EMPLOI D'ELECTRODES A ANNEAU TOURNANT A L'ETUDE DU TRANSPORT DE MATIERE DANS UN FLUIDE EN REGIME HYDRODYNAMIQUE LAMINAIRE OU TURBULENT

C. DESLOUIS et M. KEDDAM

Groupe de Recherche N° 4 "Physique des Liquides et Electrochimie" du C. N. R. S., associé à l'Université Paris VI, 11 Quai St Bernard, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 26 Janvier 1973)

Résumé—Nous avons étudié le flux de matière à la surface d'anneaux en rotation dans un liquide à nombre de Schmidt élevé ($Sc \sim 3000$). La méthode expérimentale choisie est fondée sur la mesure du courant limite de diffusion de la réaction électrochimique rapide

 $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$ en milieu NaOH(2N).

Les résultats montrent que pour des anneaux de largeur de couronne importante le flux mesuré en fonction du nombre de Reynolds Re corrobore de façon satisfaisante les lois établies par Lévich, tant en écoulement laminaire que turbulent. En revanche, pour des anneaux dont la largeur de couronne devient très faible, le flux en écoulement turbulent peut être représenté non plus par une loi en $Re^{0.9}$ mais en $Re^{0.6}$. Ce comportement, attribué à la seule influence de la convection radiale sur le transport a pu être rapproché de ceux observés pour d'autres types d'écoulements avec des électrodes dont la dimension dans le sens de l'écoulement est petite.

L'ensemble expérimental décrit, a permis, grâce à une bonne définition des conditions mécaniques, de mettre en évidence dans le cas de l'anneau de faible épaisseur, un écart par défaut entre les valeurs mesurées du flux de diffusion en écoulement laminaire et les valeurs calculées par Lévich.

NOTATIONS

·/ · · · ·)	flux de diffusion local:	,
<i>J</i> (<i>r</i> , <i>y</i>),	nux de diffusion local,	α,
r,	coordonnée radiale;	
у,	coordonnée axiale ou normale à la	γ,
	paroi;	к,
х,	coordonnée longitudinale;	λ,
v,	vecteur vitesse;	
С,	concentration;	μ,
<i>C</i> ₀ ,	concentration à la paroi;	
C_{∞} ,	concentration au sein du liquide;	v,
D,	coefficient de diffusion;	Γ,
Ι,	courant de diffusion;	Ψ,
J_{d} ,	flux de diffusion moyen;	Ω,
$\bar{R_{0}}$,	rayon interne de l'anneau;	
ΔŘ,	épaisseur de l'anneau;	Group
<i>S</i> ,	surface réactionnelle;	Sc,
V_{r}	composantes de la vitesse en co-	Re,
V_{v}, \langle	ordonnées cylindriques;	Sh,

- V^* , vitesse de frottement;
- x, coefficient dans l'expression de V*. formule(3);
- γ , coefficient dans la formule (7);
- κ , exposant du nombre de Schmidt;
- λ , nombre caractéristique du transport de matière en régime turbulent;
- μ , coefficient dans l'expression de V_r (Goldstein):
- v, viscosité cinématique;
- Γ , fonction factorielle;
- Ψ , fonction "courant";
- Ω , vitesse angulaire de l'électrode.

Groupements adimensionnels

- Sc, nombre de Schmidt, v/D;
- *Re*, nombre de Reynolds, $\Omega R_0^2/v$;
- Sh, nombre de Sherwood, $J_d R_0/CDS$.

INTRODUCTION

L'ÉTUDE du transport de matière à la surface des solides de révolution en rotation dans les fluides peut être abordée de façon quantitative pour des systèmes de géométrie simple.

En particulier, le disque tournant conduit à une solution exacte de l'équation de Navier-Stokes donnant le champ des vitesses en régime laminaire [1, 2]: la composante du vecteur vitesse, normale à la paroi, est constante dans un plan parallèle à la surface du disque; ainsi, lorsque la concentration $C = C_0$ à la paroi, de l'espèce qui diffuse est constante, l'équation du transport

$$D \cdot \Delta C = \mathbf{v} \cdot \operatorname{gr} \vec{a} d C \tag{1}$$

(où v est le vecteur vitesse, C la concentration de l'espèce qui diffuse et D son coefficient de diffusion) s'intègre et permet d'en déduire un flux diffusionnel uniforme: la surface est dite "uniformément accessible" [3]. Ceci est donc réalisé quand la paroi est un puits de matière parfait, c'est à dire quand $C_0 = 0$ à la surface du disque.

En revanche, lorsque la vitesse du fluide augmente et que l'écoulement devient turbulent, ce caractère uniforme du flux disparaît.

Considérons alors l'état du fluide au voisinage immédiat de la surface du disque.

En partant de la paroi, on distingue deux zones pour le profil des vitesses:

---une sous-couche visqueuse où les turbulences s'amortissent, les forces de viscosité restant importantes,

Une seule zone existe pratiquement pour le profil de concentration: la sous-couche de diffusion qui ne représente qu'une fraction de la sous-couche visqueuse.

Lévitch a établi [3], dans le cas général, l'expression du flux suivante

$$J_{y=0} = \frac{CV^*}{\lambda Sc^{\kappa}} \tag{2}$$

Sc = v/D est le nombre de Schmidt, v = laviscosité cinématique, λ un nombre caractéristique du transport de matière en régime turbulent, varie suivant les auteurs de 2,6 [3] à 16 [4], [5], κ suivant l'hypothèse adoptée pour l'amortissement de la turbulence est égal à $\frac{1}{3}$ [6,7] ou $\frac{1}{4}$ [8,15], V^* est la vitesse de frottement: sa connaissance permet d'évaluer le flux sur le disque tournant. La théorie développée par Von Karman [1] propose l'expression

$$V^* = \sqrt{(0,0264)} (1 + \alpha^2)^{7/16} r^{0.8} \Omega^{0.9} v^{0.1}$$
 (3)

 α vaut $\frac{1}{6}$, r est la coordonnée radiale, Ω la vitesse angulaire du disque.

On voit donc que le flux donné par l'expression (2) dépend de la coordonnée radiale. Une autre forme analytique de V^* obtenue par Goldstein [9], conduit à la même conclusion bien que de façon moins immédiate car V^* est alors définie par une expression implicite.

Ainsi, contrairement à ce qui se passe en écoulement laminaire, la mesure du courant de diffusion sur un disque en écoulement turbulent ne fournit pas directement le flux local mais une valeur moyenne d'interprétation délicate, d'autant plus qu'il subsiste, au centre du disque, une zone d'écoulement laminaire dont l'étendue diminue lorsque la vitesse augmente.

Une étude locale du flux de diffusion s'avère donc indispensable pour élucider les lois du transport de matière en régime turbulent. Dans ce but, certains auteurs [3-5] ont déjà préconisé l'emploi d'un anneau constituant seul le puits de matière: cependant, pour un anneau dont la largeur de couronne est grande en regard de son rayon intérieur, il s'ajoute à la difficulté résultant d'une distribution non uniforme des vitesses, l'existence de conditions aux limites plus complexes que sur un disque pour la concentration C_{α} .

Nous nous sommes fixé, dans ce travail, des conditions telles que l'écoulement puisse être considéré comme uniforme autour de l'électrode. A cet effet, nous avons élaboré des anneaux dont la largeur de couronne circulaire ΔR est très faible vis à vis du rayon interne R_0 : en première

approximation, on pourra donc supposer que les composantes radiale et axiale de la vitesse seules composantes contribuant au transport, compte tenu de la symétrie cylindrique du système—ne dépendent que de la coordonnée axiale y.

Dans un premier temps, nous considérons des anneaux pour lesquels ΔR et R_0 sont du même ordre de grandeur. Ensuite, nous donnons des résultats relatifs à des anneaux dont la valeur de ΔR est plus faible que R_0 de deux ou trois ordres de grandeur.

Nous mettons également en évidence l'influence des facteurs mécaniques et en particulier le centrage des électrodes: un des systèmes de fixation utilisé donne des conditions de centrage satisfaisantes et permet de confirmer les premiers résultats.

BASES THEORIQUES

Pour l'anneau, l'équation (1) s'écrit

$$V_{\mathbf{r}}\frac{\partial C}{\partial \mathbf{r}} + V_{\mathbf{y}}\frac{\partial C}{\partial \mathbf{y}} = D\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}.$$
 (4)

 V_r et V_y sont respectivement les composantes radiale et axiale de la vitesse. La composante radiale V_r étant dirigée vers l'extérieur du disque, nous désignerons ultérieurement par "bord d'attaque" le bord interne de l'anneau et par "bord de fuite" le bord externe, par analogie avec l'écoulement au-dessus d'une plaque plane.

Les conditions aux limites sont données par C = 0 pour $P \le r$ y = 0

$$C_{0} = 0 \quad \text{pour } K_{0} \leqslant r \qquad y = 0$$

$$C_{0} = C_{\infty} \quad \text{pour } r < R_{0} \qquad y = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0$$

$$C = C_{\infty} \qquad y \to \infty.$$

En raison du principe de similitude des écoulements on représente habituellement le flux J_d sous forme adimensionnelle, définissant ainsi le nombre de Sherwood Sh mesuré

$$Sh_{\text{mesure}} = J_d R_0 / CDS$$

S est la surface de l'anneau.

Le flux calculé peut s'exprimer en fonction des autres groupements adimensionnels

$$Sh_{calc} = f(Sc) \cdot g(Re) \cdot h(R_0/R_0 + \Delta R)$$

où $Re = \Omega(R_0 + \Delta R)^2/\nu$ est le nombre de Reynolds.

Les résultats expérimentaux seront analysés avec ces représentations.

1. Régime laminaire. L'expression du flux sur l'anneau, calculée par Lévitch [3] vaut

$$Sh = \frac{Sc^{\frac{1}{3}}}{1,81(0,8934 + 0,316.Sc^{-0,36})} \times R_0^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\left[1 - (R_0/(R_0 + \Delta R))^3\right]^{\frac{3}{3}}}{\left[1 - (R_0/(R_0 + \Delta R))^2\right]}.$$
 (5)

Dans le cas de l'anneau mince $(\Delta R \ll R_0)$ (5) peut se remplacer par un développement limité

$$Sh = K \cdot R_0^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta R^{-\frac{1}{2}} \cdot Re^{\frac{1}{2}}$$
 (5 bis)

où K est un coefficient de proportionnalité.

2. Régime turbulent. Il n'existe pas, à notre connaissance, dans ce dernier cas, de solution analytique générale, c'est à dire donnant le flux sur l'anneau et permettant le passage à la limite au disque, comme c'est le cas en régime hydrodynamique laminaire où dans l'expression (5) on fait tendre R_0 vers 0. Cependant, une expression empirique qui repose sur une analogie formelle avec l'expression (5) a été obtenue dans notre laboratoire à l'aide d'anneaux larges [4, 5]

$$Sh_{anneau} = Sh_{disque} \\ \times \frac{\left[1 - (R_0/(R_0 + \Delta R))^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}}{\left[1 - (R_0/(R_0 + \Delta R))^2\right]}.$$
 (6)

Dans ce cas, Sh_{disque} est le flux sur le disque de même rayon extérieur, $R_0 + \Delta R$, que l'anneau.

Plus récemment, une tentative de calcul [10] a permis d'établir une expression du flux dans la région du bord d'attaque.

La méthode utilisée repose, comme en écoulement laminaire, sur l'utilisation de la fonction courant Ψ définie par

$$V_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial y}; \qquad V_y = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r}$$

l'expression de V, est tirée des résultats de gradient de concentration à l'origine Goldstein [9]

$$V_r = \frac{\mu V^{*2}}{\nu \sqrt{(1+\mu^2)}} y$$
 où $\mu = \frac{1}{3}$.

En remplaçant V^* par l'expression (3), on obtient

$$V_r = \frac{\mu . 0.0264 \left(1 + \alpha^2\right)^{78} r^{1.6} \Omega^{1.8} v^{-0.8}}{\left(1 + \mu^2\right)^{\frac{1}{2}}} y$$

d'où l'on tire

$$\Psi = \frac{0.0264 \cdot \mu (1 + \alpha^2)^{7/8}}{(1 + \mu^2)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\Omega r y^2}{2} R e^{0.8}.$$

Le flux s'exprime alors par

$$Sh_{calc} = \frac{1}{2, 2 \cdot \Gamma(\frac{1}{3})} \left(\frac{3, 3 \gamma}{9}\right)^{\frac{3}{3}} Sc^{\frac{1}{3}} Re^{0.6} \\ \times \frac{R_0 + \Delta R}{R_0} \left[1 - \left(\frac{R_0}{R_0 + \Delta R}\right)^{3.3}\right]^{2.3}.$$

$$Avec \gamma = \frac{0,0264 \cdot \mu (1 + \alpha^2)^{\frac{7}{8}}}{(1 + \mu^2)^{\frac{1}{2}}}$$
(7)

ce qui, pour $\Delta R \ll R_0$, devient

$$Sh_{calc} = K' Sc^{\frac{1}{2}} Re^{0.6} R_0^{\frac{1}{2}} \Delta R^{-\frac{1}{2}} \quad (7 \text{ bis})$$

où $K' = \frac{3.3}{2.2} \cdot \frac{\gamma^{\frac{1}{2}}}{\Gamma(\frac{4}{3}) \cdot 9^{\frac{1}{2}}}.$

Nous confronterons nos résultats expérimentaux avec ces différentes expressions.

METHODE EXPERIMENTALE

La méthode expérimentale utilisée repose sur le phénomène de la décharge polarographique d'un ion: pour cela, nous choisissons une réaction électrochimique dont la vitesse de transfert d'électrons à l'interface métal-électrolyte est beaucoup plus rapide que l'apport des ions à travers la solution par diffusion et convection.

L'interface se comporte alors comme un puits de matière parfait et le flux ne dépend que du

$$j = D(\partial C/\partial y)_{y=0}$$

Ceci est valable en présence d'un électrolyte support en excès qui rend le transport par migration négligeable pour l'espèce concernée.

Parmi les systèmes très rapides existants, on peut citer la réduction du tri-iodure en iodure $[11](I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-)$ sur platine, la réduction du ferri en ferrocyanure [12]. (Fe(CN) $_6^3$ + $e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$) ou encore la réduction de l'oxygène dissous en solution NaCl 3 pour cent [13].

Les résultats expérimentaux présentés ici sont obtenus en mesurant le courant limite de diffusion dû à la réduction du ferricyanure de potassium en ferrocyanure.

NaOH(2N) est l'électrolyte support et la surface réactionnelle est constituée de nickel Dans ces conditions, l'état physico-chimique de la surface n'est pas modifié par le passage du courant. Le seul examen des courbes couranttension stationnaires montre l'existence d'un palier de diffusion pratiquement horizontal dans un large domaine de potentiel commençant vers +100 mV/E.C.S. et se terminant avec l'apparition de la vague de l'hydrogène vers -700 mV/E.C.S.

En outre, dans un travail antérieur [14], nous avons confirmé la rapidité de ce système au moyen d'une méthode fondée sur la mesure de l'impédance de diffusion.

Nous avons pu ainsi montrer que dans tout le domaine de cinétique mixte où s'effectue la mesure, et où la surtension par rapport au potentiel d'équilibre est faible, la vitesse de la réaction est déjà très grande puisque l'impédance totale mesurée se réduit pratiquement à la seule impédance de diffusion.

L'électrolyte (NaOH(2N) + ferricyanure) (10^{-3} N)) est maintenu à $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}$ C. Dans ces conditions on trouve dans la littérature [12]:

$$v = 1,4.10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

 $D = 0,457.10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

d'où Sc = v/D = 3063.

APPAREILLAGE ET MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

La description de l'ensemble comprendra:

- (1) Le moteur et la transmission assurant le mouvement rotatif.
- (2) Les électrodes: leur conception et leur fixation.
- (3) La cellule électrolytique.
- (4) La régulation potentiostatique permettant le tracé des courbes courant-tension.
- (5) Les appareils de mesure.

(1) Nous avons utilisé deux moteurs différents:

(a) un moteur à courant continu (Bertrand, type AP3) asservi par thyristors, la tension de référence étant fournie par une dynamo tachymétrique couplée mécaniquement au moteur.

(b) un moteur asynchrone triphasé (Drouard) plus puissant commandant un variateur de vitesse à poulie extensible (Exom) par l'intermédiaire d'une courroie trapézoïdale. Le variateur est équipé en sortie d'un jeu de deux pignons de diamètres différents pouvant entraîner au moyen d'une courroie crantée (absence de glissement) l'axe monté sur palier auquel est fixée l'électrode.

(2) Les trois types d'électrodes réalisés sont décrits sur la Fig. 1. Ils présentent la même forme générale de tronc de cône très aplati sur la base duquel se trouve l'anneau constituant la surface réactionnelle; ils diffèrent par le mode de fixation.

Les électrodes I et IIa sont fixées à l'axe de transmission par pince cônique. Il est apparu à l'usage que la conception des pinces utilisées ne garantit pas une bonne reproductibilité des conditions de serrage, donc d'excentricité.

Le type IIb correspond au mode de fixation proposé pour améliorer le centrage de l'électrode et qui est représenté sur la Fig. 2: l'axe de l'électrode se termine par une couronne percée de trois trous à 120° que l'on fixe par bridage à



Type I

Type I (1) axe en acier inox

(2) nickel

- (3) "Araldite" isolant l'axe et la surface du cône
- (4) "Araldite" isolant le disque central.



- Type II (1) axe en acier inox
 - (2) "Silitrolite"
 - (3) "Araldite" isolant l'axe
 - (4) "Araldite" isolant le disque central
 - (5) dépôt chimique de nickel entre l'anneau et l'axe
 - (6) anneau de nickel.

FIG. 1. Electrodes.



FIG. 2. Fixation de l'electrode

- (A) Crémaillère
- (B) Protège-contacteur
- (C) Contacteur à mercure
- (D) Fixation électrode
- (E, F, G, H, I) voir Fig. 1, Type II

(J) Pignon d'entraînement.

l'axe D. L'entraînement se fait par l'intermédiaire du pignon J. Le courant traversant l'interface métal-électrolyte est recueilli sur un contacteur à mercure (Vibrometer) C dont l'axe est ajusté à frottement dur sur l'axe D.

Le plateau porte-palier peut être déplacé verticalement pour modifier la profondeur d'immersion de l'électrode grâce à la crémaillère A.

(3) La cellule d'électrolyse a été réalisée en polychlorure de vinyle. La paroi à double enceinte permet la circulation du liquide thermostaté.

Ses dimensions (diamètre intérieur 305 mm, hauteur 230 mm) permettent de considérer l'approximation à un volume infini comme valable. Dans une cuve de dimensions plus faibles, il apparaîtrait, pour la taille des électrodes considérées, un mouvement d'ensemble du liquide entraînant une modification du coefficient de frottement du disque ce qui se traduirait par un flux différent de celui correspondant au cas idéal [15].

(4) Le tracé des courbes courant-tension est assuré au moyen d'une régulation potentiostatique à 3 électrodes, décrite par ailleurs [16], permettant de fixer le potentiel de l'électrode par rapport à un potentiel de référence, donné ici par une électrode au calomel, saturée en KCl (E.C.S).

(5) Le courant limite de diffusion I_d est connu en mesurant la tension aux bornes d'une résistance placée dans le circuit de la contreélectrode. La vitesse de rotation est déterminée à 1 pour cent près au moyen d'un stroboscope électronique.

RESULTATS

Nous donnerons d'abord les résultats relatifs aux électrodes du type I et IIa pour lesquelles le mode de fixation (pince conique) est le même.

A. Anneaux de grande largeur (Type I)

Dans le Tableau 1 sont rassemblées les valeurs des différents exposants du nombre de

Tableau 1						
R ₀ (mm)	ΔR (mm)	Exposant de <i>Re</i> écoulement laminaire	Exposant de <i>Re</i> écoulement turbulent			
3	37	0,49				
20	20	0,48	0,95			
24	16	0,48	0,91			
28	12	0,50	0,98			
32	8	0,50	0,88			
36	4	0,49	0,90			

Reynolds trouvés pour les régimes laminaire et turbulent. Le domaine d'erreur étant estimé à 2 pour cent environ, compte tenu des précisions sur la mesure de la vitesse de rotation et du courant, nous obtenons l'exposant 0,5 en écoulement laminaire et une valeur légèrement supérieure à 0,9 pour l'écoulement turbulent. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Fig. 3 une courbe Sh en fonction de Re en coordonnées bilogarithmiques qui montre



FIG. 3. Courbe Sh = f(Re) en coordonnées bilogarithmiques—anneau du Type I— $R_0 = 24$ mm, $\Delta R = 16$ mm— $Re_c \sim 2.15^5$.

l'existence de trois domaines d'écoulement. Pour l'anneau considéré ($R_0 = 24 \text{ mm}, \Delta R =$ 16 mm), on notera l'importance du régime de transition dont la limite inférieure marque l'apparition de turbulences à la périphérie de l'anneau et la limite supérieure, l'établissement d'un écoulement turbulent sur tout l'anneau. Ce domaine est d'autant plus étendu que ΔR augmente: ceci explique que dans le cas de l'anneau le plus large ($R_0 = 3 \text{ mm}, \Delta R = 37 \text{ mm}$) le faible domaine de régime pleinement turbulent exploré ne nous a pas permis de déterminer, avec une précision suffisante, l'exposant du nombre de Reynolds. Enfin, les Figs. 4 et 5 montrent le bon accord des valeurs de Sh expérimental, en fonction du facteur géométrique $R_0/R_0 + \Delta R$, avec respectivement les expressions (5) en écoulement laminaire et (6) en turbulent. Dans ce dernier cas, nous corroborons les conclusions données dans [4, 5] avec le système I_3^-/I^- sur cathode de platine.

B. Anneaux de faible largeur (Type IIa)

Pour les anneaux considérés, R_0 est sensiblement constant et seul ΔR varie: on utilise, pour



FIG. 4. $Sh = f(R_0/R_0 + \Delta R)$ écoulement laminaire. × valeurs expérimentales - expression (5) $Re = 1,85.10^5.$



- expression (6) $Re = 8.6.10^5$.

cela, des feuilles de nickel d'épaisseurs croissant de 0.05 mm à 0.25 mm.

On note sur le Tableau 2 que les exposants du

Tableau 2						
<i>R</i> ₀ (mm)	ΔR (mm)	Exposant de <i>Re</i> écoulement laminaire	Exposant de Re écoulement turbulent			
		0,52	0,63			
33,1	0,05	0,52	0,66			
32,6	0,1	0,48	0,59			
		0,51	0,63			
32,35	0,15	0,52	0,70			
		0,49	0,55			
32,35	0,20	0,47	0,68			
		0,52	0,78			
32,35	0,25	0,52	0,81			
		0,52	0,76			
	-== -=	0,52	0,76			

nombre de Reynolds se situent, en régime laminaire, autour de 0,5 comme pour le disque ou les anneaux larges. Cependant, pour chaque

anneau, nous avons effectué plusieurs expériences et nous avons constaté que les valeurs absolues du flux différaient sensiblement tout en conservant la même loi de variation avec Re. Ces écarts sont sans doute imputables aux conditions différentes de centrage de l'électrode; en effet, on peut supposer que c'est dans la région du bord d'attaque que le flux est le plus perturbé par une modification des conditions aux limites résultant de l'excentricité. Or, la contribution du bord d'attaque au courant total est particulièrement importante dans le cas de l'anneau fin. Aussi n'avait-on pas constaté de variations décelables avec le disque ou les anneaux larges; pour $\Delta R = 0.25$ mm, la dispersion d'une expérience à l'autre est encore faible (Fig. 6) mais augmente quand ΔR diminue, ce que laisse apparaître la Fig. 7 où $\Delta R = 0.15$ mm.

En régime turbulent, l'examen du Tableau 2 fait ressortir un comportement très différent de celui observé sur les anneaux larges ou sur le disque. L'exposant de Re décroît, en effet, de la valeur légèrement supérieure à 0,9 pour les anneaux larges jusqu'à une valeur voisine de 0.6 pour les plus faibles valeurs de ΔR . Pour $\Delta R =$ 0,25 mm, cet exposant vaut encore 0,8. Ce résultat corrobore donc partiellement la formule (7bis), du moins la variation de Sh avec Re.

En fait, de façon plus générale, les conditions particulières de ce système peuvent être rapprochées de celles correspondant au transport de matière sur une électrode rectangulaire, de largeur très petite par rapport à sa longueur et placée transversalement à l'écoulement dans un conduit cylindrique [17, 18] ou encore à l'écoulement de Couette [19]. En effet, dans ce dernier cas, la composante longitudinale V_r de la vitesse varie linéairement avec la distance à la paroi dans la couche limite et ne dépend pas de x. On peut donc écrire $V_x = Ay$ où A est une constante. De même, il existe une composante normale V_y qui décroît proportionnellement à y^2 soit $V_y = By^2$. On suppose enfin la contribution de la diffusion transversale négligeable, la largeur de la bande étant faible par rapport à sa longueur.



FIG. 6. Courbe Sh = f(Re) en coordonnées bilogarithmiques—anneau du Type IIa.

 $R_q = 32.35 \text{ mm}$ R = 0.25 mm \diamondsuit valeurs expérimentales pour deux expériences différentes (1) représentation de l'expression (5 bis)

(2) représentation de l'expression (7 bis).



FIG. 7. Courbe Sh = f(Re) en coordonnées bilogarithmiques —anneau du Type IIa. $R_0 = 32,35 \text{ mm} \quad \Delta R = 0,15 \text{ mm}$

 $\bigstar,~\bigtriangleup,~\bigtriangledown,~\bigtriangledown$, valeurs expérimentales pour 3 expériences différentes

- (1) représentation de (5 bis)
- (2) représentation de (7 bis).

L'équation du transport s'écrit donc

$$Ay\frac{\partial C}{\partial x} + By^2\frac{\partial C}{\partial y} = D\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}.$$
 (8)

Pour une électrode très mince et un écoulement très rapide, la résolution de l'équation (8) conduit à une expression du flux qui tend vers le cas simplificateur considéré par Hanratty [17]. Cet auteur suppose que pour un tel système, l'importance du transport par convection suivant la coordonnée normale est négligeable devant le transport par convection radiale.

La résolution de l'équation (8) simplifiée donne:

$$J = \frac{C_{\infty}}{\Gamma(\frac{4}{3})} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{9^{\frac{1}{3}}} \cdot (D^2 \cdot A \cdot \Delta R^2)^{\frac{1}{3}}$$
 (8bis)

où $D^2 \cdot A \cdot \Delta R^2$ représente le frottement. La fonction factorielle $\Gamma(\frac{4}{3})$ vaut 0,893.

Dans le cas de l'anneau, la région où s'exerce l'influence de la vitesse sur le transport étant de l'ordre de ΔR , on peut postuler que $V_r(R_0, y) \sim V_r(R_0 + \Delta R, y)$ et ne dépend que de y.

On sait, en effet que [1, 9]:

$$V_r = \gamma \Omega^{1,8} R_0^{-1,6} v^{-0,8} y.$$

L'équation du transport dans notre cas est donc formellement la même que l'équation (8) avec les mêmes conditions aux limites. En outre, l'anneau présente l'avantage d'éliminer totalement l'influence de la composante tangentielle dans le transport, alors que l'électrode rectangulaire a l'inconvénient de laisser subsister une contribution dûe à la diffusion transversale. Ainsi avec les mêmes notations, $A = \gamma \Omega^{1.8}$ $R_0^{1.6} v^{-0.8}$ et le flux adimensionnel s'écrit:

$$Sh = \frac{3 \cdot \gamma^{\frac{1}{3}}}{\Gamma(\frac{4}{3}) \cdot 2 \cdot 9^{\frac{1}{3}}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot R_0^{\frac{1}{3}} \cdot \Delta R^{-\frac{1}{3}} \cdot Re^{0.6}$$
(9)

expression identique à (7bis).

C. Anneaux du Type IIb

Afin de diminuer les dispersions inhérentes aux variations d'excentricité, nous avons réalisé l'ensemble de fixation et d'entraînement de l'électrode qui est décrit en Fig. 2. A chacune des trois positions possibles de l'électrode par rapport à l'axe auquel elle est bridée, correspond une excentricité définie et reproductible. Nous appelons ici excentricité la variation de R_0 , sur toute la circonférence, mesuré à partir du centre de rotation effectif et non pas géométrique. Le dernier cas correspondrait à l'excentricité de construction de l'électrode. Pour l'électrode construite de Type IIb ($\Delta R = 0.1 \text{ mm}, R_0 =$ 31,25 mm) l'excentricité a été évaluée à 0,02 mm en faisant tourner d'un tour l'électrode bridée à l'axe devant une lunette de visée munie d'un oculaire à micromètre, et en effectuant la différence entre les positions extrêmes prises par le bord d'attaque de l'anneau dans son déplacement radial. Quelques mesures sur les électrodes du Type II a ont fait apparaître des excentricités pouvant atteindre 10 fois cette valeur mais de facon totalement aléatoire.

On doit donc s'attendre à des valeurs du flux plus faibles avec l'électrode IIb, qu'avec l'électrode de mêmes dimensions du Type IIa, c'est ce que l'on observe effectivement sur la Fig. 8 dans la représentation Sh = f(Re) en coordonnées bilogarithmiques.

Le premier point intéressant est que les exposants laminaire et turbulent de Re viennent confirmer les valeurs déjà trouvées et qu'en particulier l'exposant de Re en régime turbulent est égal à 0,64. Ceci permet de corroborer l'interprétation des résultats précédents.

En second lieu, nous comparons les valeurs du flux mesuré à celles calculées à partir des expressions (5bis) en écoulement laminaire et (7bis) ou (9) en écoulement turbulent. Il apparaît que les valeurs mesurées sont sensiblement plus faibles que les valeurs calculées et par un facteur multiplicatif constant, à ceci près que le nombre de Reynolds critique "théorique" Re_c , c'est à dire déterminé par l'intersection des courbes représentatives de (5bis) et (7bis), est voisin de $4,7.10^5$ soit près de deux fois supérieur à Re_c expérimental.

Pour expliquer cet écart, on peut essayer tout d'abord d'évaluer l'erreur sur la mesure. Dans le cas présent, l'essentiel de cette erreur



réside dans la mauvaise connaissance de l'épaisseur de l'anneau. Sa détermination n'est obtenue à guère mieux que 0,01 mm, ce qui est également l'ordre de grandeur des variations données par le laminage. En outre, il se produit un écrasement au polissage qui tend à augmenter la surface réelle. L'erreur relative $\delta(\Delta R)/\Delta R$ est donc au moins égale à 10 pour cent. Cette erreur se répercute différemment sur Sh_{exp} et Sh_{calc} : en effet, Sh_{calc} est proportionnel à ΔR^{-1} et Sh_{exp} à ΔR^{-1} .

$$\frac{\delta(Sh_{calc})}{Sh_{calc}} = -\frac{1}{3} \frac{\delta(\Delta R)}{\Delta R} \sim -3 \text{ pour cent}$$
$$\frac{\delta(Sh_{exp})}{Sh_{exp}} = -\frac{\delta(\Delta R)}{\Delta R} \sim -10 \text{ pour cent}$$

Donc l'écart correspondant au ΔR réel doit être encore plus important que celui observé sur la Fig. 8 et la cause du désaccord peut être recherchée dans la simplification des hypothèses qui conduisent aux expressions (5bis) et (7bis).

En raison de la dissymétrie des lignes de courant aux bords d'attaque et de fuite, il y a lieu de considérer séparément le bien fondé des simplifications respectives—au bord d'attaque, le terme de diffusion radiale

$$D\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C}{\partial r}\right)$$

est négligé ce qui est incohérent avec l'hypothèse ègalement simplificatrice sur les conditions aux limites

$$C_0 = C_\infty \text{ pour } r < R_0$$

$$C_0 = 0 \quad \text{pour } r \gg R_0$$

$$y = 0$$

qui entraînerait l'existence d'un gradient de concentration infini suivant r. Rigoureusement on doit se borner à écrire que pour $r < R_0$ il n'y a pas de consommation de matière soit $\partial C/\partial y = 0$.

L'approximation résultante ne peut être estimée car l'équation complète du transport est alors inintégrable.

Au bord de fuite, la simplification consiste à considérer l'anneau comme infiniment large mais à intégrer le flux j(r, y) de R_0 à $R_0 + \Delta R$.

Newman [20] a analysé récemment la même situation mais relative au disque tournant. On néglige, généralement à juste titre cet effet lorsque les nombres de Reynolds et de Schmidt sont grands c'est à dire lorsque l'épaisseur de la couche de diffusion est très faible vis à vis du diamètre de l'électrode. En effet, la correction à l'expression de Lévitch est alors donnée par

$$\frac{I_{\text{Newman}}}{I_{\text{Lévitch}}} = 1 + 2/(Sc^{\frac{1}{4}}.Re^{\frac{3}{4}})$$

Pour le disque, le facteur correctif serait dans nos conditions expérimentales d'environ 10^{-5} . Compte tenu uniquement du rapport des courants sur le disque et l'anneau (ce qui est une approximation grossière car dans le premier cas l'épaisseur de la couche de **diffusion** est uniforme alors que pour le second elle croît de façon monotone à partir du bord d'attaque) ce facteur correctif serait encore inférieur à 10^{-2} pour tous les anneaux étudiés. Ceci tient au fait qu'on ne retrouve une concentration égale à C_{∞} qu'assez loin du bord de fuite.

En conclusion, nos résultats ont permis de mettre en évidence un comportement limite du flux en écoulement turbulent sur des anneaux tournants dont la largeur devient de plus en plus faible.

L'ensemble expérimental réalisé garantit une bonne reproductibilité des résultats grâce à une excentricité faible. Ainsi, nous avons pu montrer que la loi reliant le flux de matière au nombre de Reynolds, d'une dépendance en $Re^{0.9}$ pour un disque ou un anneau large, tend vers une dépendance en $Re^{0.6}$ lorsque la largeur de l'anneau décroît. Cet effet a été attribué à l'influence prépondérante de la convection radiale sur le transport de matière, qui se traduit par une variation du flux en fonction de la racine cubique du frottement.

On peut conclure plus généralement que dans le cas d'une électrode plane dont l'une des dimensions est petite par rapport à l'autre, le flux est pratiquement défini par la convection suivant cette même dimension et par la diffusion normale à la surface.

BIBLIOGRAPHIE

- 1. T. V. KARMAN, Über laminare und turbulente Reibung, Z. Angew. Math. Mech. 1, 233-252 (1921).
- 2. W. G. COCHRAN, The flow due to a rotating disk. Proc. Camb. Phil. Soc. 30, 365–375 (1934).
- 3. V. G. LEVITCH, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962).
- 4. M. DAGUENET, I. ÉPELBOIN et Mlle VANHAECHT, Étude en régime turbulent du flux limite de diffusion à la surface d'une électrode à anneau tournant, C.R. Acad. Sci., Paris 265, 319-322 (1967).
- M. DAGUENET, Etude du transport de matière en solution à l'aide des électrodes à disque et à anneau tournant, Int J. Heat Mass Transfer 11, 1581-1596 (1968).
- 6. C. S. LIN, R. W. MOULTON et G. L. PUTNAM. Mass transfer between solid wall and fluid streams. Mechanism and eddy distribution--Relationships in turbulent flow, *Ind. Engng Chem.* 45, 636-646 (1953).
- W. VIELSTICH, Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht, Z. Elektrochem. 57, 646-655 (1953).
- L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, Fluid Mechanics, Vol. 6. Pergamon, Oxford (1959).
- S. GOLDSTEIN, On the resistance to the rotation of a disc immersed in a fluid, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 31, 232-241 (1935).
- G. COGNET et M. DAGUENET, Calcul du flux limite de diffusion sur un anneau tournant, C. R. Acad. Sci., Paris 270C, 142-145 (1970).
- J. D. NEWSON et A. C. RIDDIFORD, Limiting currents for the reduction of the tri-iodide ion at a rotating platinum disk cathode, J. Electrochem. Soc. 108 (7), 695-698 (1961).
- M. EISENBERG, C. W. TOBIAS et C. R. WILKE, lonic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes, J. Electrochem. Soc. 101, (6), 306-320 (1954).
- B. T. ELLISON et I. CORNET, Mass transfer to a rotating disk, J. Electrochem. Soc. 118, 68–72 (1971).
- 14. C. DESLOUIS, I. EPELBOIN, M. KEDDAM et J. C. LESTRADE, Impédance de diffusion d'un disque tournant en régime hydrodynamique laminaire. Etude expérimentale et comparaison avec le modèle de Nernst., J. Electroanal. Chem. 28, 57-63 (1970).
- 15. B. T. ELLISON Mass transfer to a rotating disk, Ph.D. Thesis, Univ. of Calif., Berkeley (1969)
- 16. I. EPELBOIN, C. GABRIELLI et J. C. LESTRADE, Etude et réalisation d'un potentiostat destiné aux mesures d'impédance électrochimique entre 10^{-5} Hz et 50 kHz.. *Rev. Gén. Electricité* **79** (8), 669–676 (1970).
- 17. L. P. REISS et T. J. HANRATTY, Measurement of instantaneous rates of mass transfer to a small sink on a wall, *A.I.Ch.E. JI* 8, 245–248 (1962).
- L. P. REISS et T. J. HANRATTY, An experimental study of the unsteady nature of the viscous sublayer, A.I.Ch.E. Jl 9, 154-160 (1963).
- G. COGNET, Contribution à l'étude de l'écoulement de Couette par la méthode polarographique, Thèse d'état, Univ. Nancy (1968).
- W H. SMYRL et J. NEWMAN, Limiting current on a rotating disk with radial diffusion, J. Electrochem. Soc. 118 (7), 1079-1081 (1971).

Abstract—We have studied the flux of matter to the surface of rings rotating in a fluid at high Schmidt number ($Sc \sim 3000$). The experimental method is based on the measurement of the limiting diffusion current given by a fast electrochemical reaction:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$
 in NaOH(2N).

The results show that, for thick rings, the measured values of diffusion flux in function of Reynolds number Re, are in good agreement with the laws established by Levich for both laminar and turbulent flows. On the other hand, for very thin rings, the flux in turbulent flow, is no more represented by a function of $Re^{0.9}$ but a function of $Re^{0.6}$. This behaviour due to the sole influence of radial convection on the transport, has been compared to those shown by other types of flows with electrodes whose dimension according to flow direction is small.

The experimental apparatus described here, thanks to a good definition of mechanical conditions, allowed us to show up in the case of thin rings, diffusion flux values for the laminar flow smaller than those predicted by Levich.

DIE ANWENDUNG VON ELEKTRODEN ZUR UNTERSUCHUNG DES STOFFTRANSPORTES AN EINEN ROTIERENDEN RING IN EINEM FLUID IM HYDRODYNAMISCH LAMINAREN ODER TURBULENTEN BEREICH

Zusammenfassung—Wir haben den Stoffstrom zur Oberfläche von Ringen, die in einem Fluid rotieren bei hohen Schmidt-Zahlen ($Sc \approx 3000$) untersucht. Die experimentelle Methode beruht auf der Messung des begrenzenden Diffusions-Stromes, der durch eine schnellablaufende elektrochemische Reaktion gegeben ist:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$
 in Na OH (2N)

Die Ergebnisse zeigen, dass für starke Ringe die gemessenen Werte des Diffusions-Stromes als Funktion der Reynolds-Zahl Re, in guter Übereinstimmung mit den von Levich für die turbulente und laminare Strömung eingeführten Gesetzen sind. Andererseits wird für sehr dünne Ringe der Strom in turbulenter Strömung nicht mehr durch eine Funktion von $Re^{0.9}$, sondern durch eine Funktion von $Re^{0.6}$ dargestellt. Dieses Verhalten, das einzig auf den Einfluss der radialen Konvektion auf den Transport zurückzuführen ist, wurde, im Vergleich zu anderen Strömungstypen mit Elektroden, deren Dimension klein zur Strömungsrichtung ist, aufgezeigt.

Die hier beschriebene Versuchsapparatur erlaubt uns, dank der guten Bestimmung der mechanischen Bedingungen, zu zeigen, dass für den Fall von dünnen Ringen die Diffusionsstromwerte für die laminare Strömung kleiner, als die von Levich vorausgesagten, sind.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛООБМЕНА КОЛЕЦ, ВРАЩАЮЩИХСЯ В ЛАМИНАРНОМ ИЛИ ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Аннотация—Исследовался поток вещества к поверхности колец, вращающихся в жидкости при больших числах Шмидта (Sc ~ 3000). Экспериментальный метод основан на измерении предельного диффузионного потока, вызванного быстрой химической реакцией

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$
 B $NaOH(2N)$

Результаты измерений показывают, что для толстых колец значения диффузионного потока как функции числа Рейнольдса хорошо согласуются с законами Левича как для ламинарных, так и турбулентных течений. С другой стороны, для очень тонких колец в случае турбулентного течения поток представляется как функция $Re^{0.6}$, а не $Re^{0.9}$. Такое поведение потока, связанное с влиянием на перенос только радиальной составляющей конвекции, сравнивалось с другими типами течений у электродов, размеры которых малы по направлению потока. Благодара хорошо определенным механическим условиям описанная экспериментальная установка позволила установить для случая тонких колец, что значения диффузионного потока при гаминарном течении меныше значений, рассчитанных по теории Левича.