Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 12, pp. 1073–1080. Pergamon Press 1969. Printed in Great Britain

ETUDE DU FLUX DE THERMODIFFUSION DANS LES LIQUIDES SUR DES SURFACES PLANES

MICHEL DAGUENET

Faculté des Sciences d'Alger, Département de Chimie, Laboratoire d'Electrochimie, 2 rue Didouche Mourad, Alger, Algerie

(*Reçu le* 20 *décembre* 1968)

Résumé—On rappelle l'expression, valable en presence d'un gradient thermique, du flux de diffusion: sur la surface d'un disque tournant, sur une surface plane balayée parallelement à sa surface par la solution; sur la paroi intérieure d'un tuyau.

On calcule l'expression du flux limite de diffusion sur une surface plane verticale, la convection étant naturelle.

On envisage le cas où les surfaces sont en partie inertes.

a, b,	constantes d'intégration;
A,	constante;
c, c_∞, c_0,	concentration, concentration au sein de la solution, concentration sur la surface [en mole/l.];
D,	coefficient de diffusion;
f,	fonction d'une variable;
F,	le Faraday;
g,	accélération de la pesanteur;
h_0,	constante;
i,	densité du courant limite de diffusion;
j, j°,	flux de diffusion et flux limite de diffusion en absence de gradient thermique sur une surface totalement activite;
k, K,	constantes de vitesse;
L,	fonction primitive;
n,	nombre de charges transportées par la reaction éléctrochimique;
r,	distance radiale;
R,	rayon du tube;
R_0,	rayon de la partie inerte du disque;
s,	coefficient de Soret;
t,	variable d'intégration;
T, T_0, T_∞,	température, température sur la surface, température au sein de la solution;
u,	variable;
U_∞,	vitesse caractéristique au sein de la solution;
V_x, V_y, V_r,	composantes tangentielle, normale et radiale de la vitesse;
x, y,	distance parallele à la surface et distance normale à la surface;
α, β, δ,	intégrales définies;
$\gamma, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \lambda, \mu$,	coefficients divers;
φ,	concentration réduite;
Θ,	température réduite;
ψ,	fonction de courant;
ρ,	masse spécifique;
ν,	viscosité cinématique;
χ,	diffusivité thermique;
ω,	vitesse angulaire;
ξ, ζ,	variables;
ξ_0,	valeur particuliere de ξ;
τ,	$= T_\infty - T_0$.

1. INTRODUCTION

CONSIDÉRONS une surface plane plongeant dans un mélange isotrope et incompressible de deux constituants. Soit y la distance normale à la surface, comptée positivement vers la solution. Supposons que l'une des substances, présente en très faible concentration, soit consommée sur la surface au cours d'une réaction hétérogène. Considérons un régime permanent et supposons que la vitesse V du fluide soit petite devant celle du son. Supposons le régime laminaire. Soient T_∞, c_∞ et T_0, c_0 les valeurs de la température T et de la concentration c (du réactif) respectivement au sein de la solution et sur la surface. Supposons les gradients de température et de concentration suffisamment faibles pour que les propriétés physiques du fluide puissent être considérées comme étant indépendantes de c et de T. Il s'agit de calculer l'expression du flux de diffusion $j \simeq D(\partial c/\partial y)_{y=0}$ sur la surface (D est le coefficient de diffusion du réactif).

Dans les conditions précédentes, l'équation de la diffusion convective peut s'écrire dans la couche limite:

$$V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + Ds \frac{\partial}{\partial y}\left(c \frac{\partial T}{\partial y}\right). \qquad (1)$$

Dans cette équation, x est la distance parallele à la surface comptée dans le sens de l'écoulement, s est le coefficient de Soret, V_x et V_y sont les composantes de la vitesse suivant les directions x et y.

Pour calculer c, il faut connaître T et V. La température s'obtient en résolvant l'équation du transfert de chaleur dans laquelle nous pouvons négliger le terme de Dufour, très petit dans les liquides, et la dissipation d'énergie due aux frottements. Dans la couche limite, l'équation s'écrit alors:

$$V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

(χ est la diffusivité thermique). (2)

La vitesse s'obtient en résolvant l'équation de continuité et l'équation du mouvement qui peuvent s'écrire dans la couche limite:

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0. \qquad (3)$$

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2}.$$

(ν est la viscosité cinématique). (4)

Dans le cas de la convection naturelle, il faut ajouter au deuxieme membre de cette équation la force due à l'action de la pesanteur.

Dans le cas d'un disque tournant, en négligeant les effets de bord et avec les conditions aux limites:

$$\left.\begin{aligned} &c = c_0, \quad T = T_0, D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = kc_0 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{pour } y = 0 \\ &c = c_\infty, \quad T = T_\infty \qquad\quad \text{pour } y = \infty \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

(k est la constante de vitesse de la réaction hétérogène).

Levitch a calculé l'expression du flux de diffusion par approximations succéssives [1]. Dans une premiere approximation, il néglige (étant donné la petitesse du coefficient de Soret qui est de l'ordre de 10^{-2} deg^{-1}), le deuxieme membre de (1). Soit c° la solution ainsi obtenue. Dans une seconde approximation, il porte c° et l'expression de T déduite de (2) dans le deuxieme membre de (1). La solution générale de l'équation ainsi obtenue permet de calculer j. Ainsi, dans le cas du disque tournant, il vient:

$$j = j^\circ \left\{1 - s\tau\left[\left(\frac{\alpha}{\beta(1 + \alpha K)} - 1\right)\frac{\lambda}{\lambda - \mu} + \frac{K\delta(\lambda + \mu)}{\beta(\lambda - \mu)(1 + \alpha K)}\right]\right\} \qquad (6)$$

où

$$j^\circ \simeq 0{,}62\, Dc_\infty / D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \qquad (7)$$

est le flux limite de diffusion en absence de gradient thermique [2]; ω est la vitesse angulaire de rotation; $\tau = T_\infty - T_0$; $\mu = \nu/D$; $\lambda = \nu/\chi$; $K = k(\nu/\omega)^{\frac{1}{2}}$; $\alpha \simeq 0{,}897\,(0{,}51\,\mu/3)^{-\frac{1}{3}}$; $\delta \simeq 0{,}449\,(0{,}51\,\mu/3)^{-\frac{2}{3}}$; β est donné en fonction de λ par le Tableau 1. Dans le cas d'une réaction très rapide ($K \to \infty$) il vient:

$$j \simeq j^\circ \left\{1 - s\tau \frac{\delta(\lambda + \mu)}{\alpha\beta(\lambda - \mu)}\right\}. \qquad (8)$$

Lorsque la surface est un demi-plan balayé parallelement à sa surface par la solution, les calculs donnent encore des expressions identiques à (6) et à (8) [3] où:

$$j^{\circ} \simeq 0{,}34\, Dc_{\infty} U_{\infty}^{\frac{1}{2}} \mu^{\frac{1}{3}} (\nu x)^{-\frac{1}{2}}. \qquad (9)\ [2]$$

U_{∞} est la vitesse de la solution loin de la surface; $\alpha \simeq 0{,}897\,(0{,}22\,\mu)^{-\frac{1}{3}}$ avec $\mu = \nu/D$; $\delta \simeq 0{,}449\,(0{,}221\,\mu)^{-\frac{2}{3}}$; $K = (2k/D)(U_{\infty}/\nu x)^{\frac{1}{2}}$; β est donné en fonction de λ par le Tableau 2; x est mesuré à partir du bord d'attaque de la plaque par la solution.

Les mêmes expressions (6) et (8) sont encore utilisables lorsque la surface active constitue une partie annulaire de la paroi interieure d'un tuyau dans lequel s'écoule la solution en régime de Poiseuille et en supposant que cette surface soit située dans la zone d'entrée thermique. Il faut alors prendre [4]:

$$j^{\circ} \simeq 0{,}67\, c_{\infty} D (U_{\infty}/DRx)^{\frac{1}{3}}. \qquad (10)\ [2]$$

U_{∞} = vitesse sur l'axe du tube de rayon R; $\mu = 1/D$; $\lambda = 1/\chi$; $K = kx^{\frac{1}{3}}(U_{\infty}/xR)^{-\frac{1}{3}}$; $\alpha \simeq 0{,}897\,(0{,}222\,\mu)^{-\frac{1}{3}}$; $\beta \simeq 0{,}897\,(0{,}222\,\lambda)^{-\frac{1}{3}}$; $\delta \simeq 0{,}449\,(0{,}222\,\mu)^{-\frac{2}{3}}$.

Tableau 1

λ	$\to 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
β	$\to \sqrt{\pi/4\lambda}$	2,9	2,52	2,256	2,0638	1,9165	1,8002	1,7061
λ	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
β	1,6281	1,5622	1,5065	1,4133	1,3395	1,2789	1,2280	1,1842
λ	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6
β	1,1461	1,1125	1,0825	1,0554	1,0309	1,0085	0,9879	0,9690
λ	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
β	0,9514	0,9350	0,9197	0,9053	0,8918	0,8791	0,8670	0,8556
λ	5,4	5,6	5,8	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8
β	0,8448	0,8345	0,8247	0,8153	0,8064	0,7978	0,7817	0,7817
λ	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
β	0,7741	0,7668	0,7598	0,7530	0,7464	0,7401	0,7340	0,7281
λ	8,6	8,8	9,0	9,2	9,4	9,6	9,8	10,0
β	0,7223	0,7168	0,7114	0,7062	0,7062	0,6961	0,6913	0,6867
λ	10,2	10,4	10,6	10,8	11,0	11,2	11,4	11,6
β	0,6821	0,6777	0,6734	0,6692	0,6651	0,6611	0,6572	0,6533
λ	11,8	12,0	12,4	12,6	12,8	13,0	13,2	13,4
β	0,6496	0,6460	0,6372	0,6355	0,6321	0,6289	0,6256	0,6225
λ	13,6	13,8	14,0	14,2	14,6	14,8	15,0	15,2
β	0,6194	0,6164	0,6134	0,6105	0,6049	0,6021	0,5994	0,5968
λ	15,4	15,6	15,8	16,0	16,4	16,6	16,8	17,0
β	0,5942	0,5916	0,5891	0,5866	0,5818	0,5794	0,5771	0,5748
λ	17,2	17,4	17,6	17,8	18,0	18,2	18,4	18,6
β	0,5726	0,5704	0,5682	0,5662	0,5639	0,5619	0,5598	0,5578
λ	18,8	19,0	19,2	19,4	19,6	19,8	20,0	
β	0,5558	0,5538	0,5519	0,5500	0,5481	0,5463	0,5444	
λ	>20							
β	$\simeq 0{,}897\,(0{,}221\lambda)^{-\frac{1}{3}}$							

Tableau 2

λ	0,01	0,1	1	10	100
β	114,87	13,058	2,524	0,882	0,372

2. CALCUL DE FLUX LIMITE SUR UNE SURFACE PLANE VERTICALE, LA CONVECTION ETANT NATURELLE

Il faut résoudre le systeme d'équations:

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} + g(\rho_\infty - \rho)/\rho_\infty \quad (11)$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0 \quad (12)$$

$$V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right) + Ds\frac{\partial}{\partial y}\left(c\frac{\partial T}{\partial y}\right) \quad (13)$$

$$V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (14)$$

avec les conditions aux limites:

$$\left.\begin{array}{l} X_x = V_y = 0, \quad c = 0, \quad T = T_0 \\ \qquad\qquad \text{pour } y = 0 \\ V_x = V_y = 0, \quad c = c_\infty, \quad T = T_\infty \\ \qquad\qquad \text{pour } y = \infty \end{array}\right\} \quad (15)$$

ρ, est la masse spécifique en un point de la solution, ρ_∞ la valeur à l'infini, g l'accélération de la pesanteur, x la distance mesurée vers le haut à partir du bord inférieur de la surface.

Nous supposerons:

$$\rho = \rho_\infty + \left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)_{c=c_\infty}(c - c_\infty) + \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_{T=T_\infty}(T - T_\infty) \quad (16)$$

et nous poserons:

$$\tau = T_\infty - T_0; \qquad \varepsilon_1 = \frac{c_\infty}{\rho_\infty}\left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)_{C=C_\infty};$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\tau}{\rho_\infty}\left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_{T=T_\infty}; \qquad \varphi = \frac{c_\infty - c}{c_\infty}$$

$$\Theta = \frac{T_\infty - T}{\tau}; \qquad u = \left(\frac{g}{4\nu^2}\right)^{\frac{1}{4}} yx^{-\frac{1}{4}};$$

$$V_x = \frac{\partial\psi}{\partial y}; \qquad V_y = -\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

$$\psi = \left(\frac{g}{4\nu^2}\right)^{\frac{1}{4}} 4\nu x^{\frac{3}{4}} f_{(u)}; \qquad \mu = \nu/D;$$

$$\lambda = \nu/\chi. \quad (17)$$

Les équations (11)–(14) et les conditions (15) s'écrivent:

$$f''' + 3ff'' - 2f'^2 + \varphi\varepsilon_1 + \Theta\varepsilon_2 = 0 \quad (18)$$

$$\varphi''' + 3f\mu\varphi' = -s\tau[(1-\varphi)\Theta']' \quad (19)$$

$$\Theta'' + 3f\lambda\Theta' = 0 \quad (20)$$

$$\left.\begin{array}{l} f = f' = 0, \quad \varphi = 1, \quad \Theta = 1 \\ \qquad\qquad \text{pour } u = 0 \\ f = f' = 0, \quad \varphi = 0, \quad \Theta = 0 \\ \qquad\qquad \text{pour } u = \infty \end{array}\right\} \quad (21)$$

La solution générale de (20) satisfaisant à (21) s'écrit:

$$\Theta = 1 - \int_0^u L^\lambda_{(t)}\,dt/\beta. \quad (22)$$

Avec

$$L = \exp\{-3\int_0^t f_{(z)}\,dz\}. \quad (23)$$

et

$$\beta = \int_0^\infty L^\lambda_{(t)}\,dt. \quad (24)$$

La solution générale de (19) sans second membre satisfaisant à (21) est:

$$\varphi^\circ = 1 - \int_0^u L^\mu_{(t)}\,dt/\alpha. \quad (25)$$

avec

$$\alpha = \int_0^\infty L^\mu_{(t)}\,dt. \quad (26)$$

On porte Θ et φ° dans le second membre de (19). La solution générale de l'équation ainsi obtenue s'écrit:

$$\varphi = a\int_0^u L^\mu_{(t)}\,dt + b - \frac{s\tau u}{\alpha\beta(\lambda - \mu)}$$

$$\times \int_0^u L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^{\lambda}_{(z)}\,\mathrm{d}z$$

$$- \frac{s\tau\lambda}{\alpha\beta(\lambda - \mu)} \int_0^u L^{\lambda}_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^{\mu}_{(z)}\,\mathrm{d}z. \qquad (27)$$

Les conditions aux limites (21) donnent:

$b = 1$ et

$$a = \frac{1}{\alpha}\left\{-1 + s\tau\left[\frac{\delta(\lambda + \mu)}{\alpha\beta(\lambda - \mu)} - \frac{\lambda}{\lambda - \mu}\right]\right\}. \qquad (28)$$

avec

$$\delta = \int_0^\infty L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^{\lambda}_{(z)}\,\mathrm{d}z \qquad (29)$$

on en déduit:

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = c_\infty D\left(\frac{g}{4v^2x}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\times \frac{1}{\alpha}\left\{1 - s\tau\left[\frac{\delta(\lambda + \mu)}{\alpha\beta(\lambda - \mu)} - \frac{\lambda}{\lambda - \mu}\right]\right\}. \qquad (30)$$

Le calcul de α, β, δ, nécessite la connaissance de la fonction f. Si, comme Marchiano et Arvia [5] on prend, en premiere approximation:

$$f \simeq 0{,}24\,u^2\left(\frac{\varepsilon_1^{\frac{3}{4}}}{\mu^{\frac{1}{4}}} \pm \frac{\varepsilon_2^{\frac{3}{4}}}{\lambda^{\frac{1}{4}}}\right),$$

il vient en posant que la parenthese est égale à A:

$$\alpha \simeq 1{,}44\,A^{-\frac{1}{3}}\mu^{-\frac{1}{3}}; \qquad \beta \simeq 1{,}44\,A^{-\frac{1}{3}}\lambda^{-\frac{1}{3}};$$
$$\delta \simeq 1{,}17\,(A/\mu)^{-\frac{2}{3}}.$$

Une confrontation de ces résultats avec l'expérience devrait permettre de juger la validité de cette approximation. En absence de gradient thermique

$$(\tau = 0), \qquad f \simeq 0{,}24\,u^2\,\frac{\varepsilon_1^{\frac{3}{4}}}{\mu^{\frac{1}{4}}}$$

d'où

$$j = j^\circ = 0{,}7\,c_\infty D\left(\frac{g}{4v^2x}\right)^{\frac{1}{4}}\mu^{\frac{1}{3}}\left(\frac{\varepsilon_1^{\frac{3}{4}}}{\mu^{\frac{1}{4}}}\right)^{\frac{1}{3}}. \qquad (31)$$

On retrouve l'expression calculée par Levitch [2].

3. CAS OU LES SURFACES SONT PARTIELLEMENT INERTES

Les équations du probleme restent les mêmes, mais les conditions aux limites sont changées. Examinons successivement plusieurs cas.

(a) *Cas d'un disque tournant*

L'équation de la diffusion et l'équation de la chaleur peuvent s'écrire en appelant V_r la vitesse radiale et r la distance radiale mesurée à partir du centre du disque:

$$V_r\frac{\partial c}{\partial r} + V_y\frac{\partial c}{\partial y} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + Ds\frac{\partial}{\partial y}\left(c\frac{\partial T}{\partial y}\right) \qquad (32)$$

$$V_r\frac{\partial T}{\partial r} + V_y\frac{\partial T}{\partial y} = \chi\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \qquad (33)$$

et les conditions aux limites:

$$\left.\begin{array}{l} c = c_\infty, \quad T = T_\infty, \quad j = 0 \\ \qquad \text{pour} \quad y = 0 \quad \text{et} \quad r < R_0 \\ c = 0, \quad T = T_0 \\ \qquad \text{pour} \quad y = 0 \quad \text{et} \quad r \geqslant R_0 \\ c = c_\infty, \quad T = T_\infty \\ \qquad \text{pour} \quad y = \infty. \end{array}\right\} \qquad (34)$$

Pour calculer le flux j nous nous servirons d'une méthode dejà utilisée par Levitch [2] pour calculer le flux de diffusion j° en absence de gradient thermique. Celle-ce consiste à calculer d'abord la fonction de courant ψ à l'aide des équations du mouvement et de continuité. On transforme ensuite (32) et (33) en prenant comme variable r et ψ; on remplace V_r par sa valeur [2]:

$$V_r = \psi^{\frac{1}{2}}(1{,}02\,.\,\omega^{\frac{3}{2}}\,.\,\nu^{-\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}};$$

on pose $\xi = r^3$, $\zeta = \psi$ puis

$$u = \left(\frac{4}{9\gamma}\right)^{\frac{1}{3}}\zeta^{\frac{1}{2}}\xi^{-\frac{1}{3}}$$

avec

$$\gamma = \tfrac{1}{3}(1{,}02\,.\,\omega^{\frac{3}{2}}\,.\,\nu^{-\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}}.$$

Les équations issues de (32), (33) ne dépendent alors plus que de la variable u. On résout avec les conditions aux limites habituelles ($c = 0$, $T = T_0$ pour $y = 0$ et $c = c_\infty$, $T = T_\infty$ pour $y = \infty$) d'abord l'équation de la chaleur, puis l'équation de la diffusion par approximations successives comme il a été fait précédemment. Il vient:

$$
\begin{aligned}
c = a & \int_0^{\left(\frac{4}{9\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \psi^{\frac{1}{2}} \xi^{-\frac{1}{3}}} L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t + b - \frac{s\lambda c_\infty \tau}{(\lambda - \mu)\,\alpha\beta} \\
& \times \int_0^{\left(\frac{4}{9\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \psi^{\frac{1}{2}} \xi^{-\frac{1}{3}}} L^{\lambda}_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^{\mu}_{(z)}\,\mathrm{d}z + \frac{s\mu c_\infty \tau}{(\lambda - \mu)\,\alpha\beta} \\
& \times \int_0^{\left(\frac{4}{9\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} \psi^{\frac{1}{2}} \xi^{-\frac{1}{3}}} L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t \,.\int_0^t L^{\lambda}_{(z)}\,\mathrm{d}z
\end{aligned}
\tag{35}
$$

avec:

$$\lambda = 1/\chi; \qquad \mu = 1/D; \qquad L = \exp(-u^3);$$

$$\beta = \int_0^\infty L^{\lambda}_{(t)}\,\mathrm{d}t \simeq 0{,}897\,\lambda^{-\frac{1}{3}}; \qquad b = 0;$$

$$\alpha = \int_0^\infty L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t \simeq 0{,}897\,\mu^{-\frac{1}{3}};$$

$$\delta = \int_0^\infty L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^{\lambda}_{(z)}\,\mathrm{d}z \simeq 0{,}449\,\mu^{-\frac{2}{3}}$$

$$a = \frac{c_\infty}{\alpha}\left\{1 - s\tau\left[\frac{\lambda}{\lambda - \mu} + \frac{\delta(\lambda + \mu)}{\alpha\beta(\lambda - \mu)}\right]\right\}. \tag{36}$$

Comme les équations experimées en fonction des variables ξ et ψ sont invariantes dans la transformation $\xi \to \xi$ + constant, on en déduit que la solution cherchée satisfaisant aux conditions (34) s'obtient à partir de (35) en remplaçant ξ par $\xi - R_0^3$. Finalement, on trouve que:

$$
\begin{aligned}
j \simeq 0{,}62\,D c_\infty \omega^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} D^{-\frac{1}{3}} & \left[1 - \left(\frac{R_0}{r}\right)^3\right]^{-\frac{1}{3}} \\
& \times \left\{1 - s\tau\left[\frac{\delta(\lambda + \mu)}{\alpha\beta(\lambda - \mu)} + \frac{\lambda}{\mu - \lambda}\right]\right\}.
\end{aligned}
\tag{37}
$$

(b) *Cas d'un demi-plan balayé parallelement à sa surface par le liquide*

Le systeme d'équations à résoudre est:

$$V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + Ds \frac{\partial}{\partial y}\left(c \frac{\partial T}{\partial y}\right) \tag{38}$$

$$V_x \frac{\partial T}{\partial x} + V_y \frac{\partial T}{\partial y} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{39}$$

avec les conditions

$$
\left.
\begin{aligned}
& c = c_\infty, \quad T = T_\infty, \quad j = 0 \\
& \qquad \text{pour} \quad y = 0 \quad \text{et} \quad x < h_0 \\
& c = c_0, \quad T = T_0 \\
& \qquad \text{pour} \quad y = 0 \quad \text{et} \quad x \geqslant h_0 \\
& c = c_\infty, \quad T = T_\infty \\
& \qquad \text{pour} \quad y = \infty.
\end{aligned}
\right\}
\tag{40}
$$

On passe des variables x, y aux variables x, ψ en tenant compte que [2]:

$$V_x = \left(\frac{1{,}33}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \psi^{\frac{1}{2}} U_\infty^{\frac{3}{4}} \nu^{-\frac{1}{4}} x^{-\frac{1}{4}}$$

et en posant:

$$\gamma = \left(\frac{1{,}33}{2}\right)^{\frac{1}{2}} U_\infty^{\frac{3}{4}} \nu^{-\frac{1}{4}}.$$

On prend ensuite comme variables: $\xi = \frac{1}{3}\gamma x^{\frac{3}{4}}$ et $\zeta = \psi^{\frac{1}{2}}$. On pose finalement $u = 9^{-\frac{1}{3}}\,.\,\zeta\,.\,\xi^{-\frac{1}{3}}$. On resout alors avec les conditions aux limites habituelles ($c = 0$, $T = T_0$ pour $y = 0$ et $c = c_\infty$ et $T = T_\infty$ pour $y = \infty$) d'abord l'équation de la chaleur (où ne figure plus que la variable u); puis l'équation de la diffusion par approximations successives. Il vient:

$$
\begin{aligned}
c = a & \int_0^{9^{-\frac{1}{3}} \zeta \xi^{-\frac{1}{3}}} L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t + b - \frac{s\lambda c_\infty \tau}{\alpha\beta(\lambda - \mu)} \\
& \times \int_0^{9^{-\frac{1}{3}} \zeta \xi^{-\frac{1}{3}}} L^{\lambda}_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^{\mu}_{(z)}\,\mathrm{d}z + \frac{s\mu c_\infty \tau}{\alpha\beta(\lambda - \mu)} \\
& \times \int_0^{9^{-\frac{1}{3}} \zeta \xi^{-\frac{1}{3}}} L^{\mu}_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^{\lambda}_{(z)}\,\mathrm{d}z
\end{aligned}
\tag{41}
$$

avec:

$$\mu = 1/D; \quad \lambda = 1/\chi; \quad L = \exp(-u^3); \quad b = 0$$

$$\beta = \int_0^\infty L^\lambda_{(t)}\,\mathrm{d}t \simeq 0{,}897\,\lambda^{-\frac{1}{3}}$$

$$\alpha = \int_0^\infty L^\mu_{(t)}\,\mathrm{d}t \simeq 0{,}897\,\mu^{-\frac{1}{3}}$$

$$\delta = \int_0^\infty L^\mu_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^\lambda_{(z)}\,\mathrm{d}z \simeq 0{,}449\,\mu^{-\frac{2}{3}}$$

$$a = \frac{c_\infty}{\alpha}\left\{1 - s\tau\left[\frac{\lambda}{\mu-\lambda} + \frac{\delta(\lambda+\mu)}{\alpha\beta(\lambda-\mu)}\right]\right\}. \tag{42}$$

Comme les équations exprimées en fonction des variables ξ et ζ sont invariantes dans la transformation $\xi \to \xi$ + constant, on en déduit que la solution cherchée satisfaisant aux conditions (40) s'obtient à partir de (41) en remplaçant ξ par $\xi - \frac{1}{3}\gamma h_0^{\frac{3}{4}}$. On trouve finalement que:

$$j \simeq 0{,}34\,c_\infty D^{\frac{2}{3}} U_\infty^{\frac{1}{2}} x^{-\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} \left[1 - \left(\frac{h_0}{x}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{-\frac{1}{3}}$$
$$\times\left\{1 - s\tau\left[\frac{\lambda}{\mu-\lambda} + \frac{\delta(\lambda+\mu)}{\alpha\beta(\lambda-\mu)}\right]\right\}. \tag{43}$$

(c) *Cas d'un tuyau dans lequel s'écoule la solution en régime de Poiseuille*

On considere le cas idéal où la surface active est située dans la zone d'entrée thermique. Soient R le rayon du tube, U_∞ la vitesse sur l'axe, r la distance radiale mesurée à partir de l'axe, $y = R - r$, x la distance mesurée sur l'axe dans le sens de l'écoulement. Dans la couche limite de diffusion l'équation de la chaleur et l'équation de la diffusion s'écrivent puisque y est très petit:

$$\frac{2U_\infty}{R}\,y\frac{\partial c}{\partial x} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + DS\frac{\partial}{\partial y}\left(c\frac{\partial T}{\partial y}\right) \tag{44}$$

$$\frac{2U_\infty}{R}\,y\frac{\partial T}{\partial x} = \chi\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \tag{45}$$

Les conditions aux limites sont:

$$\left.\begin{aligned} &c = c_\infty, \quad T = T_\infty, \quad j = 0 \\ &\qquad\qquad \text{pour} \quad y = 0 \quad \text{et} \quad x < h_0 \\ &c = 0, \quad T = T_0 \\ &\qquad\qquad \text{pour} \quad y = 0 \quad \text{et} \quad x \geqslant h_0 \\ &c = c_\infty, \quad T = T_\infty \\ &\qquad\qquad \text{pour} \quad y = R\,(\simeq \infty). \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

On pose

$$u = \left(\frac{U_\infty}{R}\right)^{\frac{1}{3}} y x^{-\frac{1}{3}}$$

puis avec les conditions aux limites habituelles ($c = 0$, $T = T_0$ pour $y = 0$ et $c = c_\infty$, $T = T_\infty$ pour $y = \infty$) on resout l'équation de la chaleur puis l'équation de la diffusion par approximations successives. Il vient:

$$c = a\int_0^{\left(\frac{U_\infty}{R}\right)^{\frac{1}{3}} y x^{-\frac{1}{3}}} L^\mu_{(t)}\,\mathrm{d}t + b - \frac{s\lambda c_\infty\tau}{\alpha\beta(\lambda-\mu)}$$
$$\times\int_0^{\left(\frac{U_\infty}{R}\right)^{\frac{1}{3}} y x^{-\frac{1}{3}}} L^\lambda_{(t)}\,\mathrm{d}t\int_0^t L^\mu_{(z)}\,\mathrm{d}z + \frac{s\mu c_\infty\tau}{\alpha\beta(\lambda-\mu)}$$
$$\times\int_0^{\left(\frac{U_\infty}{R}\right)^{\frac{1}{3}} y x^{-\frac{1}{3}}} L^y_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^\lambda_{(z)}\,\mathrm{d}z \tag{47}$$

avec:

$$\mu = 1/D; \qquad \lambda = 1/\chi;$$
$$L = \exp -\left(\frac{2u^3}{9}\right); \qquad b = 0$$

$$\beta = \int_0^\infty L^\lambda_{(t)}\,\mathrm{d}t \simeq 0{,}897\left(\frac{2\lambda}{9}\right)^{-\frac{1}{3}}$$

$$\alpha = \int_0^\infty L^\lambda_{(t)}\,\mathrm{d}t \simeq 0{,}897\left(\frac{2\mu}{9}\right)^{-\frac{1}{3}}$$

$$\delta = \int_0^\infty L^\lambda_{(t)}\,\mathrm{d}t \int_0^t L^\lambda_{(z)}\,\mathrm{d}z \simeq 0{,}449 \left(\frac{2\mu}{}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

$$a = \frac{c_\infty}{\alpha}\left\{1 - s\tau\left[\frac{\lambda}{\mu - \lambda} + \frac{\delta(\lambda + \mu)}{\alpha\beta(\lambda - \mu)}\right]\right\}.$$

Comme les équations (44), (45) sont invariantes dans la transformation $x \to x +$ constants on en déduit que la solution cherchée satisfaisant aux conditions (46) s'obtient à partir de (47) en remplaçant x par $x - h_0$. On trouve finalement :

$$j \simeq 0{,}67\, c_\infty D \left(\frac{U_\infty}{DRx}\right)^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{h_0}{x}\right]^{-\frac{1}{3}}$$

$$\left\{1 - s\tau\left[\frac{\lambda}{\mu - \lambda} + \frac{\delta(\lambda + \mu)}{\alpha\beta(\lambda - \mu)}\right]\right\} \qquad (48)$$

4. CONCLUSIONS

Lorqsue la convection de la solution est forcée, les calculs montrent qu'en presence d'un gradient de température, le flux limite de diffusion j sur une surface partiellement inerte, est égal au produit de trois termes : l'un est égal au flux limite de diffusion j^0 sur la surface totalement active en absence de gradient thermique, un second est un facteur de forme qui provient du fait que la surface est partiellement inerte, l'autre est un facteur de correction qui provient de l'existence d'un gradient de température. Comme prévu [6], on trouve que le flux limite de diffusion j est proportionnel à $\omega^{\frac{1}{2}}$ dans le cas d'un disque tournant (ω est la vitesse angulaire), à $U_\infty^{\frac{1}{2}}$ dans le cas d'une surface plane (U_∞ est la vitesse à l'infini), à $U_\infty^{\frac{1}{3}}$ dans le cas d'un tuyau (U_∞ est la vitesse sur l'axe). Dans le cas d'une convection naturelle et d'une surface plane verticale, ces résultats sont quelque peu différents.

Lorsque la réaction hétérogène est une réaction électrochimique et que la solution contient un électrolyte support, les calculs précédents permettent de déterminer la valeur de la densité du courant limite de diffusion i par la relation : $i = nFj$ (F est le Faraday et n le nombre de charges transportées par la réaction).

BIBLIOGRAPHIE

1. V. G. Levitch, V. C. Markin et Yu. G. Chirkov, Thermodiffusion dans les liquides sur la surface d'un disque tournant, *Elektrochim.* **12**, 1416–1421 (1965).
2. V. G. Levitch, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice–Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
3. M. Daguenet, Calcul du flux de diffusion en presence d'un gradient thermique, sur une surface réactionnelle plane, immergée dans une solution en mouvement laminaire. Application à la mesure du coefficient de Soret dans les liquides. *C.R. Hebd. Séance. Acad. Sci., Paris* **267**, 665–668 (1968).
4. M. Daguenet, Etude de la thermodiffusion en phase liquide sur la paroi intérieure d'un tuyau. *C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris* **267**, 1181–1184 (1968).
5. S. L. Marchiano et A. J. Arvia, Diffusionnal flux under non-isothermal laminar free convection at a thermal convective electrode. *Electrochem. Acta* **13**, 1657–1669, N16 (1968).
6. M. Daguenet, Etude du transport de matiere en solution à l'aide des électrodes à disque et à anneau tournants, *Int. J. Heat Mass Transfer* **11**, 1581–1596 (1968).

Abstract—The formula of the flux of diffusion, valid in front of a thermal gradient, is thus recalled; on the surface of a rotating disk; on a plane area brushed by the solution in a direction parallel to its surface; on the inner surface of a tube. The formula of the limiting flux of diffusion on a vertical plane surface is computed, the convection being natural. The case of partly inert surfaces is being considered.

Zusammenfassung—Die Gleichung für den Diffusionsstrom vor einem thermischen Gradienten wird angegeben für: die Oberfläche einer rotierenden Scheibe; für eine ebene Fläche die von der Lösung parallel zur Oberfläche bespült wird; für die innere Oberfläche eines Rohres. Die Gleichung für den Grenzdiffusionsstrom an einer senkrechten ebenen Wand wird für natürliche Konvektion berechnet. Der Fall teilweise inaktiver Oberflächen wird berücksichtigt.

Аннотация—Формула потока термодиффузии используется применительно к следующим задачам: вращающийся диск, плоская пластина при продольном обтекании раствором жидкости, внутренняя поверхность трубы.

Установлена формула предельного потока диффузии на вертикальной плоской поверхности при наличии естественной конвекции.

Рассмотрен случай частично инертных поверхностей.