

ETUDE DU TRANSPORT DE MATIERE EN SOLUTION, A L'AIDE DES ELECTRODES A DISQUE ET A ANNEAU TOURNANTS

MICHEL DAGUENET

Chargé de Recherche au Groupe de Recherche du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à la Faculté des Sciences de Paris, 9 Quai St. Bernard, Paris 5, France*

(Reçu le 29 Novembre 1967)

Résumé—En solutions diluées, on vérifie la théorie de Levitch de la diffusion convective en régime laminaire jusqu'à un nombre de Reynolds égal à $2,7 \cdot 10^5$. On trouve une expression pour le flux limite de diffusion en régime turbulent et on en déduit la valeur d'une constante caractéristique du transport de matière. On note que ces résultats pourraient n'être plus valables lorsque la surface de l'électrode n'est plus lisse.

En solutions concentrées, on tient compte de la variation avec la concentration, de la densité, de la viscosité, et du coefficient de diffusion, et on montre qu'en régime laminaire, la densité du courant limite de diffusion reste proportionnelle à la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode. On tient compte ensuite de l'existence d'un gradient de température et on détermine les conditions pour lesquelles le résultat précédent reste valable. On applique la méthode de calcul à des électrodes de géométries différentes et on donne quelques exemples d'applications à la dissolution anodique des métaux.

NOTATIONS

c ,	concentration;	p ,	pression;
c_p ,	chaleur spécifique à pression constante;	Pr ,	nombre de Prandtl;
D ,	coefficient de diffusion;	q ,	flux thermique;
d ,	épaisseur de la couche de turbulence;	r, φ, z ,	coordonnées cylindriques;
E ,	champ électrique;	R ,	rayon du disque;
F ,	Faraday (1e);	R_o ,	rayon intérieur d'un anneau;
i ,	courant limite de diffusion;	ΔR_o ,	largeur d'un anneau;
j ,	flux limite de diffusion;	Re ,	nombre de Reynolds;
K_f ,	coefficient de frottement;	\mathcal{R} ,	constante des gaz parfaits;
K_t ,	conductibilité thermique;	S ,	surface;
l ,	échelle de la turbulence;	t ,	temps;
m_1, m_2 ,	masses des particules 1 et 2;	T ,	température absolue;
n ,	nombre de charges transportées par la réaction electrochimique;	V ,	vitesse;
Nu ,	nombre de Nusselt;	v_k ,	composante de la vitesse sur Ox_k ;
		v_r, v_φ, v_z ,	composantes de la vitesse en coordonnées cylindriques;
		x_k ,	abscisses (axe Ox_k);
		y ,	distance normale à la surface.

Grec

α , coefficient numérique caractéristique du transport de matière en régime turbulent;

* Adresse actuelle: Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences d'Alger, Département de Chimie, 2 rue Didouche Mourad, Alger.

δ ,	épaisseur de la couche limite de diffusion;
δ_o ,	épaisseur de la couche visqueuse;
η ,	viscosité de la solution (premier coefficient de viscosité);
λ ,	deuxième coefficient de viscosité;
v ,	viscosité cinématique de la solution;
ρ ,	masse volumique;
ω ,	vitesse angulaire de rotation.

Indices

a ,	relatif à un anneau tournant;
d ,	relatif à un disque tournant;
o ,	relatif à la surface;
∞ ,	relatif au sein de la solution;
2,	relatif à l'ion ne se déchargeant pas dans le cas d'un électrolyte binaire.

Les premiers travaux fondamentaux concernant la théorie des électrodes à disque et à anneaux tournants ont été publiés par Levitch en 1942 [1]. Depuis, de nombreuses études, tant théoriques qu'expérimentales, leur ont succédé.

En solutions diluées et en régime laminaire, la théorie que nous rappelons très brièvement dans un premier chapitre, est bien avancée. En régime turbulent, au contraire, plusieurs thèses s'affrontent et afin de trancher entre elles nous avons effectué une étude expérimentale que nous développons dans le deuxième chapitre.

En solutions concentrées, les théories précédentes ne sont plus valables. Pourtant, comme de nombreuses réactions s'y déroulent nous avons essayé de calculer le flux limite de diffusion; nous donnons dans un troisième chapitre les résultats auquels nous sommes parvenus [2].

1. BREF RAPPEL DE LA THEORIE DES ELECTRODES A DISQUE ET A ANNEAU TOURNANTS

Comme toute réaction hétérogène, les réactions électrochimiques peuvent être décomposées en plusieurs actes élémentaires dont le plus lent, si sa vitesse est nettement inférieure

aux autres, détermine la vitesse globale du phénomène. Cette étape déterminante est souvent le transport (par diffusion, convection et migration si la substance est chargée et soumise à un champ électrique), des produits qui participent à la réaction. Dans ce cas, l'étude du courant d'électrolyse permet de vérifier les théories relatives au transport et inversement d'utiliser ces théories pour étudier le mécanisme de la réaction électrochimique. Le transport de matière dépendant de l'état du mouvement du liquide, il est nécessaire pour l'étudier, de connaître ce dernier; l'emploi d'un disque tournant permettant de calculer la distribution des vitesses à partir des équations de Navier-Stokes et de l'équation de continuité se révèle donc avantageux.

Au départ, Levitch considère un disque, tournant avec une vitesse uniforme ω , lisse, infiniment mince et large afin de pouvoir négliger les effets de bord, plongé dans un volume infini d'un mélange de deux constituants à température constante. Il suppose que le disque est le siège d'une réaction hétérogène au cours de laquelle un constituant est consommé et que le transport de celui-ci vers la surface du disque s'effectue uniquement par diffusion et convection. Dans ces conditions, en régime laminaire et permanent, à la différence de concentration maximale du réactif consommé: $c = 0$ sur la surface du disque et $c = c_\infty$ au sein de la solution, correspond sur la surface, le flux limite de diffusion :

$$j_d = Dc_\infty/AD^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}\omega^{-\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

Dans cette relation, D est le coefficient de diffusion du réactif consommé, v la viscosité cinématique de la solution, A un coefficient calculé avec différentes approximations par plusieurs auteurs [1, 3, 4] et égal à :

$$1,81(0,8934 + 0,316(D/v)^{0,36}) \quad (2)$$

à 1 pour cent environ [3]. On voit que j_d est proportionnel à c_∞ , à $\omega^{\frac{1}{2}}$, et qu'il est le même en chaque point du disque; celui-ci est donc uniformément accessible [5]. Cette qualité est

dû au fait, que puisque nous avons pu négliger les effets de bord, la distribution de concentration est indépendante du rayon.

Par analogie avec la théorie de Nernst qui suppose que le gradient de concentration est linéaire, on peut définir une couche d'épaisseur δ , dite couche limite de diffusion, par la relation :

$$j_d = Dc_\infty/\delta \quad (3)$$

d'où

$$\delta = AD^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}\omega^{-\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Quand la vitesse de la réaction n'est pas entièrement déterminée par la diffusion, Levitch montre que le flux limite est d'abord proportionnel à $\omega^{\frac{1}{2}}$ aux faibles vitesses, puis tend vers une limite indépendante de ω . Dans ce cas, il est possible d'accéder à l'ordre de la réaction et à sa constante de vitesse [5, 6].

Ajoutons qu'il est possible d'élever la valeur du flux limite, en isolant le centre du disque (anneau tournant). Par exemple, le flux limite j_a correspondant à un anneau de rayon intérieur R_o vaut pour $r > R_o$, où r est le rayon vecteur [6] :

$$j_a = j_d/(1 - R_o^3/r^3)^{\frac{1}{3}}. \quad (5)$$

Contrairement au disque, l'anneau tournant n'est pas une surface uniformément accessible.

Lorsque le disque ou l'anneau constitue une électrode et que la solution est un électrolyte binaire, en admettant que la solution est électriquement neutre et qu'un seul des deux ions se décharge, la densité du courant limite de diffusion est égale au produit du flux j_d ou j_a par $Fn(1 + n/n_2)$ où F est le Faraday, n le nombre de charges transportées par la réaction et n_2 la valence de l'ion associé [6]. Lorsque l'électrolyte contient trois ions, dont deux sont en grande concentration (électrolyte support) devant le troisième qui subit seul la réaction électrochimique, le transport par migration est négligeable et la densité du courant limite est égale à Fnj_d ou Fnj_a [6].

Au-delà du régime laminaire, les études hydrodynamiques montrent qu'il existe une

zone transitoire étroite qui précède le début de la turbulence. Ainsi, sur une disque tournant on peut avoir une zone turbulente sur le bord extérieur, une zone laminaire au centre et, entre les deux, une zone de transition très étroite. D'après les données de la littérature le régime cesserait d'être laminaire lorsque le nombre de Reynolds $Re = R^2\omega/v$ (R rayon du disque) atteindrait $2 \cdot 10^5$ environ, et deviendrait turbulent pour $Re = 3 \cdot 10^5$. Le passage du régime laminaire au régime turbulent s'effectue donc par l'intermédiaire d'un régime transitoire. Il n'existe pas de théorie définitive du régime turbulent. Considérons en effet, un fluide en mouvement turbulent au-dessus d'une surface plane indéfinie. Au fur et à mesure que l'on s'approche de la paroi, sous l'influence de celle-ci, la turbulence s'amortit graduellement suivant la loi : $l = \gamma_1 y$ où l est une grandeur qui caractérise l'intensité de la turbulence (échelle), y la distance normale à la paroi et γ_1 un coefficient. Cette loi conduit à une distribution logarithmique de la vitesse en fonction de y . Si la surface est finie l'amortissement de la turbulence ne commence qu'à partir d'une certaine distance d de la paroi; au-delà, pour $y > d$, on considère que la turbulence est pleinement développée. Puisque la turbulence s'amortit au fur et à mesure que l'on s'approche de la paroi, à une distance $y = \delta_o$, les forces dues à la viscosité se manifestent. La région $y \leq \delta_o$ constitue la couche de viscosité. En ce qui concerne la distribution des vitesses dans cette couche, quatre hypothèses ont été avancées [6] :

- (1) L'hypothèse de Prandtl qui admet que cette couche de viscosité est entièrement laminaire.
- (2) L'hypothèse de von Kármán qui la décompose en une zone tampon où y est proportionnel à l , et une zone laminaire.
- (3) L'hypothèse de Landau et Levitch, selon laquelle aucune zone distincte n'y existe, mais où la turbulence serait amortie selon la loi : $l = y^2/\delta_o$.
- (4) L'hypothèse de Lin, Vielstich, Putnam, Moulton selon laquelle aucune zone distincte

n'existe, mais où la loi d'amortissement est $l = \gamma_2 y$.

A chacune de ces hypothèses, on peut faire correspondre une expression différente pour le flux limite de diffusion [6]. Ainsi, lorsque la surface est lisse, le flux limite obéit à une relation de la forme :

$$Nu = a_o K_f^{\frac{1}{2}} Re Pr^{n_o} / \alpha. \quad (6)$$

Dans cette relation, Nu est le nombre de Nusselt caractéristique du flux limite de diffusion j et défini par l'expression : $Nu = jR/cD$; a_o un coefficient différent suivant la géométrie de la surface; α une constante caractéristique du transport de matière; K_f un coefficient de frottement généralement fonction de Re ; Pr , le nombre de Prandtl, défini comme le rapport de la viscosité cinématique au coefficient de diffusion; n_o un exposant numérique qui dépend de la loi d'amortissement de la turbulence dans la couche de viscosité. Par exemple, $n_o = 0$ dans les hypothèses de Prandtl et de von Kármán, $n_o = \frac{1}{4}$ dans l'hypothèse de Landau et Levitch, $n_o = \frac{1}{3}$ dans l'hypothèse de Lin, Putnam, Vieltch et Moulton.

Nous allons montrer maintenant que notre étude expérimentale en régime turbulent permet notamment de trancher entre ces quatre hypothèses et de calculer α . Toutefois, afin d'observer ce qui se passe lors du passage d'un régime à l'autre, nous avons fait précéder cette étude d'une étude en régime laminaire et transitoire. Nous montrerons enfin que les théories précédentes, tant en régime laminaire qu'en régime turbulent ne sont probablement plus valables lorsque la surface n'est plus lisse.

2. ETUDE EXPERIMENTALE DU TRANSPORT DE MATIERE A L'AIDE D'UNE ELECTRODE TOURNANTE*

2.1. Etude en régime laminaire

D'après la théorie de Levitch en régime lamin-

* Cette étude a été faite avec la collaboration de J. Robert, Ingénieur ENSCP, Chef de Travaux Adjoint à l'Ecole Sup. de Phys. et Chim. Indust. de la ville de Paris, et de J. Vanhaecht, licenciée ès Sciences Physiques.

aire, le courant limite de diffusion à la surface d'une électrode à disque tournant, obéit, en présence d'un électrolyte support, à la relation (1) qui peut s'écrire sous la forme :

$$Nu_d = Pr^{\frac{1}{2}} Re^{\frac{1}{2}} / 1,81 (0,8934 + 0,316 Pr^{-0,36}). \quad (7)$$

Dans cette relation, Nu_d , Pr , Re sont respectivement les nombres de Nusselt, Prandtl et Reynolds définis de la façon suivante : $Nu_d = i_d R / S_d n F c D$, $Pr = v/D$, $Re = R^2 \omega / v$ avec i_d courant limite de diffusion; R et S_d respectivement le rayon et la surface du disque; v la viscosité cinématique de la solution; c et D respectivement la concentration dans la solution et le coefficient de diffusion de l'ion diffusant; F le Faraday; n le nombre de charges transportées par la réaction électrochimique; ω la vitesse angulaire du disque.

Nous avons vérifié la relation (7) en mesurant sur des disques de platine de différents diamètres, le courant limite de réduction de l'iode ($I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$) dans une solution de KI 0,1N désoxygénée et à 25°C, pour une série de concentrations en I_3^- comprises entre $0,2 \cdot 10^{-3}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l. [7].

Les disques utilisés dans nos expériences sont constitués, soit par la base (section droite) d'un cylindre ($\mathcal{O} = 0,4$ cm), soit par la base d'un tronc de cône très aplati (la méridienne coupe le plan de base sous un angle de 11°) raccordée à une tige cylindrique. Avant les mesures, la surface de platine, obtenue par dépôt électrolytique, est polie à l'alumine puis au diamant, ce qui permet d'abaisser la valeur moyenne de la dénivellation quadratique de la surface à 40 ± 10 Å, valeur déterminée au spectrophotomètre à sphère intégratrice.* Un vernis isolant incré aux solutions utilisées protège les surfaces latérales des électrodes. La rotation est obtenue à l'aide d'un moteur

* Cette valeur a été obtenue grâce à l'amabilité de Mme Hugot, Chargé de Recherche au CNRS, qui a fait la mesure à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann. Le lecteur intéressé par cette technique consultera utilement : A. Hugot, *Galvanotechnik* 8(5), 97 (1967).

universel ou asynchrone, ou d'une turbine à air comprimé. Les vitesses sont mesurées à 1 pour cent près avec un stroboscope électronique. Le courant électrique est amené à l'électrode par l'intermédiaire d'un contact à mercure capable de fonctionner jusqu'à 40 000 t/mn : un récipient en acier inoxydable dont les parois intérieures sont recouvertes de platine contient du mercure. Son orifice est fermé par un disque de platine, un joint souple, une vis d'acier. Grâce à un passage mécanique étanche au mercure, la cuve est traversée par un axe platiné tournant sur deux paliers à billes. Un fil de connexion soudé sur la cuve contenant le mercure assure le passage du courant électrique jusqu'à celle-ci; le mercure le transmet à l'axe central que l'on solidarise à l'arbre entraînant l'électrode. Les potentiels, imposés par un potentiostat électronique, sont repérés par rapport à une électrode de référence au calomel, plongée dans une solution saturée de KCl (ECS) [2].

Si l'on compare nos valeurs expérimentales de Nu_d , obtenues à 2 pour cent près, avec celles calculées à partir de la formule (7), (avec $\nu = 874 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $Pr = 775$) on trouve un accord à 98 pour cent près lorsque le nombre de Reynolds est compris entre 60 ± 5 et $(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^5$ (Figs. 1 et 2); au-delà de ces limites, les valeurs expérimentales sont plus grandes que celles calculées. La Fig. 1, qui représente les variations des valeurs moyennes de Nu_d en fonction de $Re^{1/2}$, correspond aux mesures effectuées avec des disques de diamètres compris entre 0,4 et 7,95 cm. L'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, pour $Re > 2,7 \cdot 10^5$ peut s'expliquer par l'apparition de la turbulence. En effet, il est connu, que celle-ci survient lorsque le nombre de Reynolds atteint une valeur suffisamment élevée qui dépend des conditions expérimentales et que le courant limite de diffusion est une fonction de Re qui croît plus vite en régime turbulent qu'en régime laminaire [6]. La Fig. 2 correspond à des mesures effectuées avec le disque de 0,4 cm de diamètre (section droite d'un cylindre). Pour les nombres de Reynolds in-

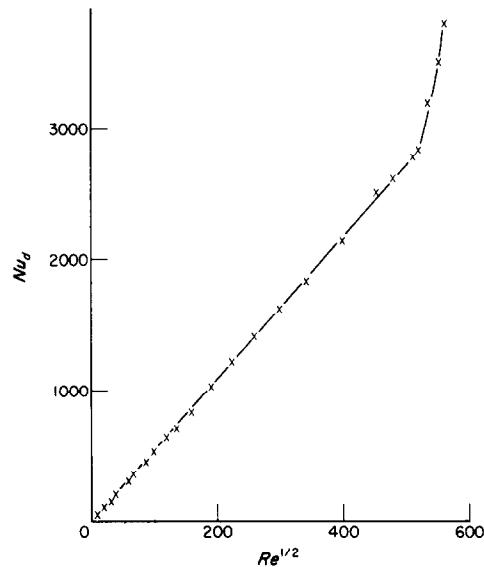


FIG. 1. Variation du nombre de Nusselt Nu_d en fonction de $Re^{1/2}$ aux grandes valeurs du nombre de Reynolds.

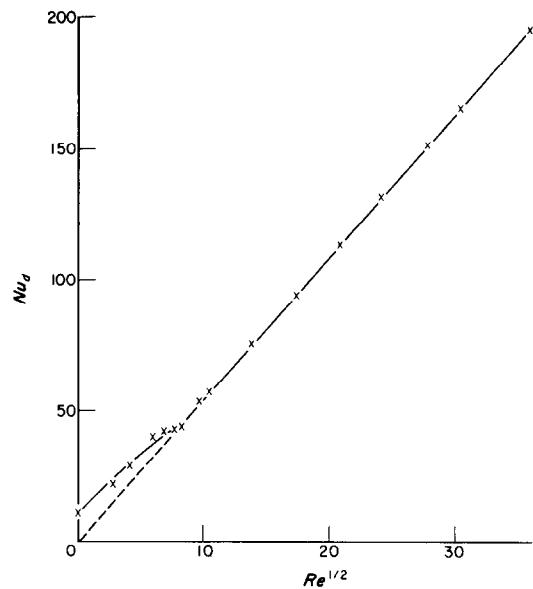


FIG. 2. Variation du nombre de Nusselt Nu_d en fonction de $Re^{1/2}$ aux faibles valeurs du nombre de Reynolds.

féries à 60, l'écart observé entre les valeurs expérimentales et celles calculées peut s'expliquer par une influence de la convection naturelle qui n'est plus négligeable devant la convection forcée. La Fig. 3 donne, en coordonnées logarithmiques, les variations expérimentales de

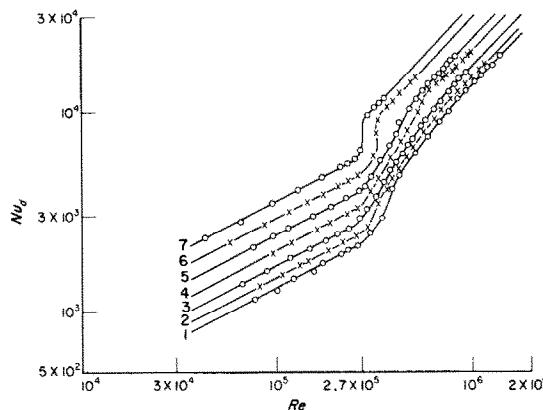


FIG. 3. Variation de $\log(Nu_d)$ en fonction de $\log(Re)$ pour différentes valeurs du nombre de Prandtl: 1, $Pr = 345$; 2, $Pr = 510$; 3, $Pr = 775$; 4, $Pr = 1212$; 5, $Pr = 1980$; 6, $Pr = 3440$; 7, $Pr = 6450$.

Nu_d , obtenues avec un disque de 9,90 cm de diamètre, en fonction de Re pour différentes valeurs du nombre de Prandtl comprises entre 345 et 6450. Nous faisons varier ce nombre par addition à la solution de saccharose ou en modifiant la température. Quelle que soit la valeur de Pr , la relation (7) est vérifiée pour $Re < 2,7 \cdot 10^5$ dans le domaine de vitesse étudié. Cette valeur critique qui marque la fin du régime laminaire est, à notre connaissance, la plus élevée pour laquelle la relation (7) ait été vérifiée [7, 8].

Considérons maintenant un anneau tournant

de rayons R_o et $R_o + \Delta R_o$, obtenu en isolant électriquement le centre d'un disque. Appelons Nu_a et Nu_d respectivement les nombres de Nusselt correspondant à l'anneau et au disque de rayon $R_o + \Delta R_o$ et, définis par les relations:

$$Nu_a = i_a(R_o + \Delta R_o)/S_d c D n F \quad (8)$$

$$Nu_d = i_d(R_o + \Delta R_o)/S_d c D n F \quad (9)$$

les courants i_a et i_d étant respectivement ceux traversant l'anneau et le disque.

La relation (5) peut s'écrire:

$$Nu_a = Nu_d [1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^3]^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

où Nu_d est donné par (7) dans laquelle $Re = (R_o + \Delta R_o)^2 \omega / v$.

En fixant $R_o + \Delta R_o = 0,50$ cm, nous avons vérifié cette relation dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment ($v = 874 \cdot 10^{-5}$ cm 2 s $^{-1}$, $D = 1,13 \cdot 10^{-5}$ cm 2 s $^{-1}$). A titre d'exemple, pour $Re = 0,48 \cdot 10^4$, le tableau 1 donne en fonction de $R_o/R_o + \Delta R_o$ (ligne 1) les valeurs expérimentales de Nu_a (ligne 2), de Nu_a/Nu_d (ligne 3) et celles de Nu_a/Nu_d déduites de la relation (10) (ligne 4). A la précision de nos mesures près (4 pour cent), on constate que les valeurs théoriques et expérimentales s'accordent et complètent celles que l'on déduire (ligne 5) des résultats de Nikiforova et Kabanov [6] obtenus à partir du courant limite de réduction de l'oxygène [9].

Table 1

R_o $R_o + \Delta R_o$	0	0,10	0,20	0,30	0,32	0,40	0,45	0,50	0,57	0,60	0,70	0,71	0,80	0,81	0,88	0,90
Nu_a exp	384	384	380	370		368		352		328	283		232			161
$\frac{Nu_a}{Nu_d}$ exp	1,00	1,00	0,99	0,97		0,96		0,92		0,85	0,74		0,60			0,42
$\frac{Nu_a}{Nu_d}$ théor.	1	1,00	1,00	0,98	0,98	0,96	0,94	0,92	0,88	0,85	0,76	0,75	0,62	0,61	0,47	0,42
$\frac{Nu_a}{Nu_d}$ [6]	1			0,95		0,92		0,87			0,78		0,56	0,41		

En régime laminaire et en solutions diluées, l'expérience s'accorde donc avec la théorie de Levitch de l'électrode à disque et à anneau tournant.

2.2 Etude en régime transitoire

Pours les valeurs de Re supérieures à $2.7 \cdot 10^5$, on observe sur la Fig. 3 que le nombre de Nusselt Nu_d augmente très rapidement en fonction du nombre de Reynolds. Cette variation est complexe car la pente des courbes est fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl. En outre, des mesures effectuées avec des disques de diamètres différents ont montré que pour $Re > 2.7 \cdot 10^5$ la loi $Nu_d = f(Re, Pr)$ dépend de la géométrie de l'électrode. A partir d'un nombre de Reynolds d'autant plus faible que Pr est grand, Nu_d semble devenir proportionnel à Re élevé à une puissance voisine de l'unité et à Pr^3 . Or, d'après la théorie de Levitch, en régime turbulent, Nu_d doit être proportionnel à $Re^{0.9}$ si le disque est lisse et à Re^m avec $0.9 < m < 1$ si le disque présente une rugosité de faible amplitude. Lorsque le nombre de Nusselt est quasiment proportionnel à Re , il est donc plausible d'admettre que l'écoulement est essentiellement à l'état turbulent. En accord avec les données de la littérature, celui-ci passe donc de l'état laminaire à l'état turbulent par l'intermédiaire d'une zone de transition dont la position peut être caractérisée par les nombres de Reynolds Re_1 et Re_2 . Nos résultats montrent que la limite supérieure Re_2 est d'autant plus faible que Pr est grand tandis que la limite inférieure Re_1 est indépendante du nombre de Prandtl [8].

La variation particulière du nombre de Nusselt entre Re_1 et Re_2 peut s'expliquer par le fait déjà signalé que la disque peut être décomposé en trois zones au voisinage desquelles le régime serait respectivement turbulent (sur le bord extérieur), laminaire (au centre), et transitoire (au milieu). En effet, si nous isolons électriquement le centre du disque afin de délimiter un anneau de faible largeur, nous observons que l'écart entre Re_1 et Re_2 est

réduit. Ce résultat est illustré par la Fig. 4 qui donne en coordonnées logarithmiques, les variations de Nu_d obtenues avec un anneau de rayons : $R_o = 4700$ cm et $R_o + \Delta R_o = 4,975$ cm en fonction de Re pour différentes valeurs de Pr .

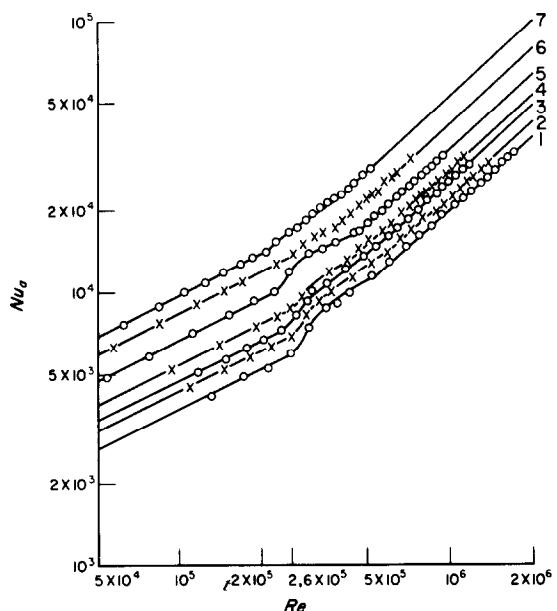


FIG. 4. Variation de $\log (Nu_d)$ en fonction de $\log (Re)$ pour différentes valeurs du nombre de Prandtl: 1, $Pr = 345$; 2, $Pr = 510$; 3, $Pr = 775$; 4, $Pr = 1212$; 5, $Pr = 1980$; 6, $Pr = 3440$; 7, $Pr = 6450$.

L'étude du flux limite de diffusion en régime turbulent est donc plus facile à l'aide d'une électrode à anneau tournant qu'avec une électrode à disque puisque la valeur Re_2 est plus faible; aussi, l'utiliserons nous pour cette étude.

2.3. Etude en régime turbulent

La Fig. 4 montre que pour $Re > 2.7 \cdot 10^5$, Nu_d devient proportionnel à $Re^{0.9}$. Ce résultat est conforme aux prévisions de Levitch qui admet avec Goldstein [10] que le coefficient K_f est, pour un disque tournant lisse, proportionnel à $Re^{-\frac{1}{9}}$ (nous supposons que K_f a la même valeur pour un anneau lisse):

$$K_f = b Re^{-\frac{1}{9}}. \quad (11)$$

La Fig. 5, déduite de la précédente, représente en coordonnées logarithmiques, les variations de Nu_a en fonction de Pr pour différentes valeurs de Re . Conformément à la théorie, en régime laminaire les courbes obtenues sont des

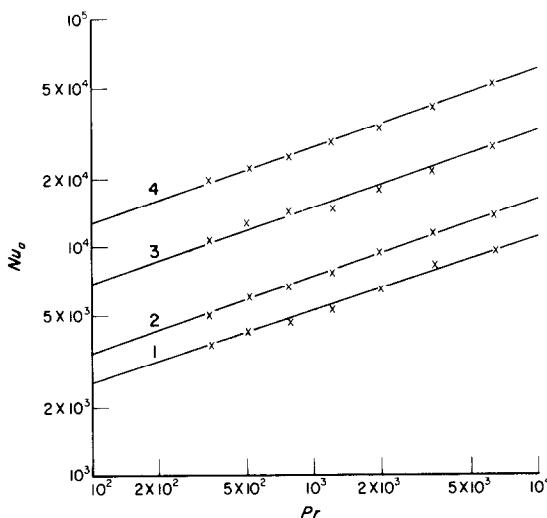


Fig. 5. Variation de $\log (Nu_a)$ en fonction de $\log (Pr)$ pour différentes valeurs de Re : 1, $Re = 10^5$; 2, $Re = 2 \cdot 10^5$; 3, $Re = 5 \cdot 10^5$; 4, $Re = 10^6$.

droites de pente $\frac{1}{3}$ (courbes 1 et 2). En régime turbulent, on constate que les droites 3 et 4 sont également de pente $\frac{1}{3}$ [11]. Ce résultat signifie que dans la couche de viscosité, l'amortissement de la turbulence est progressif et proportionnel à la distance à la paroi [6]. Nous en déduirons que le nombre de Nusselt Nu_d correspondant à un disque tournant est aussi proportionnel à $Pr^{\frac{1}{3}}$, résultat que nous avions déjà prévu à partir de la Fig. 3. La formule (6) permet donc d'écrire en posant $a_o = a_d$ pour un disque tournant :

$$Nu_d = a_d b^{\frac{1}{3}} Re^{0.9} Pr^{\frac{1}{3}}/\alpha. \quad (12)$$

Afin d'accéder aux valeurs de Nu_d nous avons établi une relation empirique entre Nu_a et Nu_d ; par analogie avec la relation (10) valable en régime laminaire, nous avons supposé qu'une relation similaire :

$$Nu_a = Nu_d [1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^\beta]^{2/\beta} \quad (13)$$

est valable en régime turbulent. Pour déterminer la valeur de l'exposant β , nous avons mesuré le nombre de Nusselt Nu_a en fonction de $R_o/R_o + \Delta R_o$, en prenant $R_o + \Delta R_o = 5,0$ cm et comme précédemment, $Pr = 775$. Les mesures ont été effectuées pour deux valeurs différentes ($6 \cdot 10^5$ et $9,4 \cdot 10^5$) du nombre de Reynolds correspondant au régime turbulent, c'est-à-dire pour lesquelles Nu_a est proportionnel à $Re^{0.9}$.

Par une méthode de moindres carres itérés et en fixant à 10 pour cent la probabilité de calculer la valeur vraie à l'extérieur de l'intervalle de confiance [12], nous avons alors trouvé :*

$$\beta = 2,46 \pm 0,10; Nu_d = (10,79 \pm 0,65) \cdot 10^3 \text{ pour } Re = 6 \cdot 10^5 \text{ et } \beta = 2,454 \pm 0,105; Nu_d = (15,55 \pm 0,095) \cdot 10^3 \text{ pour } Re = 9,4 \cdot 10^5.$$

Cette dernière valeur de Nu_d est identique à celle mesurée antérieurement avec un disque au même nombre de Reynolds (cf. courbe 3 Fig. 3). En régime turbulent, nous pouvons donc écrire avec une bonne approximation [9] :

$$Nu_a = Nu_d [1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^{\frac{1}{3}}]^{\frac{2}{3}}. \quad (14)$$

La validité de cette formule est illustrée par le Tableau 2 qui donne en fonction de $R_o/R_o + \Delta R_o$ (ligne 1), d'une part la valeur de $[1 - (R_o + \Delta R_o)^{\frac{1}{3}}]^{\frac{2}{3}}$ (ligne 2), d'autre part les valeurs expérimentales Nu_a et Nu_a/Nu_d correspondant à $Re = 6 \cdot 10^5$ (lignes 3 et 4) et à $Re = 9,4 \cdot 10^5$ (lignes 5 et 6).

Connaissant Pr et la valeur de Nu_d pour $Re = 9,4 \cdot 10^5$ avec une bonne précision, la relation (12) donne :

$$a_d b^{\frac{1}{3}}/\alpha = 7,07 \cdot 10^{-3}. \quad (15)$$

Cette valeur permet de calculer α car nous connaissons $b = 0,0729$ [10] et nous allons calculer a_d . A cet effet, nous utilisons l'expression du flux limite de diffusion qui peut s'écrire

* Nous devons ces résultats à l'obligeance de M. J. C. Lestrade, Maître de Recherche au CNRS qui a effectué le calcul à l'aide d'un calculateur électronique LOCI II. Pour plus de précision sur la méthode de calcul, on consultera avec intérêt: "J. P. Badiali, H. Cachet, J. C. Lestrade, *J. Chim. Phys.* **64**, 1250 (1967)".

Table 2

$\frac{R_o}{R_o + \Delta R_o}$	0,50	0,60	0,70	0,80	0,85	0,90	0,92
$\left[1 - \left(\frac{R_o}{R_o + \Delta R_o} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$	0,86	0,77	0,65	0,51	0,42	0,30	0,26
$Re = 6 \cdot 10^5$	$Nu_a \cdot 10^{-3}$	0,95	0,35	7,00	5,55	4,20	3,15
	$Nu_a / 10,79 \cdot 10^3$	0,83	0,77	0,65	0,51	0,39	0,29
$Re = 4,9 \cdot 10^5$	$Nu_a \cdot 10^{-3}$	12,9	12,0	10,1	7,98	6,04	4,53
	$Nu_a / 15,5 \cdot 10^3$	0,83	0,77	0,65	0,51	0,39	0,29
							0,26

[6] en prenant $n_o = \frac{1}{3}$: $j = cv_o/\alpha$. $Pr^{\frac{1}{3}}$ où v_o est la vitesse de frottement. Le flux limite sur toute la surface d'un disque de rayon R est donc:

$$I_d = \int_0^{2\pi} \int_0^R j r dr d\varphi = \frac{2\pi c}{\alpha Pr^{\frac{1}{3}}} \int_0^R v_o r dr.$$

Pour calculer l'intégrale, on pose d'après [6, 10]:

$$v_o = 1,05 \omega r / A_o \zeta; \quad r = v^{\frac{1}{2}} \omega^{-\frac{1}{2}} \times (3A_o^3 C_o)^{\frac{1}{2}} \zeta^{\frac{1}{2}} e^{\zeta^2/2}$$

où A_o et C_o sont des constantes et ζ une variable liée à K_f par la relation [10]: $K_f = 2,649 / A_o^2 \zeta^2$ avec $A_o = 1,97$.

Pour $Re \geq 3 \cdot 10^5$, ζ est supérieur à 10 puisque $K_f = 0,0729 Re^{-\frac{1}{2}} = 2,649 / A_o^2 \zeta^2$. Si donc on néglige 1 devant ζ , nous pouvons écrire [6]:

$$\partial/\partial\zeta(\zeta^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\zeta^2/2}) \simeq \frac{1}{2} \zeta^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\zeta^2/2}; \quad \int \zeta^{\frac{1}{2}} e^{\zeta^2/2} d\zeta \simeq \frac{2}{3} e^{\zeta^2/2} \cdot \zeta^{\frac{1}{2}}.$$

Les constantes A_o et C_o disparaissent dans la suite des calculs et il reste:

$$I_d \simeq (2 \cdot 1,05/3 \sqrt{2,649}) \cdot \pi R^2 R \omega K_f^{\frac{1}{2}} (c/\alpha Pr^{\frac{1}{3}}).$$

On en tire:

$$Nu_d = I_d R / \pi R^2 c D \simeq (2 \cdot 1,05/3 \sqrt{2,649}) \times Re Pr^{\frac{1}{3}} K_f^{\frac{1}{2}} (1/\alpha).$$

Remplaçant alors K_f par $b Re^{-\frac{1}{2}}$, il vient:

$$Nu_d \simeq (2 \cdot 1,05/3 \sqrt{2,649}) \cdot b^{\frac{1}{2}} Re^{0,9} Pr^{\frac{1}{3}}. \quad (16)$$

La comparaison de (12) et de (16) donne alors:

$$a_d \simeq 2 \cdot 1,05/3 \sqrt{2,649}$$

et en reportant dans (15), il vient $\alpha \simeq 16$ à mieux de 20 pour cent près.

En résumé, nous écrivons en régime turbulent et en solutions diluées l'électrode étant lisse:

$$Nu_d = Nu_d [1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \text{ avec } Nu_d = a_d b^{\frac{1}{2}} Re^{0,9} Pr^{\frac{1}{3}} / \alpha \quad b = 0,0729 [10], \quad a_d = 0,43 [9], \quad \alpha = 16 [9].$$

2.4. Conclusion

Comme le prévoient les calculs de Levitch, le flux limite de diffusion sur la surface d'un anneau ou d'un disque tournant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse angulaire ω en régime laminaire et à $\omega^{0,9}$ en régime turbulent, si la surface est lisse. Dans le cas contraire, lorsque la surface est rugueuse, il n'y a aucune raison pour qu'il en soit ainsi [6] et une étude en cours corrobore ce point de vue. En effet, les premiers résultats obtenus [13], mais qui méritent d'être confirmés et précisés, semblent indiquer que jusqu'à une vitesse d'autant plus faible que l'amplitude de la rugosité est grande, le courant limite de diffusion serait d'abord proportionnel à $\omega^{0,5}$ en régime laminaire et à $\omega^{0,9}$ en régime turbulent; puis deviendrait progressivement proportionnel à ω^m avec $0,5 < m < 1$ en régime laminaire et à $\omega^{0,5}$ en régime turbulent lorsque ω croît.

En régime laminaire cette variation n'est pas étonnante puisqu'il existe en certains points de la surface une micro-turbulence à laquelle correspond un courant variant comme $\omega^{0,9}$; au contraire, en régime turbulent, le résultat obtenu, qui s'accorde avec des calculs de Levitch [6], n'est pas évident et aurait un intérêt plus fondamental.

3. CALCUL DU FLUX LIMITE DE DIFFUSION EN SOLUTIONS CONCENTRÉES

3.1. La température est constante

Dans le cas des solutions concentrées, lorsque dans la couche limite de diffusion, une variation de concentration entraîne une variation de la densité, de la viscosité, des coefficients de diffusion, les résultats précédents ne sont plus valables. Les calculs du flux limite de diffusion doivent alors être repris en considérant comme variables ces grandeurs physiques dans les équations fondamentales (équation du mouvement de continuité, de la diffusion convective).

Considérons un mélange de deux constituants. La distribution de concentration est donnée, par l'équation dite de la diffusion convective :

$$\rho \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla c \right) = - \operatorname{div} \mathbf{j}$$

où t est le temps, \mathbf{V} la vitesse du fluide, ρ sa masse spécifique, c la concentration de la solution, définie maintenant comme le rapport de la masse d'un constituant à la masse totale du liquide contenu dans un élément de volume donné, \mathbf{j} le flux de diffusion. \mathbf{j} est égal à

$$-\rho D(\nabla c + (K_T/T) \nabla T + (K_p/p) \nabla p)$$

où D est le coefficient de diffusion, T la température absolue, p la pression, K_p et K_T des coefficients, qui dépendent du fluide. Si T est constant et $(K_p/p) \nabla p$ petit devant les autres termes—ce qu'on peut supposer tant que la vitesse du liquide reste faible devant celle du son—l'expression précédente se réduit à :

$$\mathbf{j} = -\rho D \nabla c.$$

L'équation de la diffusion convective devient alors [14] :

$$\rho \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla c \right) = \operatorname{div} (\rho D \nabla c). \quad (17)$$

L'équation (17) n'est valable qu'en absence de migration, sinon il faut tenir compte du flux de matière correspondant. Par exemple, quand l'électrolyte est binaire, on écrit à la place de (17) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= -\operatorname{div} (\rho c \mathbf{v} - \rho D \nabla c) \\ &\quad + a D n \rho F \mathbf{E} c / \mathcal{R} T \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= -\operatorname{div} (\rho c_2 \mathbf{v} - \rho D_2 \nabla c_2) \\ &\quad - a_2 D_2 n_2 \rho F \mathbf{E} c_2 / \mathcal{R} T. \end{aligned} \right\} \quad (17')$$

Dans ce système d'équations, c, n, D , et c_2, n_2, D_2 sont respectivement la concentration, la valence et le coefficient de diffusion des deux ions; \mathbf{E} le champ électrique, F le Faraday, \mathcal{R} la constante des gaz parfaits, a et a_2 des coefficients sans dimensions tels que l'on puisse représenter la mobilité des deux ions par les expressions $a F D / \mathcal{R} T$ et $a_2 F D_2 / \mathcal{R} T$ (en solution diluée $a = a_2 = 1$).

Pour résoudre l'équation (17) ou (17') qui permet de calculer c et \mathbf{j} , il faut connaître la vitesse \mathbf{V} qui s'obtient à partir de l'équation de continuité et de l'équation du mouvement. En régime laminaire, lorsque le fluide est isotrope, ces dernières s'écrivent, sous forme tensorielle dans un système d'axes cartésiens orthonormés, en négligeant les forces de pesanteur :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_k}{\partial x_k} = 0 \quad (18)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left\{ \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) + \lambda \delta_{ik} \frac{\partial v_e}{\partial x_e} \right\} \quad (19)$$

où η est le premier coefficient de viscosité, λ le second, v_i la composante de la vitesse sur l'axe

Ox_i , δ_{ik} le tenseur unité tel que les $\delta_{ik} = 1$ si $i = k$ et 0 si $i \neq k$.

Soient c_∞, ρ_∞ les valeurs de c et ρ au sein de la solution et $c = 0, \rho_o, D_o, \eta_o$ les valeurs de ρ, D, η sur la surface; posons $R = \rho/\rho_o$, $N = \eta/\eta_o$, $\Delta = \rho_o D/\eta_o$; introduisons les coordonnées cylindriques r, φ, z où Oz coïncide avec l'axe du disque et l'origine O avec son centre. Soient v_r, v_φ, v_z les composantes radiale, tangentielle et normale de la vitesse et ω la vitesse angulaire de rotation. Pour déterminer les cinq inconnues $v_r, v_\varphi, v_z, p, c$ il faut résoudre le système d'équations obtenus en exprimant (17) et (18) en fonction des nouvelles coordonnées, en projetant (19) sur les nouveaux axes et en tenant compte des conditions aux limites :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Pour } z = 0: v_r = v_z = 0; v_\varphi = r\omega; c = 0 \\ \text{Pour } z \rightarrow \infty: v_r \text{ et } v_\varphi \rightarrow 0; c \rightarrow c_\infty. \end{array} \right\} \quad (20)$$

Nous supposons que le disque est assez large pour qu'on puisse négliger les effets de bord et chercher une solution du système fonction de la seule variable z . Introduisons la variable sans dimension $\xi = (\omega \rho_o / \eta_o)^{1/2} z$ et les fonctions sans dimensions :

$$\left. \begin{array}{l} F_{(\xi)} = v_r / r\omega; G_{(\xi)} = v_\varphi / r\omega; H_{(\xi)} = v_z (\rho_o / \eta_o \omega)^{1/2}; \\ C_{(\xi)} = c / c_\infty \\ R = R_{(\xi)}; N = N_{(\xi)}; \Delta = \Delta_{(\xi)}; \Delta_2 = \Delta_{(\xi)} \\ \quad = \rho_o D_2 / \eta_o. \end{array} \right\} \quad (21)$$

Les conditions (20) deviennent :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Pour } \xi = 0: F = H = C = 0; G = 1 \\ \text{Pour } \xi \rightarrow \infty: F \text{ et } G \rightarrow 0; C \rightarrow 1. \end{array} \right\} \quad (22)$$

Les équations (17) et (18) et les projections de (19) sur les axes des r et des φ donnent, compte tenu de (21):

$$\left. \begin{array}{l} RHC' = R\Delta C' + (dR\Delta/dC) \cdot C'^2 \\ 2F + H' + (dR/dC) \cdot HC'/R = 0 \\ F^2 - G^2 + HF' = (1/R) \cdot [F'N + F'C' \\ \quad \times (dN/dC)] \\ 2FG + HG' = (1/R) \cdot [G''N \\ \quad + G'C'(dN/dC)]. \end{array} \right\} \quad (23)$$

On constate que le paramètre ω a disparu de

toutes les équations mais non le paramètre c_∞ qui est contenu implicitement dans les fonctions R, N, Δ . Les solutions en F, G, H et C du système sont donc seulement fonction de ξ et de c_∞ . On a donc: $c = c_\infty f(\xi, c_\infty)$ d'où l'on déduit le flux limite de diffusion à la surface du disque

$$\begin{aligned} j_z &= 0 = - \left(\frac{\rho D}{1 - c} \frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} \\ &= - c_\infty \rho_o D_o \eta_o^{-1/2} \omega^{1/2} \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \end{aligned} \quad (24)$$

Supposons que le disque constitue une électrode et que la substance soit impliquée dans une réaction électrochimique. Si cette substance est neutre, elle ne subit pas de transport par migration; si elle est chargée mais qu'il existe un électrolyte binaire indifférent, présent en assez grande concentration, le transport par migration peut-être négligé. Dans ces deux cas, la densité du courant limite de diffusion est le produit du flux de diffusion précédemment calculé par Fn où F est le Faraday et n le nombre de charges transportées par la réaction. Mais si la substance est chargée et qu'il n'existe pas d'électrolyte indifférent, il faut tenir compte de la migration dans l'équation (17). Déterminons son influence dans le cas d'un électrolyte binaire. Soit i_d/s_d la densité de courant due au premier ion et supposons que celle due au second, $i_{2,d}/s_d$, soit nulle sur la surface. L'équation (17) doit être remplacée par le système (17'). Si l'on admet que la solution est électriquement neutre, il vient: $cn = c_2 n_2$. En régime permanent, en négligeant les effets de bord, si l'on pose:

$$FEC/\mathcal{R}T = K_{(\xi)} \left(\frac{\omega \rho_o}{\eta_o} \right)^{1/2} \text{ et } \Delta_2 = \rho_o D_2 / \eta_o \quad (25)$$

on peut remplacer la première des équations (23) par le système issu de (17'):

$$\left. \begin{array}{l} RHC' - R\Delta C'' - C'^2 (d\Delta R/dC) \\ + naR\Delta K' C' (d\Delta R_a/dC) = 0 \\ RHC' - R\Delta_2 C'' - C'^2 (d\Delta_2 R/dC) \\ - n_2 a_2 R\Delta_2 K' - n_2 K C' (d\Delta_2 R_{a2}/dC) = 0. \end{array} \right\} \quad (26)$$

La condition $(i_{2,d}/s_d)_{z=0}$ donne

$$C'_{(\xi=0)} + a_2 \eta_2 K_{(\xi=0)} = 0. \quad (27)$$

Puisque ω n'apparaît pas dans les équations (26) et (27) la densité du courant limite de diffusion est égale au produit de (24) par $Fn(1 + a_2/a_1 n_2)$. Elle est donc proportionnelle à la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation du disque mais non à c_∞ [15].

La mesure du courant limite de dissolution d'une anode de cuivre (pureté Johnson) dans l'acide orthophosphorique a permis d'apporter une confirmation expérimentale à ces résultats [2]. A titre d'exemple, la Fig. 6 représente, en

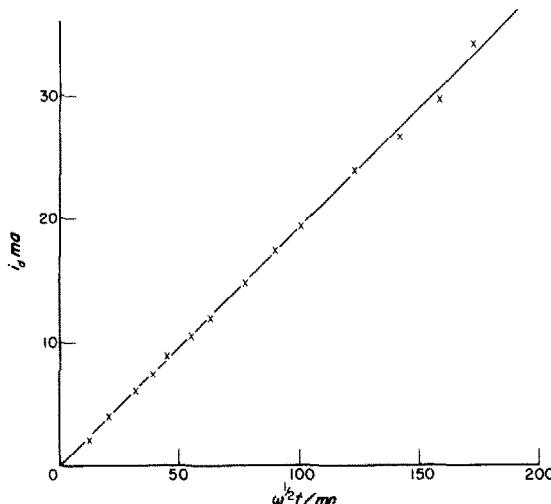


FIG. 6. Variation du courant limite i_d mA de dissolution d'une anode de cuivre (pureté Johnson) dans l'acide orthophosphorique ($d = 1,71$) à 25°C, en fonction de $\omega^2 t$ t/mn; rayon du disque: 2 mm.

fonction de ω^2 , les variations du courant limite i_d mA, mesuré dans un domaine de tension où l'électrode se poli afin d'avoir une surface propre et reproductible. On constate qu'il y a bien proportionnalité entre i_d et ω^2 et que l'extrapolation de la droite $i_d = f(\omega^2)$ passe par l'origine des coordonnées.

3.2. La température est variable

Les calculs précédents du courant limite de diffusion supposent constante la température

de la cellule d'électrolyse. Or, certaines réactions électrochimiques entraînent l'apparition d'un gradient de température au voisinage de l'électrode; les calculs du flux limite doivent alors être repris en introduisant le gradient de température dans les équations fondamentales. Alors que l'équation de continuité (18) et l'équation du mouvement (19) ne sont pas changées, l'équation (17) devient:

$$\rho \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla c \right) = - \operatorname{div}(\mathbf{j}) \\ = \operatorname{div}(\rho D (\nabla c + (K_T/T) \cdot \nabla T)) \quad (28)$$

où K_T est un coefficient sans dimensions. Pour avoir autant d'équations que d'inconnues, il faut, en outre, ajouter à ce système l'équation du transfert de chaleur:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla T \right) = - \operatorname{div}(q_t - \mu \mathbf{j}) \\ - j \operatorname{grad} \mu + Q(j) - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,c} \operatorname{grad} \mu. \quad (29)$$

En écrivant cette équation, nous avons négligé dans le deuxième membre, la dissipation d'énergie due aux forces de viscosité:

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_k} \left[\eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) + \delta_{ik} \lambda \frac{\partial v_e}{\partial x_e} \right];$$

c_p est la chaleur spécifique à pression constante, μ le potentiel chimique de la solution égal à $(\mu_1/m_1) - (\mu_2/m_2)$, (μ_1, μ_2, m_1, m_2) sont respectivement les potentiels chimiques des deux constituants et leur masse pour un gramme de mélange), q_t le flux thermique égal à:

$$j \left[K_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,c} + \mu \right] - K_t \operatorname{grad} T$$

(K_t étant la conductibilité thermique), Q la quantité de chaleur par unité de volume créée localement dans la solution.

Le calcul du flux limite de diffusion d'un disque tournant s'effectue par la même méthode que précédemment. Si les températures au sein de la solution et sur la surface sont constantes

on trouve que le flux limite de diffusion j_d sur la surface est proportionnel à la racine carrée de la vitesse angulaire lorsque Q a une amplitude proportionnelle à j^2 . Il vient [16] :

$$j_d = - D_o \rho_o^{\frac{3}{2}} \eta_o^{-\frac{1}{2}} \omega^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial c}{\partial \xi} + \frac{K_T}{T} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}.$$

Comme ci-dessus, on montre de même que le courant limite est égal au produit de j_d par Fn (absence de migration) ou par $Fn(1 + an/a_2 n_2)$ (électrolyte binaire). La condition relative à Q peut alors être satisfaite lorsque l'échauffement est dû à un effet joule [16].

Ces résultats peuvent justifier la proportionnalité qui existe dans certaines conditions entre $\omega^{\frac{1}{2}}$ et le courant limite de dissolution d'une anode d'aluminium dans une solution éthylique de perchlorate de magnésium [2, 17]. Dans ce cas, en effet, la caractéristique courant tension ne présente pas de palier de courant horizontal par suite de l'existence au voisinage de l'anode,

d'un gradient de température dû aux fortes densités du courant d'électrolyse. Les Figs 7 et 8 illustrent ces résultats.

3.3. Cas d'un anneau tournant

Si au lieu d'un disque tournant, on considère un anneau de rayons R_o et $R_o + \Delta R_o$, le calcul du flux limite sur celui-ci s'effectue toujours par la même méthode. Mais, la distance radiale intervenant dans les conditions aux limites, il s'ensuit que le flux limite (et par suite le courant limite lorsque la solution est un électrolyte binaire ou contient un électrolyte indifférent) dépend des rayons de l'anneau. Ainsi, on trouve que le courant limite sur un anneau est de la forme :

$$i_a = \int_0^{2\pi R_o + \Delta R_o} \int_{R_o} B(r, c_\infty) \omega^{\frac{1}{2}} r dr d\varphi$$

où $B(r, c_\infty)$ est une fonction de r et c_∞ . Pour

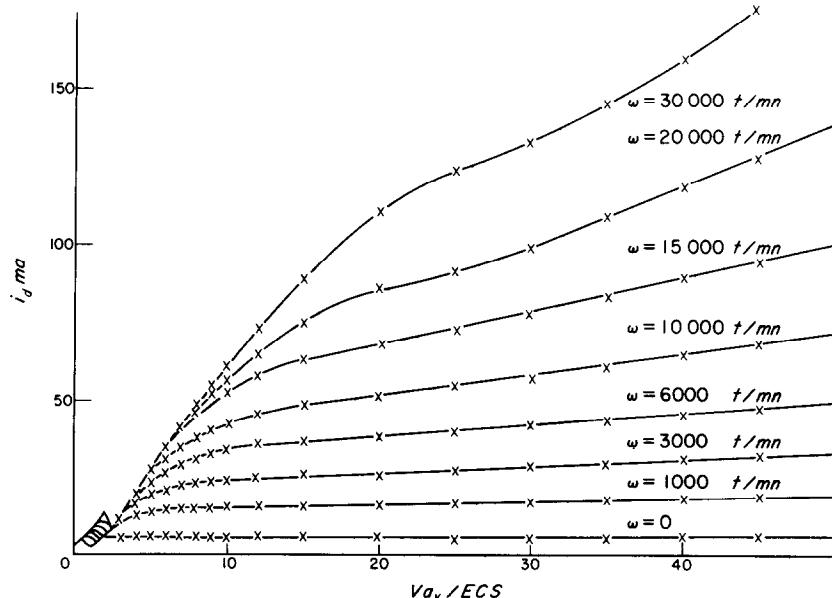


FIG. 7. Caractéristiques courant-tension d'une anode d'aluminium (pureté 0,99) se dissolvant dans une solution éthylique de perchlorate de magnésium à 199 g/l et à 25°C, en fonction de la vitesse angulaire de rotation de l'anode. Rayon du disque- 2 mm.

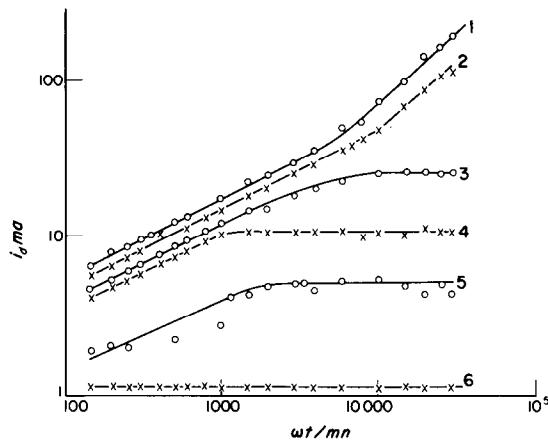


FIG. 8. Dissolution anodique de l'aluminium; courbes $\log (i_d \text{mA}) = f(\log \text{wt/mn})$ à différentes tensions de dissolution V_a v/ECS: 1, $V_a = 50\text{v}$; 2, $V_a = 20\text{v}$; 3, $V_a = 5\text{v}$; 4, $V_a = 3\text{v}$; 5, $V_a = 1\text{v}$; 6, $V_a = 0\text{v}$.

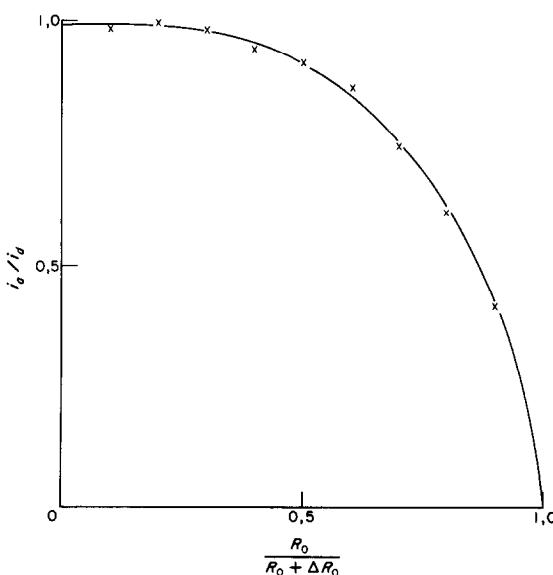


FIG. 9. Variations en fonction de $R_o/R_o + \Delta R_o$: courbe en trait plein: variation de la quantité $[1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^3]^{1/2}$; croix: variation du rapport i_a/i_d mesuré expérimentalement (anode de cuivre Johnson).

préciser celle-ci nous allons chercher expérimentalement s'il est possible d'écrire, comme en solutions diluées :

$$i_a = i_d [1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^3]^{1/2}$$

i_d où i_d est le courant limite sur un disque de rayon $R_o + \Delta R_o$.

Pour ce faire, nous mesurons le courant limite de dissolution d'anodes de cuivre dans l'acide orthophosphorique à 25°C. Les électrodes sont constituées par la base (section droite) d'un cylindre de 1 cm de diamètre dont le centre est percé d'un trou (de diamètre différent suivant l'électrode) rempli d'une résine isolante inerte aux solutions utilisées. Les surfaces sont polies avant les mesures. Nous avons d'abord vérifié que les courants limites sont bien proportionnels à $\omega^{1/2}$, puis toutes choses égales d'ailleurs, nous avons représenté en fonction de $R_o/R_o + \Delta R_o$ les valeurs du rapport i_a/i_d obtenu à 4 pour cent près, est celles calculées par la formule : $[1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^3]^{1/2}$.

La Fig. 9 montre que les écarts entre ces valeurs théoriques et expérimentales sont inférieurs aux erreurs de mesure. Ce résultat signifie que l'on peut écrire en solutions concentrées :

$$i_a = i_d [1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^3]^{1/2} = A_{(c_\infty)} \omega^{1/2} \pi (R_o + \Delta R_o)^2 \times [1 - (R_o/R_o + \Delta R_o)^3]^{1/2}$$

où $A_{(c_\infty)}$ est une fonction inconnue de c_∞ .

3.4. Autres cas

Les méthodes de calculs précédentes peuvent aussi être utilisées pour étudier d'autres types de diffusion convective. Par exemple, en solutions concentrées et à température constante, lorsque la surface est un demi-plan, balayé parallèlement à sa surface par la solution, nous avons montré, si certaines conditions sont satisfaites, que le courant limite est proportionnel à la racine carrée de la vitesse du liquide [2, 18]. De même dans le cas de la convection naturelle, la surface étant plane et verticale, nous avons établi que le courant limite est proportionnel à la hauteur de l'électrode élevée à la puissance $3/4$ [19]. En présence d'un gradient de température, nous avons précisé dans quelles conditions ces résultats restent valables [16].

Ceux-ci le demeurent lorsque la surface est rendue inerte sur une certaine distance à partir du bord d'attaque (demi-plan balayé par le liquide) où à partir du bord inférieur de la plaque (convection naturelle). Ils le demeurent encore si l'on considère les activités à la place des concentrations.

L'ensemble de ces calculs montrent donc que, dans des conditions bien déterminées, certaines lois établies initialement en solutions diluées, sont encore valables en solutions concentrées. Elles peuvent donc être utilisées pour étudier l'influence de la diffusion sur les phénomènes aux électrodes. Par exemple, nous avons pu ainsi préciser le rôle de la diffusion sur le polissage électrolytique du nickel dans des solutions sulfuriques concentrées [20, 21].

BIBLIOGRAPHIE

- V. G. LEVITCH, Theory of concentration polarization, *Acta Phys. Chim. URSS* **17**, 257-307 (1942); **19**, 117-132 (1944); **19**, 133-138 (1944). Traduction anglaise: *Physico-chemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, New Jersey (1962).
- M. DAGUENET, Contribution à l'étude du transport de matière en solution concentrée à l'aide d'un disque tournant. Applications électrochimiques, Thèse Doct. Paris (1965); Ed. Sci. Techn. Minist. de l'Air (sous presse).
- D. P. GREGORY and A. C. RIDDIFORD, Transport to the surface of a rotating disc, *J. Chem. Soc.* **731**, 3756-3764 (1956).
- J. NEWMAN, Schmidt number correction for the rotating disk, *J. Phys. Chem., Ithaca* **70**(4), 1327-1328 (1966).
- D. A. FRANK-KAMANETSKII, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*. Princeton University Press, Princeton (1965).
- V. G. LEVITCH, *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, New Jersey (1962).
- M. DAGUENET et J. ROBERT, Etude de la diffusion convective, en régime lamininaire, à la surface d'un disque tournant, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **262**, 1125-1128 (1966).
- M. DAGUENET et J. ROBERT, Etude de la diffusion convective, aux grandes valeurs du nombre de Reynolds, à la surface d'un disque tournant, *J. Chim. Phys.* **2**, 395-396 (1967).
- M. DAGUENET, I. EPÉLBOIN et J. VANHAECHT, Etude en régime turbulent du flux limite de diffusion à la surface d'un électrode à anneau tournant, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **265**, 319-322 (1967).
- S. GOLDSTEIN, On the resistance to the rotating of a disc immersed in a fluid, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **31**, 232-241 (1935).
- M. DAGUENET et J. ROBERT, Etude de la diffusion convective en régime turbulent, à la surface d'un anneau tournant, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **264**, 161-163 (1967).
- Y. V. LINNIK, *Méthode des Moindres Carrés*. (Traduction du russe). Dunod, Paris (1963).
- J. VANHAECHT, Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, inédit (1967).
- L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, Oxford (1962).
- M. DAGUENET et D. SCHUHMAN, Relation entre la vitesse angulaire d'une électrode à disque et la densité du courant limite de diffusion en régime lamininaire dans les solutions concentrées, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **260**, 2811-2814 (1965).
- M. DAGUENET et M. GARREAU, Influence d'un gradient de température sur le transport de matière par diffusion convective en solution concentrée le régime étant laminaire et permanent, *Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **263**, 421-424 (1966).
- M. DAGUENET, I. EPÉLBOIN et M. FROMENT, Sur l'étude, avec une électrode à disque tournant, de la diffusion convective, au cours du polissage électrolytique de l'aluminium, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **258**, 3694-3696 (1964).
- M. DAGUENET et D. SCHUHMAN, Relation entre la densité du courant limite de diffusion traversant une électrode plane et la vitesse caractéristique en régime lamininaire dans les solutions concentrées, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **260**, 4731-4734 (1964).
- M. DAGUENET, Etude de la convection naturelle en solution concentrée: relation entre la hauteur d'une électrode verticale et le courant limite de diffusion, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **262**, 706-709 (1966).
- M. DAGUENET, M. FROMENT et M. KEDDAM, Etude par microscopie électronique du polissage électrolytique du nickel dans les solutions sulfuriques concentrées, *Microscopie* **15**(5), 569-583 (1966).
- M. DAGUENET et M. FROMENT, Influence de la diffusion convective sur le polissage électrolytique du nickel dans les solutions sulfuriques concentrées, *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **260**, 5534-5537 (1965).

Abstract - In diluted solutions, the Levitch theory about the convective diffusion in a laminar regime is verified up to Reynolds number of 2.7×10^{-5} . In a turbulent regime an expression for the limiting flux of diffusion, whence we can infer the value of a characteristic constant of the mass transfer, is found. It is pointed out that these results are no longer valuable when the surface of the electrode is no longer smooth.

In concentrated solutions, we take variation with the concentration of the density, the viscosity and the diffusion coefficient, into account, and we show that, in a laminar regime, the density of the limiting

diffusion current remains proportional to the square root of the angular velocity of the electrode. We take then into account the existence of a temperature gradient and we determine the conditions according to which the preceding result remains valuable. The reckoning method is applied to electrodes of different geometries and we give a few examples of applications to the anodic dissolution of metals.

Zusammenfassung—In wässrigen Lösungen ist die Levich-Theorie der konvektiven Diffusion im laminaren-Regime bis zu Reynolds-Zahlen von $2,7 \cdot 10^5$ bestätigt. Im turbulenten Regime lässt sich der Grenzwert für den Diffusionsfluss finden, wenn wir einen Wert für die charakteristische Konstante des Stofftransports annehmen können. Es muss gesagt werden, dass diese Ergebnisse nicht mehr gültig sind, wenn die Oberfläche der Elektrode nicht mehr glatt ist.

In konzentrierten Lösungen berücksichtigen wir die Änderung der Konzentration mit der Dichte, die Zähigkeit und die Diffusionskoeffizienten und wir zeigen, dass im laminaren Regime die Dichte des Grenzdiffusionsstromes proportional bleibt der Quadratwurzel der Winkelgeschwindigkeit der Elektrode. Wir berücksichtigen das Vorhandensein eines Temperaturgradienten und wir bestimmen die Bedingungen unter welchen die weiteren Ergebnisse gültig bleiben. Die Rechenmethode wird auf Elektroden verschiedener Geometrie angewandt und wir geben einige Anwendungsbeispiele für die anodische Auflösung von Metallen.

Аннотация—Теория конвективной диффузии Левича проверена в ламинарном режиме разбавленных растворов при числах Рейнольдса до $2,7 \times 10^5$. Найдено выражение для предельного диффузионного потока в турбулентном режиме, из которого можно рассчитать значение характеристической константы массообмена. Отмечается неприменимость этих результатов для шероховатой поверхности электродов.

В концентрированных растворах учитывались концентрационные зависимости плотности, вязкости и коэффициентов диффузии и показано, что в ламинарном течении плотность предельного тока диффузии пропорциональна квадратному корню угловой скорости электродов. Учитывалось также существование температурного градиента. Определены условия, для которых справедливы результаты предыдущих исследований. Метод расчета применяется к электродам различной геометрии. Приводятся несколько примеров диссоциации металлического анода.