Diffusion dans un électrolyte en présence d'une induction magnétique

P. Dumargue, G. Garraud, P. Humeau, C. Philippe

► To cite this version:

P. Dumargue, G. Garraud, P. Humeau, C. Philippe. Diffusion dans un électrolyte en présence d'une induction magnétique. Journal de Physique Lettres, 1977, 38 (4), pp.99-101. 10.1051/jphyslet:0197700380409900 . jpa-00231340

HAL Id: jpa-00231340

<https://hal.science/jpa-00231340>

Submitted on 1 Jan 1977

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
7.610

DIFFUSION DANS UN ÉLECTROLYTE EN PRÉSENCE D'UNE INDUCTION MAGNÉTIQUE

P. DUMARGUE, G. GARNAUD, P. HUMEAU et C. PHILIPPE

Laboratoire de Physique et Mécanique des Fluides (*). Faculté des Sciences de Poitiers,
40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers, France

(Reçu le 12 novembre 1976, accepté le 12 janvier 1977)

Résumé. — En présence d'une induction magnétique, les coefficients thermodynamiques de diffusion ont un caractère tensoriel d'ordre 2. Une étude expérimentale sur le disque tournant actif, siège d'une réaction électrochimique limitée par la diffusion d'un réactif présent en faible concentration dans la solution, nous a permis de mesurer les effets de l'induction magnétique sur une composante du coefficient tensoriel de diffusion.

Abstract. — In the presence of a magnetic induction the thermodynamic coefficients of diffusion have a second order tensorial character. An experimental research on the active rotating disk with an electrochemical reaction limited by diffusion of a reagent in low concentration in the solution, allows one to measure the magnetic induction effects on a component of diffusion tensorial coefficient.

Une étude récente [1] de la diffusion dans un milieu fluide en mouvement, soumis à l'action d'un champ électromagnétique, en l'absence de mouvement de rotation, de phénomènes d'aimantation et de polarisation électrique, à partir de la théorie des processus irréversibles [2] ... [6], a montré que pour une diffusion isotherme d'un réactif en faible concentration c dans une solution, le vecteur densité de flux de diffusion s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{J} = - \mathbf{D} \cdot \text{grad } c \\ \text{avec } \mathbf{D} \rightarrow \begin{bmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & D_{yz} \\ 0 & -D_{yz} & D_y \end{bmatrix} \end{array} \right. \quad (1)$$

Les composantes du tenseur $\mathbf{D}$ (dont la représentation matricielle est donnée dans (1)) ont été définies dans un repère cartésien orthonormé, l'axe Ox étant parallèle à l'induction magnétique $\mathbf{B}$. D_x et D_y sont, d'après la théorie macroscopique des processus irréversibles, des fonctions paires de l'induction $\mathbf{B}$ et D_{yz} est une fonction impaire de $\mathbf{B}$.

L'équation de conservation de masse pour l'espèce diffusante s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(c\mathbf{U} + \mathbf{j}) = 0 \quad (2)$$

$\mathbf{U}$ étant la vitesse barycentrique locale. Pour un fluide

incompressible, entre les relations (1) et (2) nous avons :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \text{grad } c = \text{div}(\mathbf{D} \cdot \text{grad } c) \quad (3)$$

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au problème de la diffusion convective sur un disque tournant en régime laminaire stationnaire dont l'axe de rotation est normal à l'induction $\mathbf{B}$. Dans un système de coordonnées cylindriques liées au disque, en faisant l'approximation classique des couches limites comme l'indique Levitch ([7], p. 58), nous pouvons écrire la relation (3) sous la forme approchée :

$$D_y \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = U_r \frac{\partial c}{\partial r} + U_z \frac{\partial c}{\partial z} \quad (4)$$

Nous avons supposé dans l'équation (4) que D_y était constant. Les conditions limites couplées à (4) sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} c = 0 \quad \text{pour } z = 0 \quad (\text{le réactif est entièrement consommé sur le disque}) \\ c \rightarrow c_\infty \quad \text{pour } z \rightarrow \infty \end{array} \right. \quad (5)$$

La solution de ce problème est celle bien connue de Levitch ([7], p. 69) qui se présente sous la forme :

$$I = 0,620 n F D_y^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_\infty \quad (6)$$

I étant l'intensité du courant de transfert sur le disque, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

(*) Equipe n° III du Laboratoire associé n° 191 du C.N.R.S.

chimique au voisinage du disque, F le nombre de Faraday, ν la viscosité cinématique du liquide, ω la vitesse angulaire de rotation du disque.

Si l'induction magnétique $\mathbf{B}$ a pour effet de modifier le coefficient de diffusion D_y , ce phénomène doit se traduire par une variation de l'intensité sous l'action de $\mathbf{B}$. De plus, D_y étant supposé être une fonction paire de B , le fait de changer $\mathbf{B}$ en $-\mathbf{B}$ ne devrait pas modifier la valeur de I . Tels sont les problèmes qu'il était intéressant de vérifier expérimentalement.

Lorsque $\mathbf{B} = 0$, le coefficient de diffusion D_y doit être égal à D_0 et l'intensité de transfert observée est :

$$I_0 = 0,620 nFD_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_\infty. \quad (7)$$

La variation relative de courant caractérise essentiellement les variations de D_y avec $\mathbf{B}$ selon la loi obtenue à partir de (6) et (7)

$$\frac{I - I_0}{I_0} = \frac{D_y^{2/3} - D_0^{2/3}}{D_0^{2/3}}. \quad (8)$$

En première approximation, on admettra que cet effet est faible, c'est-à-dire qu'on peut représenter D_y par :

$$D_y = D_0[1 + \varepsilon(B^2)] \quad (9)$$

$\varepsilon(B^2)$ étant une fonction de B^2 dont l'ordre de grandeur est faible devant l'unité. Nous obtenons alors pour (8) :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{I - I_0}{I_0} = \frac{2}{3} \varepsilon(B^2). \quad (10)$$

Les résultats expérimentaux qui sont présentés ci-après ont été obtenus dans deux solutions différentes. Tout d'abord nous avons mesuré le courant limite de réduction de l'ion I_3^-

$$(c_\infty = 1,9 \times 10^{-6} \text{ M.cm}^{-3})$$

FIG. 1. — Courant limite de diffusion I de l'ion $[I_3]^-$ en présence d'une induction magnétique en fonction de $\omega^{1/2}$.

[Limiting diffusion current I of $[I_3]^-$ ion, in a magnetic induction, versus $\omega^{1/2}$.]

dans une solution de KI (0,1 M) à 18 °C désoxygénée sur un disque tournant de diamètre $d = 4 \times 10^{-3}$ m. Sur la figure 1, nous avons représenté les variations du courant I en fonction de la racine carrée de la vitesse angulaire $\omega^{1/2}$, pour différentes valeurs de l'induction magnétique appliquée ($B = 0,1,4,2,25$ teslas). Bien que les variations de courant limite soient faibles lorsque B varie, elles sont tout de même suffisamment importantes pour être décelées.

Nous avons constaté expérimentalement qu'en inversant le sens de l'induction $\mathbf{B}$ le courant détecté sur le disque restait constant et de même signe.

Nous avons également étudié le courant limite de réduction de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

$$(c_\infty = 1 \times 10^{-6} \text{ M.cm}^{-3}),$$

dans une solution de soude (0,1 N) à 18 °C désoxygénée. Sur la figure 2, nous avons représenté les variations de ce courant limite de diffusion en fonction de $\omega^{1/2}$ et pour différentes valeurs de B . Là encore, il faut noter une influence non négligeable de l'induction B sur le courant I .

FIG. 2. — Courant limite de diffusion I de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en présence d'une induction magnétique en fonction de $\omega^{1/2}$.

[Limiting diffusion current I of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion, in a magnetic induction, versus $\omega^{1/2}$.]

FIG. 3. — Variations relatives du courant limite de diffusion en fonction du carré de l'induction magnétique B^2 .

[Relative variations of diffusion limit current versus square magnetic induction B^2 .]

Sur la figure 3, nous avons représenté les variations relatives de courant limite $\Delta I/I_0$ correspondant aux deux types d'expériences réalisées, en fonction de B^2 dans les deux cas : dans le cas de la diffusion des ions I_3^- , le phénomène est sensiblement deux fois plus important que dans celui des ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Les résultats expérimentaux que nous venons de présenter sont, à notre connaissance, les premiers caractérisant l'action d'une induction magnétique sur le phénomène de diffusion dans les électrolytes.

Beaucoup d'autres personnes se sont intéressées aux phénomènes de transport des électrolytes en présence d'une induction magnétique ([8], ..., [12]), mais en général, ces travaux concernent l'effet Hall dans les électrolytes au repos. Ces études, dont la mise en œuvre expérimentale est des plus délicates (les signaux électriques étant de l'ordre du microvolt ou inférieur), permettent d'accéder directement à la mobilité de Hall

$$\mu_H = \frac{\sum_i e_0 z_i c_i \mu_i}{\sum_i e_0 z_i c_i} \quad (11)$$

μ_i représentant la mobilité, z_i la valeur, c_i la concentration des porteurs de charge, e_0 est la charge électrique élémentaire.

Les mesures de mobilité de Hall μ_H de gels ou de solutions électrolytiques que nous avons pu trouver ont été réalisées à induction magnétique $\mathbf{B}$ constante.

Notre travail se situe sur un tout autre plan lorsqu'on s'intéresse à l'influence de $\mathbf{B}$ sur le tenseur $\mathbf{D}$ et plus particulièrement sur l'une de ses composantes D_y . On peut cependant se rapprocher des travaux que nous venons de citer si l'on admet que le tenseur $\mathbf{D}$ et celui de mobilité $\boldsymbol{\mu}$ respectent la loi d'Einstein :

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e_0}{kT} \mathbf{D} \quad (12)$$

avec

$$\boldsymbol{\mu} \rightarrow \begin{bmatrix} \mu_x & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & \mu_{yz} \\ 0 & -\mu_{yz} & \mu_y \end{bmatrix}.$$

D'après (9) on constate que μ_y est de la forme :

$$\mu_y = \mu_0 [1 + \varepsilon(B^2)] \quad (13)$$

ce qui implique que la mobilité de Hall doit être également fonction de $\mathbf{B}$. Ce phénomène n'a pas, à notre connaissance, été constaté par les auteurs mentionnés précédemment, la sensibilité des mesures qu'ils ont pu faire n'était certainement pas suffisante pour pouvoir apprécier cet effet.

Par contre, notre méthode dont la sensibilité est nettement plus importante, permet d'observer les variations de D_y qui sont de l'ordre de 4 % pour une induction de 2 teslas.

Bibliographie

- [1] DUMARGUE, P., HUMEAU, P., PENOT, F., *Electrochim. Acta* **18** (1973) 447.
- [2] DE GROOT, S. R. and MAZUR, P., *Non-equilibrium Thermodynamics* (North Holland Publ. Comp.) 2nd. Reprint 1969.
- [3] HAASE, R., *Thermodynamics of irreversible processes* (Addison-Wesley Publ. Comp.) 1969.
- [4] FITTS, D. D., *Non-equilibrium Thermodynamics* (Mc Graw-Hill, New York) 1962.
- [5] PRIGOGINE, J., *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles* (Dunod, Paris) 1968.
- [6] CALLEN, H. B., *Thermodynamics* (Wiley Intern. Ed.) 1960.
- [7] LEVICH, V. G., *Physicochemical Hydrodynamics* (Prentice-Hall, Inc.) 1962.
- [8] LAFORGUE-KANTZER, D., *Electrochim. Acta* **10** (1965) 585.
- [9] PICARD, E. J., *Contribution à la recherche d'un effet Hall dans quelques solutions électrolytiques*. Thèse de doctorat ès sciences Physiques, Paris (1965).
- [10] VELLY, J. P., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **269** (1969) 1476.
- [11] POUPON, A., *Electrochim. Acta* **15** (1970) 837.
- [12] PICARD, E. J., VELLY, J. P. et MARTIN, A. M., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **273** (1971) 645.