d'une section virtuelle de fluide qui se déplace à la vitesse moyenne de l'écoulement.

Dans le cas d'une solution de concentration C_0 qui entre dans le tube en $x = 0$ à partir de $t = 0$ à un débit constant, la solution de 54 et 55 est :

$$C_m(x_1, t) = \begin{cases} \frac{C_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x_1}{2\sqrt{kt}} \right) \right] & \text{si } x_1 < 0 \\ \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x_1}{2\sqrt{kt}} \right) \right] & \text{sinon} \end{cases} \quad (57)$$

Observons l'écoulement pendant une durée τ_t , c'est-à-dire le temps de parcours de la solution dans le tube et calculons la longueur de la portion d'écoulement dans laquelle la concentration moyenne varie entre $0.1C_0$ et $0.9C_0$. On obtient :

$$L_c = 3.62\sqrt{k\tau_t} \quad (58)$$

Cette portion d'écoulement mettra une durée de L_c/u_m pour sortir du tube : cette durée est l'approximation du temps de réponse recherchée :

$$\tau_c = 3.62 \frac{\sqrt{k\tau_t}}{u_m} \quad (59)$$