



# Déformations d'interface engendrées par une excitation électromagnétique basse fréquence et mesure des transferts de masse associés

François Debray

► **To cite this version:**

François Debray. Déformations d'interface engendrées par une excitation électromagnétique basse fréquence et mesure des transferts de masse associés. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 1994. Français. <tel-01339807>

**HAL Id: tel-01339807**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01339807>**

Submitted on 30 Jun 2016

**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.

# THESE

présentée par

**François DEBRAY**

pour obtenir le grade de DOCTEUR

**de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
de GRENOBLE**

(arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : Energétique Physique.

---

**Déformations d'interface engendrées par une  
excitation électromagnétique basse fréquence et  
mesure des transferts de masse associés**

---

Date de soutenance : 8 mars 1994

Composition du jury :

M. F. DALARD	Président
M. J. SOMMERIA M. J. E. WESFREID	Rapporteurs
M. H. GAYE M. G. COGNET M. Y. FAUTRELLE	Examineurs

Thèse préparée au sein du laboratoire MADYLAM



Comme il est inscrit sur la couverture du présent mémoire, cette thèse est "*présentée par*" l'auteur de ces quelques lignes.

Substituez maintenant à la formule consacrée précédente les mots "*thèse réalisée par*" : la maquette de couverture devrait alors être sérieusement modifiée afin de pouvoir citer tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Que toutes les personnes dont le nom figurerait sur cette maquette imaginaire reçoivent mes chaleureux remerciements.

Je tiens néanmoins à remercier tout spécialement Yves Fautrelle pour son encadrement patient et attentif ainsi que Francis Dalard pour sa curiosité scientifique et sa disponibilité.



<b>PREAMBULE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : INSTABILITE PARAMETRIQUE ELECTROMAGNETIQUE .....</b>	<b>3</b>
<b>I INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
I.1 Situation de l'étude .....	3
I.2 Plan du chapitre.....	6
<b>II TRAVAUX ANTERIEURS .....</b>	<b>6</b>
II.1 Exemple simple de résonance paramétrique .....	6
II.2 Expérience de Faraday.....	8
II.3 Excitation électromagnétique basse fréquence.....	10
II.3.1 Forces de Laplace et régime de surface .....	10
II.3.2 Analyse linéaire de la stabilité .....	11
II.3.3 Comparaison analyse linéaire-expérience.....	12
II.3.4 Conclusions.....	13
<b>III MESURE CONTINUE DE DEFORMATIONS DE SURFACE.....</b>	<b>13</b>
III.1 Choix de la méthode.....	13
III.2 Méthode résistive .....	14
III.2.1 Principe.....	14
III.2.2 Filtrage du signal .....	15
III.3 Résumé des résultats .....	16
<b>IV INSTABILITE PARAMETRIQUE SUR CUVE ANNULAIRE .....</b>	<b>16</b>
IV.1 Diagramme de stabilité théorique sur cuve annulaire.....	17
IV.2 Obtention expérimentale de langues de stabilité.....	19
IV.3 Comparaison des diagrammes de stabilité théorique et expérimental .....	23
IV.4 Intersection des langues de stabilité.....	24
IV.4.1 Analyse des spectres.....	29
IV.4.2 Discussion .....	30
IV.5 Conclusions.....	31
<b>V PERSPECTIVES .....</b>	<b>31</b>

## CHAPITRE II : MESURE DE TRANSFERTS DE MASSE INTERFACIAUX. 33

I INTRODUCTION .....	33
II METHODE ELECTROCHIMIQUE DE MESURE DES TRANSFERTS.....	34
II.1 Choix de la méthode expérimentale.....	34
II.2 La méthode électrochimique.....	35
II.2.1 Principe .....	35
II.2.2 Choix du métal amalgamé.....	37
II.2.2.1 Plage de potentiel.....	37
II.2.2.2 Effet sur la tension superficielle du mercure .....	37
II.2.2.3 Solubilité dans le mercure.....	38
II.2.2.4 Vitesse du transfert de charge.....	38
II.2.2.5 Conclusion.....	38
II.2.3 Choix de la phase aqueuse.....	40
II.3 Justification expérimentale de l'utilisation de la loi de Nernst.....	41
II.3.1 Expérience test .....	41
II.3.2 Interprétation .....	42
III APPLICATION A LA CINETIQUE DE TRANSFERT D'UN REGIME DIFFUSIF.....	43
III.1 Introduction .....	43
III.2 Courant limite de diffusion.....	43
III.3 Décroissance exponentielle du courant limite.....	46
III.4 Conclusions .....	48
IV TRANSFERTS OBTENUS PAR BRASSAGE PNEUMATIQUE .....	48
IV.1 Introduction .....	48
IV.2 Les faits expérimentaux.....	50
IV.3 Analyse du courant résiduel .....	53
IV.3.1 Le courant capacitif.....	53
IV.3.2 Spectre fréquentiel des fluctuations du courant de transfert.....	55
IV.3.3 Estimation de la variation de l'aire réactive .....	59
IV.3.4 Conclusions .....	60
IV.4 Variation des transferts en fonction du débit de gaz injecté.....	61
IV.4.1 Corrélation de Davies.....	61
IV.4.2 Loi de variation en fonction du débit .....	63
IV.4.3 Niveau absolu de transfert .....	63
V CONCLUSION .....	65

**CHAPITRE III : ONDES DE SURFACE ELECTROMAGNETIQUE BASSE  
FREQUENCE : MESURE DES TRANSFERTS DE MASSE ASSOCIES..... 67**

I INTRODUCTION .....	67
II FREQUENCES PROPRES D'UN SYSTEME BI-COUCHE .....	68
II.1 Fréquences propres d'une surface libre .....	68
II.2 Fréquences propres avec recouvrement .....	68
II.3 Sélection des modes à l'interface .....	69
II.3.1 Cas de l'interface bromure de zinc-pentane .....	69
II 3.2 Cas de l'interface mercure-phase aqueuse.....	72
III TRANSFERT EN CONFIGURATION CYLINDRIQUE.....	75
III.1 Reproductibilité des mesures .....	76
III.1.1 Niveau moyen de transfert .....	76
III.1.2 Fluctuations du courant de transfert .....	77
III 1.3 Conclusions.....	84
III.2 Transition sous-harmonique et transfert .....	84
III.2.1 Introduction.....	84
III.2.2 Exploitation d'une courbe de transfert.....	85
III.2.3 Confrontation des résultats de transfert pour trois transitions de type sous-harmonique .....	90
III.2.3.1 Fluctuations du coefficient de transfert .....	91
III.2.3.2 Valeur absolue du coefficient de transfert .....	95
IV TRANSFERT EN CONFIGURATION ANNULAIRE .....	98
IV.1 Régime sous-harmonique et vitesse caractéristique d'interface .....	98
IV.2 Niveau absolu de transfert et vitesse interfaciale .....	99
IV.3 Conclusion .....	102
IV.4 Transfert et transition par combinaison de mode.....	103
IV.5 Chaos hamiltonien et excitation électromagnétique basse fréquence.....	107
CONCLUSION .....	109
BIBLIOGRAPHIE.....	113

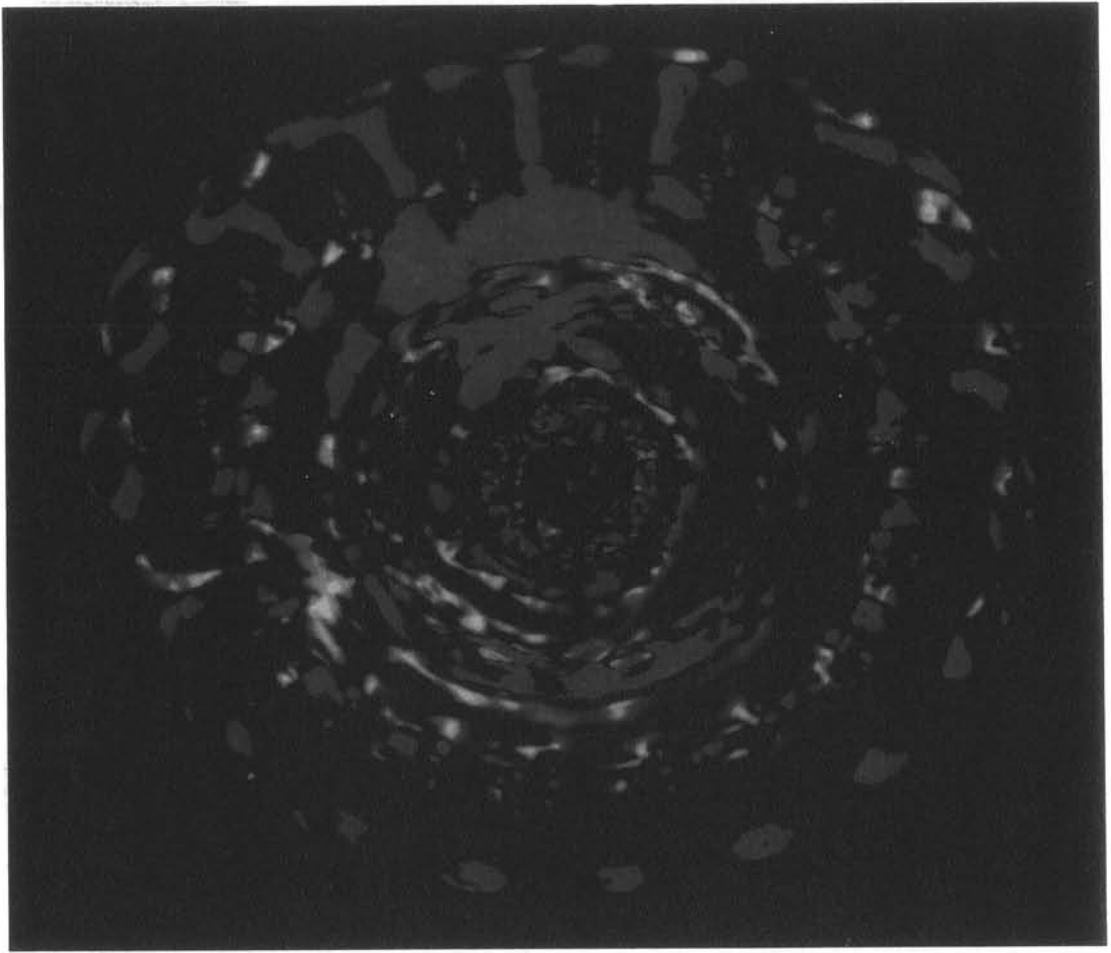


**ANNEXE 1 : FREE SURFACE DEFORMATION FREQUENCIES OF AN  
ELECTROMAGNETICALLY EXCITED MERCURY LAYER.....117**

**ANNEXE 2 : ELECTROMAGNETICALLY DRIVEN PARAMETRIC  
INSTABILITY IN AN ANNULAR LAYER .....135**

**ANNEXE 3 : REACTION D'OXYDO-REDUCTION AUX INTERFACES POUR  
LA MESURE DE COEFFICIENTS DE TRANSFERT .....143**





## PREAMBULE

Nous n'avons pas résisté à la tentation de placer au début de ce mémoire une photographie qui met en évidence le côté esthétique des phénomènes hydrodynamiques qui firent l'objet de notre attention constante pendant ces trois dernières années.

Nous ne sommes pas les premiers (loin s'en faut!) à nous émerveiller devant ces étranges figures que dessinent les surfaces libres des liquides soumis à certaines sollicitations. Ainsi, la phrase suivante : "du mercure placé sur une assiette en étain soumise à des vibrations donne à la lumière du soleil de splendides effets de réflexion...", fut prononcée à Londres par Michael Faraday le premier juillet 1831 en ouverture d'une conférence portant sur l'étude du comportement de la surface libre de fluides (aussi variés que le mercure, l'encre de seiche ou le blanc d'oeuf...) soumis à une oscillation périodique verticale. Deux mois plus tard, ce même chercheur mettait en évidence expérimentalement le phénomène de l'induction électrique. Le travail que nous présentons recoupe (modestement) les préoccupations de M. Faraday pour les deux raisons suivantes :

1- les instabilités de surface que nous étudions, et dont la photographie précédente dévoile l'aspect esthétique, ont des comportements parfois proches de celles étudiées par Faraday;

2- l'apparition de ces instabilités résulte de l'induction (au sens de Faraday) de courants électriques au sein d'un bain de métal liquide.

Le point de départ de l'étude de ces instabilités électromagnétiques de surface est très récent. Ainsi ce sont les travaux de Galpin, Fautrelle et Sneyd réalisés de 1988 à 1990 qui permirent de mettre en évidence la richesse des phénomènes observés et de relier cette diversité à l'analyse linéaire de la stabilité d'une surface de métal liquide soumis à l'action d'un champ électromagnétique alternatif basse fréquence.

Pourquoi étudier de tels phénomènes ?

La réponse à cette question est différente selon l'observateur. Ainsi le physicien, en observant cette agitation de surface, voit poindre la possibilité de mettre en évidence l'existence de chemins originaux pouvant conduire au chaos. Le métallurgiste perçoit quant à lui la mise au point possible d'un procédé pouvant améliorer les transferts chimiques aux interfaces dans les poches d'affinages. Cette interaction forte entre observateur et perception des phénomènes physiques n'a pas attendu, pour exister, l'intégration dans notre mode de pensée des acquis de la mécanique quantique!

Ce mémoire permet, nous l'espérons, de montrer que ces deux points de vue ne

s'excluent pas l'un l'autre et qu'une approche scientifique des phénomènes permet de les réconcilier. Il est composé de trois chapitres. Nous situons tout d'abord notre étude dans le vaste domaine de la magnétohydrodynamique ainsi que dans celui (non moins vaste!) des instabilités de surface. La mise en oeuvre d'une méthode originale de mesure des déformations de surface est ensuite détaillée, permettant de confirmer la pertinence de l'analyse linéaire des déformations de surface développée antérieurement pour l'étude de ce type d'instabilité. Le deuxième chapitre présente les moyens de mesure dont nous nous sommes dotés afin de pouvoir étudier les couplages hydrodynamique-transfert de masse aux interfaces. La méthode électrochimique de mesure des transferts, après avoir été testée dans des cas simples au cours du chapitre II, est appliquée à l'étude de l'instabilité de surface électromagnétique basse fréquence au cours du troisième et dernier chapitre.

# CHAPITRE I : INSTABILITE PARAMETRIQUE ELECTROMAGNETIQUE BASSE FREQUENCE

## I INTRODUCTION

Nous nous proposons, pour commencer, de situer notre étude dans le vaste domaine de la magnétohydrodynamique. Pour cela, nous partirons des équations de base régissant le comportement d'un fluide conducteur soumis à un champ d'induction magnétique. Nous présenterons ensuite l'objectif et le plan de ce chapitre.

### I.1 Situation de l'étude

Le couplage entre le champ de vitesses  $\vec{v}$  d'un fluide conducteur et un champ d'induction magnétique  $\vec{B}$  se fait notamment par l'intermédiaire de l'expression de la densité de courant de conduction  $\vec{j}$ , donnée par la loi d'Ohm relative à un conducteur en mouvement dans un champ d'induction magnétique, soit :

$$\vec{j} = \sigma (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (1.1)$$

avec  $\sigma(\Omega^{-1}.m^{-1})$  : la conductivité électrique du fluide supposée isotrope (cas des métaux liquides)

et  $\vec{E}(V.m^{-1})$  : le champ électrique.

Afin d'unifier les domaines de l'électromagnétisme et de la lumière, Maxwell (1868) reformalise nombre de travaux antérieurs. Ainsi sa généralisation des observations d'Ampère nous conduit à poser dans le cas d'un métal liquide où le courant de déplacement peut être négligé devant le courant de conduction :

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j} \quad (1.2)$$

le champ d'induction magnétique devant être à divergence nulle :

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (1.3)$$

$\mu_0$  est la perméabilité magnétique du métal liquide égale à celle du vide.

Par une démarche similaire, en reprenant les travaux de Faraday sur l'induction, Maxwell propose de relier les variations temporelles du champ d'induction magnétique aux variations spatiales du champ électrique par la loi suivante :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = - \text{rot } \vec{E} \quad (1.4)$$

On peut alors à partir des équations 1.1 à 1.4 déduire une loi d'évolution de l'induction magnétique indépendante du champ électrique, par exemple :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \text{rot} (\vec{v} \times \vec{B}) + \frac{1}{\mu_0 \sigma} \nabla^2 \vec{B}. \quad (1.5)$$

La mise sous forme adimensionnée de cette dernière équation permet de faire apparaître le nombre de Reynolds magnétique, noté  $R_m$ , qui compare les rôles respectifs de la convection et de la diffusion dans l'évolution temporelle du champ d'induction magnétique :

$$R_m = \mu_0 \sigma V L$$

Pour le mercure on obtient :  $R_m \approx 1,3 VL$ ,  $V$  et  $L$  étant respectivement une vitesse et une longueur caractéristiques du système physique étudié. Dans nos expériences le produit  $VL$  ne dépassera guère  $10^{-2}$ . Ainsi, le nombre de Reynolds magnétique est faible devant l'unité. L'équation (1.5) se réduit alors à l'analogie vectorielle de l'équation classique de diffusion. Soit :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0 \sigma} \nabla^2 \vec{B} \quad (1.6)$$

D'un point de vue physique, cette équation peut se traduire de la façon suivante : un temps de l'ordre de  $L^2 \mu_0 \sigma$  est nécessaire au champ d'induction magnétique pour s'établir sur une distance  $L$  (par souci de simplification nous appellerons désormais le champ d'induction magnétique : champ magnétique). Dans le cas de l'imposition d'un champ magnétique alternatif, il est intéressant de comparer ce temps caractéristique à la période d'oscillation du champ ( $T_B$ ). On peut, pour s'aider former le nombre sans dimension suivant :

$$R_{\omega} = \frac{2\pi \mu_0 L^2}{T_B}$$

$R_{\omega}$  est appelé le paramètre d'écran. Un paramètre d'écran inférieur à l'unité indique que le champ magnétique a le temps de diffuser sur l'ensemble du domaine fluide de taille caractéristique  $L$  durant le temps  $T_B$ . Il peut alors être considéré comme non modifié par la présence d'une charge métallique. A priori, les deux choix expérimentaux suivants peuvent permettre de diminuer la valeur du paramètre d'écran :

- diminuer la taille caractéristique du dispositif expérimental;
- augmenter la période d'oscillation du champ magnétique.

La première voie est délicate pour la raison suivante : instrumenter correctement un bain de métal liquide afin d'étudier sa réponse à un champ magnétique alternatif et pouvoir ainsi proposer des lois d'échelle permettant une éventuelle transposition industrielle, exige que la dimension caractéristique du dispositif expérimental soit au moins de l'ordre de 10 cm. En effet, à des échelles plus petites, les phénomènes liés aux fortes tensions superficielles des métaux liquides ne peuvent plus être négligés. Ceci complique sérieusement l'analyse du problème et peut, suivant la méthode choisie, entamer la précision des mesures. Ainsi l'étude des écoulements hydrodynamiques soumis à des paramètres d'écran faibles a du attendre les développements récents de l'électrotechnique qui ont permis de mettre au point des générateurs délivrant des puissances acceptables à des fréquences de quelques Hz seulement. Cette opportunité a permis à quelques pionniers courageux de s'attaquer à la caractérisation du comportement hydrodynamique d'un bain de mercure soumis à une excitation électromagnétique très basse fréquence. Comme le souligne Galpin [1] dans l'introduction de sa thèse, cette étude venait combler un vide laissé par toutes les expérimentations effectuées jusqu'alors. De 1988 à 1990, le travail de Galpin, Fautrelle et Sneyd [2&3] (noté GFS par la suite), permit de mettre en évidence la richesse des phénomènes physiques observés et de les classer en fonction des paramètres de contrôle disponibles, essentiellement la fréquence et l'intensité du champ magnétique appliqué. Une analyse linéaire de la stabilité de la surface libre du métal liquide soumis à un champ alternatif fut ensuite menée, permettant les premières confrontations théorie-expérience sur ce sujet.

Le présent chapitre s'inscrit dans le prolongement de ce travail.



## I.2 Plan du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de confirmer ou d'infirmer de façon non équivoque les résultats de l'analyse linéaire menée par GFS.

Sous-jacent à la notion d'excitation de surface électromagnétique, se trouve le concept plus général de résonance paramétrique. Ainsi, la partie II de ce chapitre, après avoir présenté le principe d'une résonance dite paramétrique, détaille les travaux antérieurs réalisés sur deux exemples de ce type de résonance : l'expérience de Faraday d'une part et notre sujet d'autre part. Cette mise en perspective permettra au lecteur de mieux comprendre la spécificité de l'excitation électromagnétique basse fréquence et de percevoir l'intérêt théorique de son étude.

Expérimentalement deux pistes ont été suivies pour répondre à l'objectif énoncé ci-dessus. La première a été de perfectionner le système de mesure des déformations de surface. Ainsi, nous avons mis au point une sonde résistive permettant de mesurer de façon continue dans le temps l'évolution de ces déformations. La présentation de ce travail fait l'objet de la partie III de ce chapitre. L'autre piste a été de modifier la géométrie de la cuve. Ainsi sommes-nous passés de la configuration cylindrique utilisée par GFS à une configuration annulaire. Le pourquoi de ce choix ainsi que les résultats obtenus constituent le coeur de la partie IV .

La conclusion de ce chapitre montrera l'intérêt de mettre au point une méthode d'estimation globale de la déformation de la surface afin d'aller plus avant dans la connaissance des instabilités de surface et de permettre leur mise en relation avec d'autres domaines de la physique, notamment celui des transferts de masse.

## II TRAVAUX ANTERIEURS

### II.1 Exemple simple de résonance paramétrique

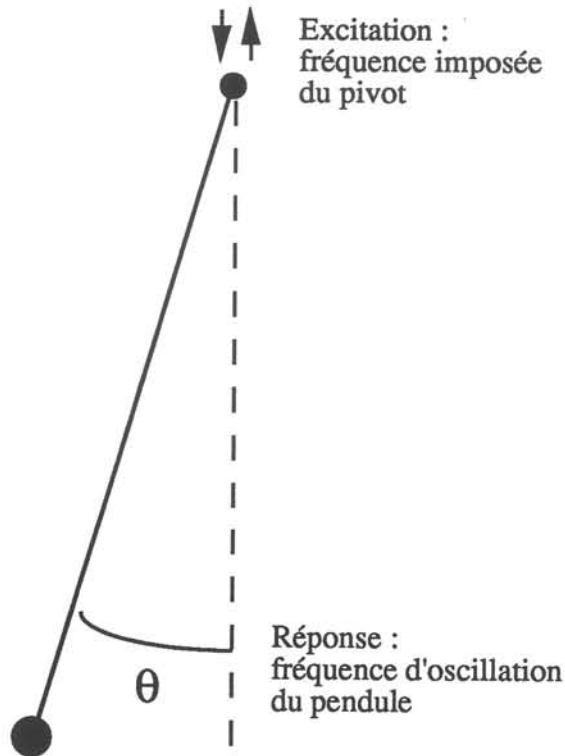
L'exemple le plus élémentaire est celui d'un pendule simple dont le pivot est soumis à un mouvement périodique vertical de faible amplitude par rapport à la longueur du pendule. (figure 1.1). Cet exemple montre que c'est la résolution d'une équation de type Mathieu qui permet de prédire le comportement dynamique de ce genre de pendule [4].

L'équation du mouvement d'un pendule simple de longueur  $l$ , à pivot fixe s'écrit, dans

le cas des petites oscillations  $\theta$  autour de la position d'équilibre verticale :

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l} \theta = 0$$

$\theta = \theta_0 \cos(\omega_0 t)$  est alors solution de l'équation avec :  $\omega_0^2 = \frac{g}{l}$ .



**Figure 1.1** : Exemple simple de résonance paramétrique. La question est :  
 “Quelle est la réponse en fréquence d’un pendule dont le pivot est soumis à un mouvement périodique de faible amplitude par rapport à sa longueur ?”

Imposons maintenant au pivot un mouvement périodique vertical de faible amplitude et de pulsation  $\omega_p$ . Le mouvement du pendule dans le repère lié au pivot est alors décrit par les solutions de l'équation de type Mathieu suivante :

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l} (1 + \varepsilon \cos(\omega_p t)) \theta = 0$$

avec  $\varepsilon$  petit paramètre. Cette équation possède deux types de solutions :

$$\theta = \theta_0 \cos\left(\frac{\omega_p t}{2}\right) \quad \text{si} \quad \omega_p^2 = 4 \omega_0^2 \left(1 \pm \frac{1}{2} \varepsilon\right) \quad (1)$$

$$\theta = 0 \quad \text{dans les autres cas.} \quad (2)$$

On peut montrer que la solution (2) perd sa stabilité au profit de la solution (1) dans l'intervalle de fréquence suivant :

$$\omega_0^2 (1 - 1/2 \epsilon) < \frac{\omega_p^2}{4} < \omega_0^2 (1 + 1/2 \epsilon)$$

Ce qui peut se résumer de la façon suivante : "Soit un pendule au repos. Si l'on soumet son pivot à une oscillation verticale de pulsation proche de deux fois celle du pendule simple ( $\omega_0$ ), alors le pendule se met à osciller avec une pulsation proche de celle-ci". Ce type d'oscillation est qualifié de paramétrique, en ce sens que l'on force l'un des paramètres de l'expérience, ici l'accélération relative du pivot.

Cet exemple a permis de mettre en évidence la structure et le type de solution engendrés par une équation de Mathieu, équation que l'on va retrouver dans la description de toutes les instabilités de type paramétrique.

## II.2 Expérience de Faraday

Faraday (1831), quelques mois avant sa découverte de l'induction magnétique, réalise l'expérience suivante : il impose à un récipient contenant un liquide un mouvement oscillatoire périodique [5]. Sous certaines conditions d'excitation, il observe alors la présence à la surface libre du liquide d'un réseau d'ondes stationnaires oscillant à la fréquence moitié de celle de l'excitation. Matthiessen (1868) après avoir mené ses propres expériences, conclut quant à lui, que la surface répond à la fréquence d'excitation.

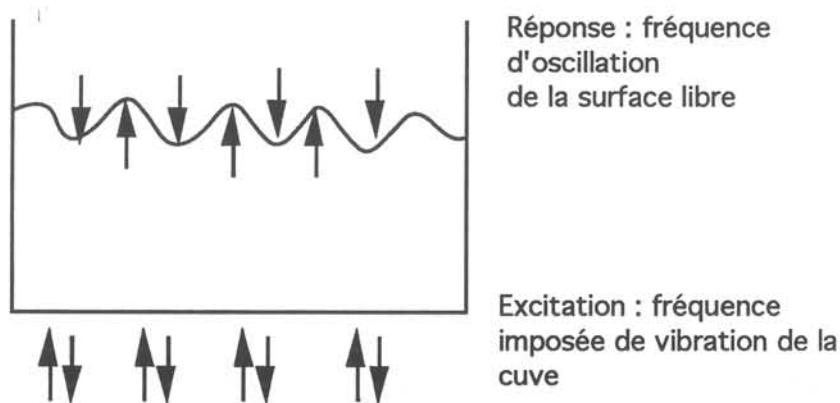


Figure 1.2 : Principe de l'excitation paramétrique de Faraday.

Beaucoup plus tard, Benjamin et Ursell (1954) [6] étudièrent la stabilité linéaire d'une surface libre d'un liquide soumis à un mouvement vertical périodique. Ils mirent en évidence que l'équation aux amplitudes, sous-jacente à ce problème, était une équation du type Mathieu. L'étude des solutions de cette équation montre que si  $\omega$  est la pulsation imposée au récipient, dans l'hypothèse d'amplitudes faibles, les modes que l'on peut exciter à la surface libre sont ceux dont la fréquence propre est proche de  $\frac{k\omega}{2}$  avec  $k$  entier. On peut donc s'attendre à mesurer des fréquences caractéristiques de déformations de la surface libre égales à  $\frac{\omega}{2}, \omega, \frac{3\omega}{2}, \dots$

En fait, la largeur des langues d'instabilité tracées dans le plan  $(f, \xi)$ , (fréquence-amplitude de l'excitation) constitue un indicateur du taux de croissance du mode considéré. On montre ainsi que seules les réponses aux fréquences  $\frac{\omega}{2}$  et  $\omega$  ont des chances d'être observées.

Benjamin et Ursell comparèrent ensuite leurs résultats théoriques avec ceux de l'expérience. Ainsi, sur une cuve cylindrique ils balayèrent une portion du plan  $(f, \xi)$  afin de déterminer la courbe neutre de stabilité du mode de surface (2,1) (deux maxima suivant la direction azimutale et un suivant la direction radiale), obtenue par une transition sous-harmonique. L'accord était qualitativement bon. Les différences observées entre la courbe théorique et la courbe expérimentale étaient expliquées notamment par le fait que la viscosité du fluide était négligée dans l'approche théorique.

L'étape importante suivante pour l'étude de l'expérience de Faraday fut l'introduction d'un terme supplémentaire dans l'équation de Mathieu, traduisant le passage de l'hypothèse d'un fluide parfait à celle d'un fluide visqueux. L'introduction de ce terme permet de montrer que le seuil de transition vers un régime sous-harmonique est, pour un mode de surface considéré, toujours plus faible que celui relatif à la transition harmonique. Ainsi, pour les faibles déformations, les ondes stationnaires présentées à la surface libre seront toujours obtenues par une transition de type sous-harmonique. Voir par exemple Douady (1990) [7], qui montre aussi qu'il est primordial de faire attention aux conditions de raccordement du fluide aux parois du récipient. En effet, la dynamique du ménisque sur les parois latérales excite une onde synchrone à l'oscillation verticale du récipient, pouvant gêner l'observation des résonances paramétriques.

Matthiessen aurait-il observé des ondes capillaires...?

En résumé, l'expérience de Faraday, pour des déformations de surface faibles, ne génère que des transitions sous-harmoniques. Ciliberto et Gollub [8] utilisèrent cette caractéristique pour mettre en évidence un nouveau chemin possible vers le chaos. Ils montrèrent en effet qu'il était possible d'observer une transition directe entre l'oscillation périodique d'un mode de

surface excité de façon sous-harmonique et un régime de type chaotique. Cette observation pour le moins surprenante, offre un contraste saisissant avec les scénarii plus classiques montrant que le chaos peut provenir soit d'une cascade de transitions sous-harmoniques soit de la présence simultanée de deux fréquences incommensurables dans le spectre de Fourier. Malheureusement, pour être possible, cette observation nécessite de trouver deux modes de surface de fréquences propres suffisamment proches afin de pouvoir observer leur compétition, tout en s'assurant que les autres modes n'interviennent pas dans cette compétition. Les observations présentées se restreignaient donc à l'étude d'un cas de compétition de modes de surface, quantité insuffisante pour pouvoir appeler les théoriciens à venir se pencher sur ce problème.

Ainsi, les études des comportements non-linéaires à partir des expériences de Faraday restent relativement peu nombreuses comparées, par exemple, à la foison d'articles disponibles sur un autre type d'instabilité : l'instabilité de Rayleigh-Bénard.

## II.3 Excitation électromagnétique basse fréquence

### II.3.1 Forces de Laplace et régime de surface

Les forces de Laplace induites dans un bain de métal liquide par l'application d'un champ électromagnétique alternant à la fréquence  $f_B$  comprennent une partie moyenne, notée  $\langle F \rangle$  et une partie oscillant à la fréquence  $2 f_B$ , notée  $\tilde{F}$ . Taberlet et Fautrelle (1985) [9] ont montré que dans la limite de  $R_{\omega} \rightarrow 0$  ces deux parties varient dans le rapport suivant :

$$\langle F \rangle / \tilde{F} = 0 (R_{\omega})$$

Ainsi, la partie pulsatoire des forces de Laplace est dominante pour les valeurs de  $R_{\omega}$  inférieures à l'unité. En plaçant une cuve en plexiglass cylindrique remplie de mercure au centre d'un solénoïde inducteur alimenté par un générateur basse fréquence, Galpin et Fautrelle 1988 [2] observèrent les déformations de surface suivantes pour des intensités croissantes du champ magnétique :

- (1) - un système d'ondes stationnaires concentriques forcées oscillant à deux fois la fréquence du champ ( $2f_B$ ) (régime de type I);
- (2) - un système d'ondes stationnaires azimutales oscillant également à la fréquence  $2f_B$  (régime de type II);

(3) - un réseau d'ondes stationnaires azimuthales oscillant à la fréquence du champ ( $f_B$ ) (régime de type III);

(4) - un état de surface qualifié de chaotique donnant lieu à des éjections intermittentes de mercure (régime de type IV).

Les mesures des fréquences caractéristiques des déformations de surface étaient effectuées à l'aide d'une sonde à film chaud.

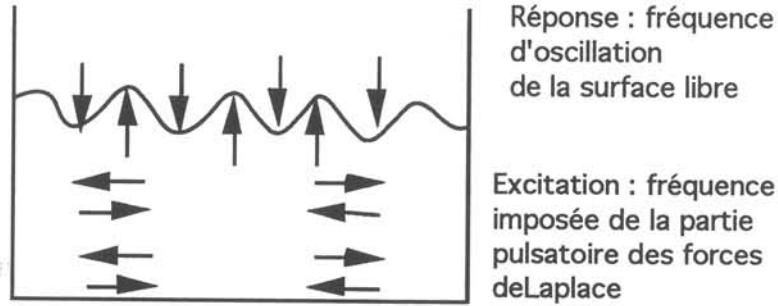


Figure 1.3 : Principe de l'excitation paramétrique électromagnétique basse fréquence.

### II.3.2 Analyse linéaire de la stabilité

Dans l'expérience de Faraday, la surface dans le repère lié au récipient est au repos, avant l'avènement de la première instabilité. Le cas de l'excitation électromagnétique est différent. La surface présente, avant la première transition, un réseau d'ondes concentriques stationnaires directement forcé par la partie pulsante des forces de Laplace.

Le calcul mené par GFS [3] s'intéresse donc à la stabilité des perturbations azimuthales de cet état. Les perturbations de surface créent une dépendance azimuthale du courant induit dans le liquide qui engendre à son tour une perturbation des forces de Laplace.

L'étude de la stabilité conduit finalement à la résolution d'un nombre infini d'équations de Mathieu couplées, qui induisent l'existence des trois types de transitions que nous détaillons maintenant :

1 - une transition faible lorsque la fréquence du champ magnétique est telle que :

$$f_B = \frac{\Omega(m,n)}{k} \quad (k = 2, 3 \dots);$$

$\Omega(m,n)$  étant la fréquence propre du mode de surface qui a respectivement  $m$  maxima dans la direction azimutale et  $n$  dans la direction radiale; les modes instables croissent alors à la fréquence  $2 n f_B$  (avec  $n$  entier);

2 - une transition forte lorsque :

$$f_B = \Omega(m,n);$$

l'instabilité est alors sous-harmonique, la surface oscillant à la moitié de la fréquence des forces de Laplace;

3 - Une transition forte obtenue à l'aide d'une combinaison de modes de surface ayant la même longueur d'onde azimutale mais deux longueurs d'onde radiales différentes, telle que :

$$f_B = \frac{\Omega(m,n_1) + \Omega(m,n_2)}{2 k} \quad k = 1, 2, 3 \dots;$$

ce dernier type de transition, tout à fait spécifique de l'excitation électromagnétique basse fréquence, prédit la coexistence de deux fréquences caractéristiques de déformation de surface incommensurables entre elles.

### II.3.3 Comparaison analyse linéaire-expérience

Les conclusions de GFS sont les suivantes. Les régimes de surface de type II et III (notations de GFS) ont été identifiés respectivement avec les transitions de type 1 et 2 que nous venons de définir ci-avant. La mesure des fréquences caractéristiques des déformations de surface, effectuée par l'emploi de la sonde à fil chaud a permis d'identifier clairement la transition sous-harmonique (de type 2) à un régime de surface de type III. Dans le cas d'une transition harmonique (de type 1) l'identification au régime de surface de type II était plus délicate. En effet, ce type de transition conduit à des amplitudes de déformation de surface plus faibles que la transition sous-harmonique. Ainsi la subsistance du régime concentrique oscillant à la fréquence  $2f_B$  et possédant des amplitudes du même ordre de grandeur rendait difficile l'interprétation des spectres fréquentiels des vitesses sous-jacentes à la surface.

Aucun résultat expérimental ne vint étayer les conclusions de l'analyse linéaire concernant l'existence de transitions avec combinaisons de modes de surface.

### II.3.4 Conclusions

Théoriquement les moyens d'obtenir des compétitions de modes de surfaces sont plus variés dans notre cas que dans celui de l'expérience de Faraday où seules les transitions de type sous-harmonique étaient possibles. Ainsi, à condition que les prévisions de l'analyse de GFS soient exactes, l'étude de l'instabilité paramétrique électromagnétique basse fréquence ouvre un champ expérimental pouvant servir notamment à l'étude de nouveaux chemins vers le chaos. Il est donc important de confirmer expérimentalement les résultats de l'analyse de GFS et spécialement ceux concernant l'existence d'une transition avec combinaison de modes de surface.

## III MESURE CONTINUE DE DEFORMATIONS DE SURFACE

### III.1 Choix de la méthode

Afin d'analyser les déformations de surface libre générées par une excitation paramétrique, il est nécessaire d'obtenir des informations sur les fréquences de ces déformations, ainsi que sur leurs amplitudes. A cette fin, les méthodes de mesure optiques sont largement utilisées. Douady [7], afin de différencier clairement les déformations de surface provenant de la dynamique du ménisque (oscillant à la fréquence d'excitation), de celles provenant de l'instabilité paramétrique (oscillant à la moitié de cette fréquence), utilise une technique originale de stroboscopie à deux couleurs. En ce qui concerne la mesure des amplitudes de déformation, il utilise la réflexion d'un faisceau laser incident à la surface libre.

Pour l'étude des compétitions de modes de surface, Ciliberto et Gollub développent une technique de mesure plus sophistiquée. Les images de la surface sont digitalisées tout les 60<sup>ième</sup> de seconde, permettant un échantillonnage suffisant des ondes de surface dont la fréquence caractéristique est de l'ordre de 10 Hz.

Dans le cas de l'excitation électromagnétique de surface, nous avons affaire à des pentes de déformation beaucoup plus importantes que celles couramment étudiées sur l'expérience de Faraday. En effet, afin de pouvoir supposer que nous nous situons dans la limite  $R_{\omega} \rightarrow 0$ , notre travail s'effectue sur une plage de très basse fréquence ( $0 \rightarrow 8\text{Hz}$ ). Ainsi, avant même le développement des modes azimutaux instables, le régime concentrique dont l'amplitude est inversement proportionnelle à la fréquence d'excitation donne naissance à des surélévations



de surface de l'ordre de quelques millimètres. Rappelons que les amplitudes caractéristiques mesurées par Ciliberto et Gollub étaient de l'ordre du 10<sup>ième</sup> de millimètre. Ainsi l'utilisation de la réflexion d'un faisceau laser est difficilement envisageable dans notre cas. Nous nous sommes donc dirigés vers la mise au point d'une méthode de mesure résistive des déformations de surface. On trouvera en Annexe 1, une publication présentant la méthode expérimentale développée et son application à l'observation des trois types de transition prédits par l'analyse linéaire de stabilité. Nous désirons cependant apporter quelques éclairages supplémentaires à ce texte.

### III.2 Méthode résistive

#### III.2.1 Principe

Le schéma du dispositif expérimental est donné par la figure 1.4. ci dessous.

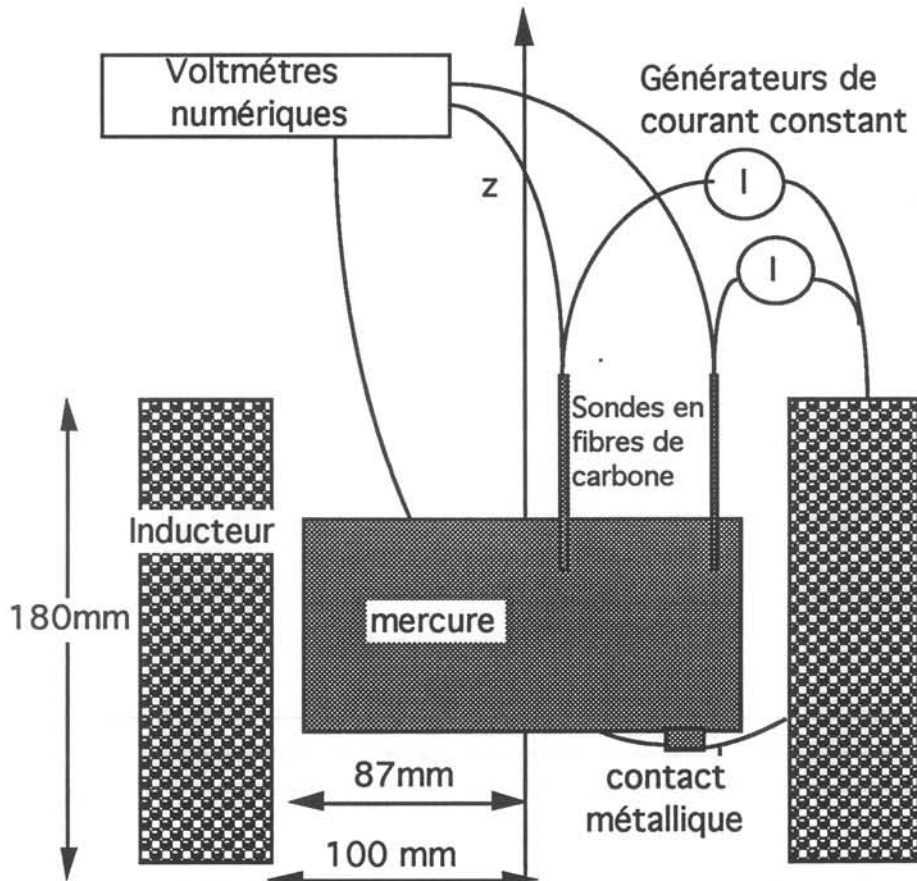


Figure 1.4 : Schéma du dispositif de mesure des déformations de surface.

Un cylindre de fibre de carbone trempe par son extrémité inférieure dans le mercure tandis que l'extrémité supérieure est reliée à un générateur de courant constant. Un contact électrique en fond de cuve permet de boucler le circuit. La résistance de la sonde est de l'ordre de  $5 \Omega$  par centimètre. La résistance du mercure dans le circuit électrique peut être considérée comme nulle devant cette valeur. Les variations de hauteur de déformation de surface sont alors linéairement reliées aux variations du potentiel électrique à l'extrémité supérieure de la sonde. Le schéma du dispositif, figure 1.4 met notamment en évidence le montage à quatre fils utilisé.

### III.2.2 Filtrage du signal

La mesure des déformations de surface se fait sous champ magnétique relativement intense (jusqu'à 0,2 T). Ceci peut donner naissance à des courants induits parasites dans le circuit de mesure. Pour minimiser ce courant indésirable, les amenées du courant sont maintenues le plus vertical possible dans la zone de champ fort afin d'éviter les variations du flux magnétique à travers le circuit de mesure. En dépit de ces précautions le signal exempt de filtrage est fortement parasité. Ce parasite provient de la fréquence de hachage du générateur dont le courant basse fréquence est obtenu pour des raisons électrotechniques par des charges et décharges successives de capacité à la fréquence de 270 Hz. Cette fréquence n'interfère pas avec celles que nous devons observer qui vont du Hertz à la dizaine de Hertz. Nous avons donc filtré le signal par un filtre passe-bas à 100 Hz.

Malgré les bons résultats obtenus, on est en droit de se demander si la basse fréquence elle-même n'est pas à même de provoquer des parasites limitant la sensibilité de nos mesures. Estimons donc le courant induit dans le circuit de mesure. La partie du circuit de mesure la plus exposée à des variations de flux est le contact métallique situé au fond de la cuve. En effet, le fil électrique est soudé sur une virole métallique vissée dans le fond de la cuve qui permet le remplissage de la cuve en mercure par un système de vases communicants. Ceci représente une surface refermée électriquement de l'ordre de  $5 \text{ cm}^2$ , normale au champ magnétique. L'estimation de la force électromotrice maximale induite dans le circuit de mesure pour une fréquence de 5 Hz et pour un champ magnétique crête de 0.2 T est donc:

$$|e| = - \left| \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right| = 2\pi f_B BS$$

$$\text{soit : } |e| \approx 2\pi \times 5 \times 0,2 \times 5 \cdot 10^{-4} \approx 3 \text{ mV}$$

Cette estimation de  $e$  équivaut dans nos conditions standard de mesure à une variation de hauteur de l'ordre de 0,3 mm, inférieure à la précision de notre méthode de mesure. Cette

dernière, comme semblent l'indiquer les étalonnages en fréquence de la sonde (confère article de l'Annexe 1), est liée aux nombreuses inconnues entourant la dynamique du ménisque de mercure autour de la sonde en carbone. Dans l'état actuel de mise au point de la méthode de mesure, l'erreur absolue sur la mesure de hauteur est de l'ordre de 0,5 mm dans les cas favorables (fréquences faibles :  $0 \rightarrow 5$  Hz) à 1 mm (fréquences fortes :  $5$  Hz  $\rightarrow 10$  Hz).

Précisons tout de suite que les mesures réalisées sur cuve annulaire sont exemptes de filtrage. Ceci a été rendu possible par la minimisation de la surface du contact électrique de fond de cuve, le remplissage du mercure s'effectuant dans cette configuration par le haut de la cuve.

### **III.3 Résumé des résultats**

L'existence des trois types de transition prédits par l'analyse linéaire a pu être clairement confirmée par l'expérience.

Pour l'observation des transitions avec combinaison de modes, il a été nécessaire de recourir à une méthode de mesure de hauteur simultanée en deux points. L'observation reste cependant délicate car les larges langues d'instabilité sous-harmoniques ont tendance à masquer ces transitions. On observe donc plutôt une compétition de modes de surface provenant d'une part de transitions de type sous-harmonique et d'autre part de transitions avec combinaison de fréquences. Cette compétition originale pourrait être utilisée pour mettre en évidence de nouveaux chemins vers le chaos. Cependant, le phénomène est complexe puisqu'il fait intervenir trois modes de surface : un provenant de la transition sous harmonique et deux de l'avènement d'une transition avec combinaison de modes.

Afin d'isoler plus nettement une transition avec combinaison de modes et de clarifier cette notion de compétition de modes, nous avons mené des expériences similaires dans une configuration annulaire qui permet théoriquement de réduire la largeur des langues d'instabilité sous-harmoniques.

## **IV INSTABILITE PARAMETRIQUE SUR CUVE ANNULAIRE**

Le lecteur trouvera en annexe 2 un article mettant en évidence l'existence en configuration annulaire des trois types de transition précités.

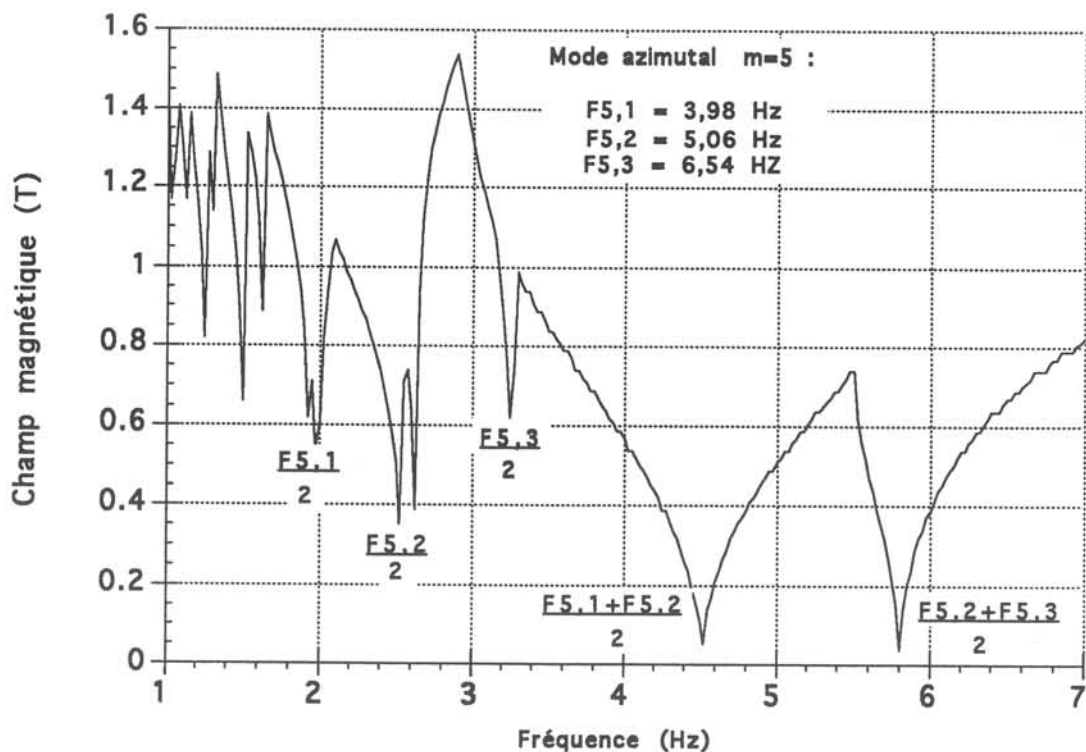
Dans ce qui suit, nous présentons le diagramme de stabilité obtenu expérimentalement autour d'une langue d'instabilité avec combinaison de modes. Afin de permettre au lecteur

d'apprécier les difficultés sous-jacentes à l'obtention de ce genre de courbe, nous présentons au préalable l'aspect des courbes de stabilité théoriques obtenues en configuration annulaire.

#### IV.1 Diagramme de stabilité théorique sur cuve annulaire

Galpin, Sneyd et Fautrelle ont étendu l'analyse de stabilité du cas axisymétrique au cas 2D dans un travail non publié. Ils ont montré que dans le cas bidimensionnel les transitions les plus fortes correspondent à celles avec combinaison de fréquences. Dans le cas de l'anneau on peut, en supposant que la courbure est négligeable, utiliser une approximation bidimensionnelle pour obtenir le diagramme de stabilité dans le plan fréquence-intensité du champ magnétique.

La figure 1.5 présente le diagramme de stabilité dans le plan fréquence-intensité du champ magnétique obtenu pour les modes ayant une dépendance azimutale  $m=5$ .



**Figure 1.5 :** Diagramme théorique de stabilité des modes à dépendance azimutale  $m=5$  en configuration annulaire et surface libre. Les deux langues les plus larges correspondent aux transitions avec combinaisons de modes de surface .

La géométrie bidimensionnelle utilisée pour l'obtention de ce diagramme de stabilité d'une surface libre possède les caractéristiques suivantes :

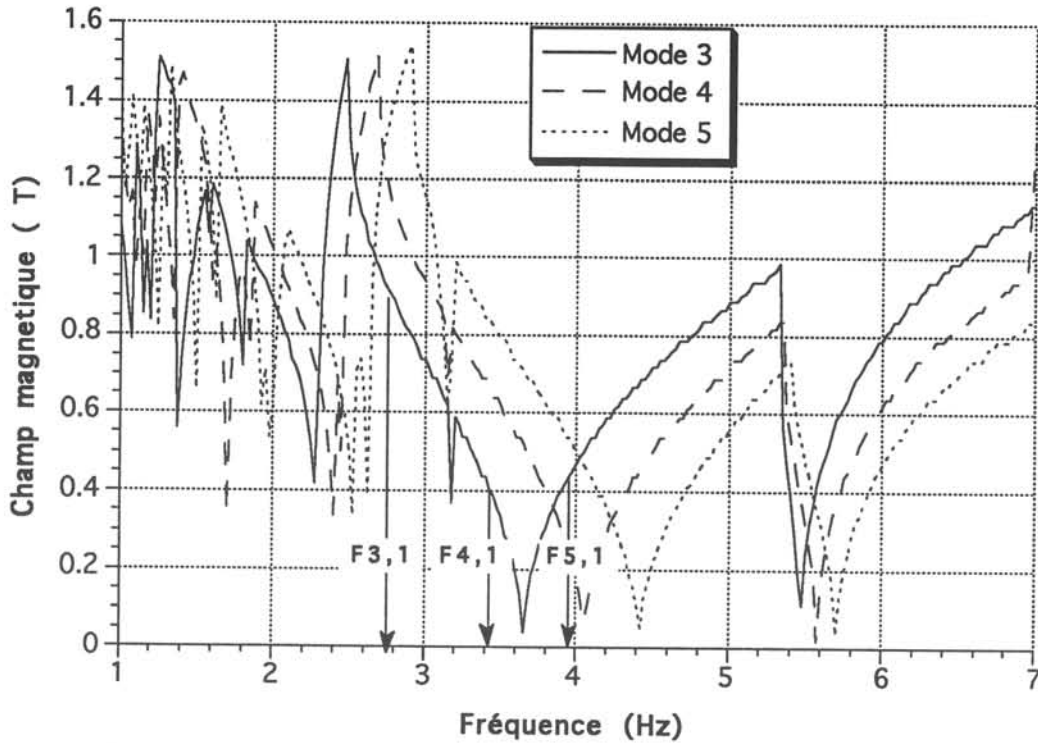
hauteur de la couche de mercure :  $h = 20$  mm

largeur de la couche de mercure :  $e = 40$  mm.

Les valeurs des fréquences propres étant calculées au préalable, on peut identifier les différentes langues obtenues avec les différents types de transition. Ainsi la langue la plus large correspond à une transition avec combinaison de modes. En effet cette langue est centrée sur une valeur de fréquence  $f$  telle que :  $2f = f_{5,1} + f_{5,2}$ . De même il existe une transition par combinaison pour la fréquence  $f$  telle que :  $2f = f_{5,2} + f_{5,3}$ . Il est bon de noter que ce calcul ne fait pas apparaître les transitions de type sous-harmonique qui étaient dominantes dans la configuration cylindrique. Ces transitions devraient apparaître pour des valeurs du champ égale à  $f_{5,1}$ ,  $f_{5,2}$  etc...et aller jusqu'à l'axe  $B=0$ . Leur absence est une conséquence de la précision limitée du calcul; ainsi les langues sous-harmoniques sont-elles trop fines pour apparaître sur ce diagramme. D'autre part, ce diagramme est le résultat d'une approximation bidimensionnelle. Expérimentalement, nous verrons que les langues sous-harmoniques sont bien observées car l'épaisseur importante de l'entrefer de l'anneau par rapport à son rayon moyen nous place dans une configuration hybride intermédiaire entre une géométrie cylindrique et une géométrie bidimensionnelle.

Pour obtenir un diagramme de stabilité prédictif du comportement de la surface libre, nous devons superposer les diagrammes correspondant aux différentes valeurs azimutales. Afin de donner une idée de la "densité de transition" ainsi obtenue nous avons superposé les diagrammes de stabilité obtenus pour trois nombres d'onde azimutaux différents. Le résultat est présenté par la figure 1.6. Nous avons précisé sur ce diagramme la place théorique que devraient occuper les langues résultant de transitions de type sous-harmonique. On constate ainsi que la transition avec combinaison de fréquences pour  $m=3$  est proche de la transition sous-harmonique pour  $m=5$ . Ceci explique que, pour des valeurs très voisines de la fréquence du champ magnétique, on peut obtenir des régimes d'agitation de surface très différents. Ce résultat est en fait plus général et on pourra vérifier dans le tableau des fréquences propres du tableau 1.1 que, quel que soit le nombre d'onde azimutal considéré  $m$ , la fréquence propre du mode de surface  $(m,1)$  est proche par valeur supérieure de la fréquence  $f$  telle que :

$$2f = f_{m-2,1} + f_{m-2,2}.$$



**Figure 1.6 :** Superposition des diagrammes de stabilité théoriques des modes à dépendance azimutale  $m=3, 4$  et  $5$  en configuration annulaire et en surface libre. Cette superposition donne une idée de ce que pourrait être la “densité de transition” d’un diagramme plus complet incorporant les langues d’instabilités correspondant à des  $m$  plus élevés ! Les flèches indiquent la localisation des langues correspondant à des instabilités de type sous-harmonique.

#### IV.2 Obtention expérimentale de langues de stabilité

Les expériences ont été réalisées sur un anneau de mercure dont les dimensions sont :

hauteur de la couche de mercure :  $h = 20$  mm  
 rayon intérieur :  $r_{\text{int}} = 50$  mm  
 rayon extérieur :  $r_{\text{ext}} = 90$  mm.

L’anneau de mercure est sensé approcher la géométrie bidimensionnelle. Considérant la courbure non négligeable de l’anneau utilisé, la géométrie est en réalité hybride entre celle d’un cylindre et celle d’un plan. On peut donc supposer que les transitions sous-harmoniques ne seront pas absentes, ce que confirmera l’expérience.

La superposition des diagrammes de stabilité correspondant à différentes valeurs de  $m$ , présentée figure 1.6 permet de donner une idée de la précision nécessaire dans l’ajustement des paramètres intensité-fréquence du champ magnétique pour l’obtention d’une courbe

expérimentale de stabilité. En ce qui concerne la fréquence, la précision de la mesure, liée aux performances du générateur est de l'ordre de +/- 0,01 Hz. Cette valeur est très satisfaisante. L'intensité du courant excitateur, liée linéairement à la valeur du champ magnétique par l'intermédiaire de la formule de Nagaoka, est quant à elle donnée à +/- 2 Ampères près sur la gamme que nous utilisons de 50 à 175 A. Les points expérimentaux que nous présentons maintenant figure 1.7, ont été obtenus non pas à la surface libre du mercure mais à une interface mercure-eau. Cette configuration expérimentale a été retenue afin de pouvoir appliquer les résultats obtenus à l'interprétation des mesures de transferts de masse interfaciaux que nous avons réalisé et que nous présenterons au cours du chapitre III de ce mémoire. Or, pour un mode donné, le passage d'une surface libre à une interface liquide-liquide modifie la valeur de sa fréquence propre. Afin d'éviter toute redondance nous renvoyons le lecteur au chapitre III paragraphe II qui précise les modifications engendrées par un tel changement de configuration. Dans le cas annulaire les résultats des calculs de fréquence propres sont toujours légèrement inférieurs aux valeurs mesurées expérimentalement. Nous pensons qu'il s'agit de l'effet de la courbure de l'anneau qui n'est pas pris en compte dans nos calculs. Ainsi, le tableau suivant présente les fréquences propres de l'interface calculées pour une hauteur de 23 mm de mercure et non de 20 mm comme dans le cas réel. Cet artifice permet de caler la valeur de la fréquence propre du mode (6,1) sur celle trouvée expérimentalement par le diagramme de stabilité de la figure 1.7. Le tableau des fréquences propres en configuration annulaire reste néanmoins efficace dans la détermination des fréquences propres des autres modes de surface comme nous le vérifierons expérimentalement.

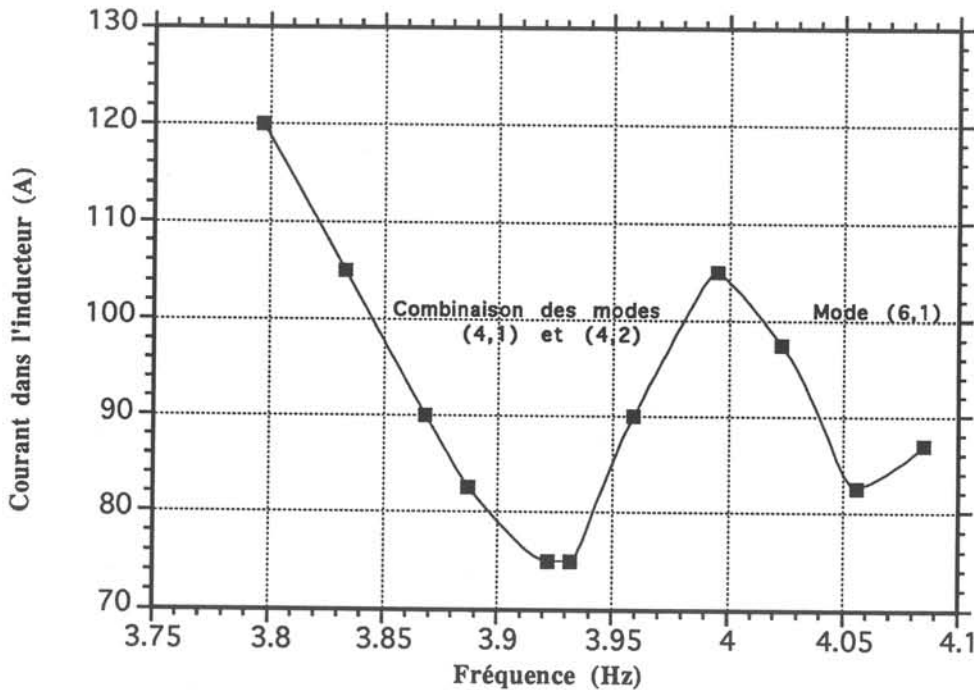
**Tableau 1.1** : Fréquences propres de l'interface mercure-eau. Epaisseur de la couche de mercure :  $h_{Hg} = 23$  mm, épaisseur de la couche d'eau superposée :  $h_{eau} = 80$  mm. Les fréquences propres sont plus basses que celles calculées dans le cas d'une surface libre. Ainsi, la valeur de  $f_{5,1}$  passe de 3,98 Hz pour une surface libre (valeur reportée dans le diagramme de stabilité de la figure 1.6) à 3,63 Hz pour le cas de l'interface.

m/n =	1	2	3	4
0	---	4.03	5.81	7.12
1	0.95	4.08	5.84	7.15
2	1.82	4.20	5.90	7.19
3	2.54	4.38	5.97	7.25
4	3.14	4.61	6.07	7.31
5	3.63	4.86	6.19	7.39
6	4.05	5.13	6.32	7.49
7	4.42	5.40	6.47	7.59
8	4.74	5.68	6.63	7.70

Pour obtenir chacun des points constituant le diagramme de la figure 1.7, nous avons réalisé un suivi temporel de la déformation de l'interface à l'aide de la sonde résistive. Le diagramme expérimental de stabilité obtenu présente deux branches de comportement différent :

- une large langue comprise entre 3,8 et 4,0 Hz correspondant à la transition par combinaison des modes (4,1) et (4,2);
- une langue comprise entre 4,0 et 4,06 Hz correspondant à la transition sous-harmonique du mode (6,1).

L'analyse des spectres de Fourier associés à ces points de mesure permet de s'assurer du type de transition observé. Ainsi tous les points obtenus entre 3,8 Hz et 3,96 Hz compris, présentent un spectre fréquentiel similaire à celui présenté sur la figure 1.8. Pour les quatre points restant, les spectres sont similaires à celui présenté sur la figure 1.9.



**Figure 1.7 :** Diagramme de stabilité expérimental en configuration annulaire. Epaisseur de la couche de mercure :  $h_{Hg} = 20$  mm, épaisseur de la couche d'eau superposée :  $h_{eau} = 80$  mm. L'obtention de chaque point de ce diagramme se fait à fréquence constante en incrémentant toutes les minutes la valeur de l'intensité du courant traversant l'inducteur.



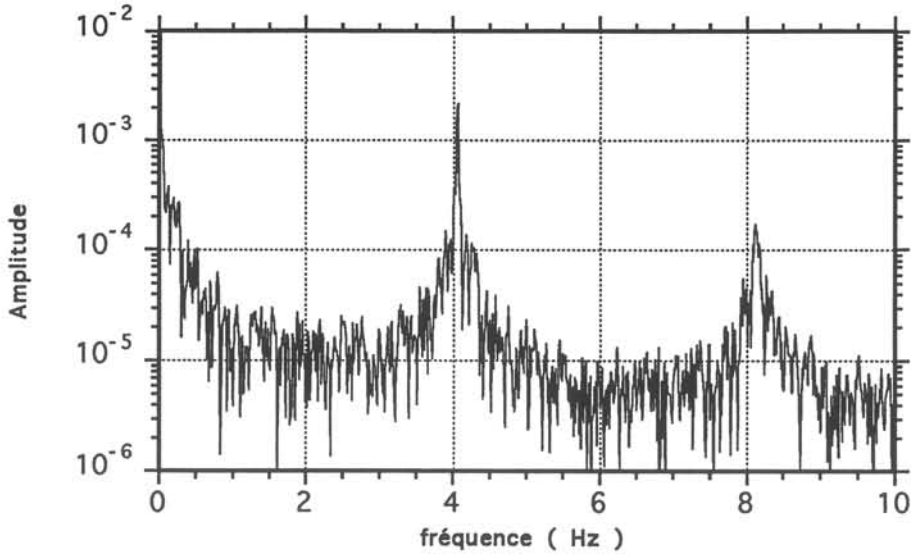


Figure 1.8 : Spectre fréquentiel de la déformation interfaciale obtenue pour  $f_B = 4,056$  Hz et  $I = 83$  A. La sonde résistive est placée en  $r = (r_{int} + r_{ext})/2$ . 4096 données pour  $f_{acq} = 50$  Hz.

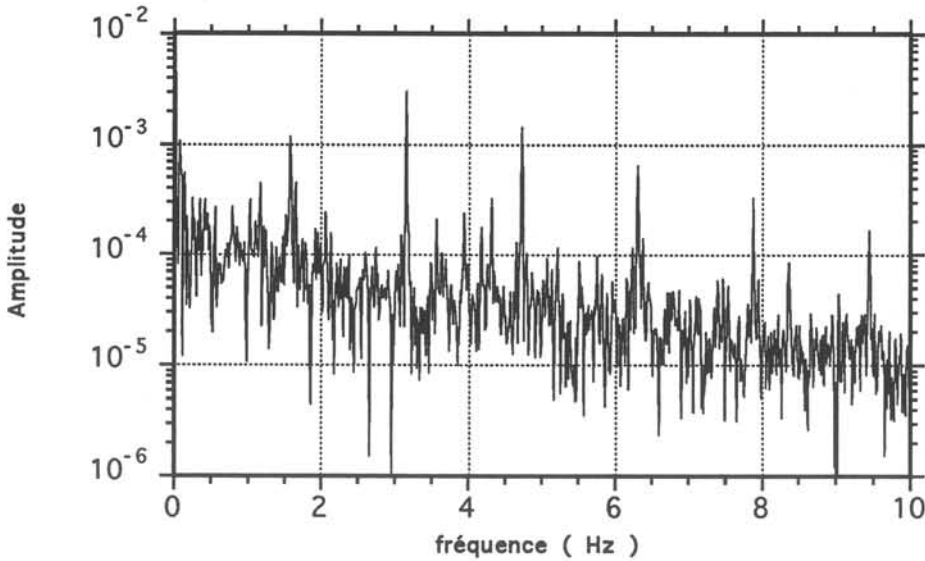


Figure 1.9 : Spectre fréquentiel de la déformation interfaciale obtenue pour  $f_B = 3,932$  Hz et  $I = 75$  A. La sonde résistive est placée en  $r = (r_{int} + r_{ext})/2$ . 4096 données pour  $f_{acq} = 50$  Hz.

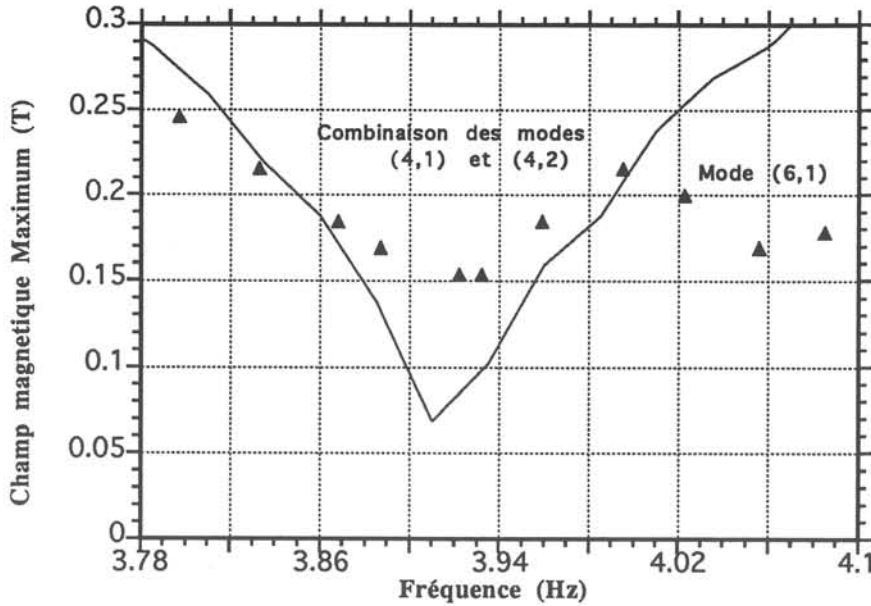
Le spectre fréquentiel de la figure 1.8 est caractéristique de la transition de type sous-harmonique du mode (6,1). Ainsi, le pic dominant traduit une oscillation de la surface libre à la fréquence du champ magnétique, soit la moitié de celle de la partie pulsante des forces de

Laplace. Le spectre de la figure 1.9 est, quant à lui, caractérisé par la présence de deux pics importants. Ces deux pics traduisent une oscillation de la surface libre à 3,13 et 4,71 Hz. La demi-somme de ces fréquences est précisément égale à la fréquence du champ magnétique. Nous identifions donc la présence de ces deux pics à une transition avec combinaison de modes, en l'occurrence les modes (4,1) et (4,2) dont les fréquences données par le tableau 1.1 sont proches de celles de ces deux pics.

Cette détermination expérimentale du diagramme de stabilité montre que dans notre géométrie annulaire les langues de stabilité correspondant à des transitions avec combinaison peuvent être très proches de celles sous-harmoniques. On pourra se reporter utilement aux photographies 1b et 1c de l'article situé en Annexe 2 afin d'en avoir une autre confirmation expérimentale. Ainsi, pour une fréquence du champ magnétique de 3,90 Hz on observe en surface libre, une déformation de surface possédant 5 maxima suivant la direction azimutale, alors que pour une fréquence d'excitation inférieure de 0,04 Hz, c'est un mode possédant seulement trois maxima suivant cette même direction qui est observé.

#### **IV.3 Comparaison des diagrammes de stabilité théorique et expérimental**

L'analyse linéaire de la déformation d'une interface soumise à une excitation électromagnétique basse fréquence n'a pas encore été menée à bien. Cependant, le rapport de densité à l'interface restant très élevé dans le cas mercure-eau, nous pensons que la présence de la couche de recouvrement ne doit pas modifier fondamentalement la forme des langues d'instabilité. Le seul changement appréciable serait donc l'abaissement des fréquences propres. La figure 1.10 présente ainsi la superposition des langues de stabilité théoriques (calculées pour une surface libre) et expérimentales (mesurées à l'interface mercure-eau) de la combinaison des modes (4,1) et (4,2). La comparaison porte donc non pas sur la valeur absolue des fréquences qui ont été ajustées sur ce graphe, mais sur la largeur des langues ainsi que la valeur du seuil de transition.

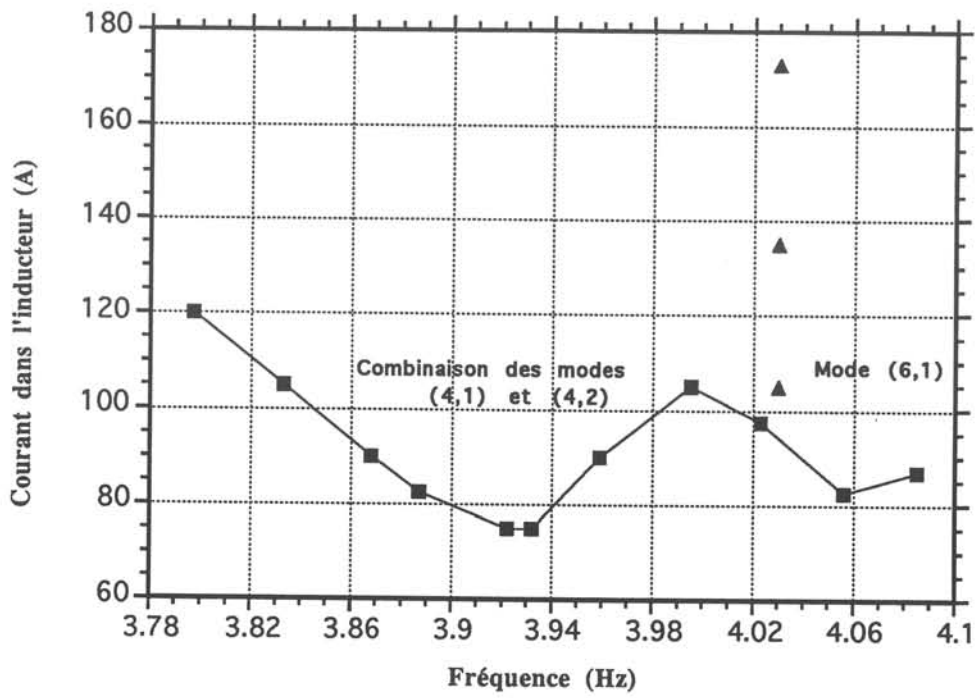


**Figure 1.10 :** Comparaison d'une langue de stabilité théorique (en trait plein) avec les points expérimentaux obtenus pour la combinaison des modes (4,1) et (4,2). Les largeurs des langues sont proches, tandis que l'on note un relèvement du seuil lorsque l'on passe de la courbe théorique aux points expérimentaux.

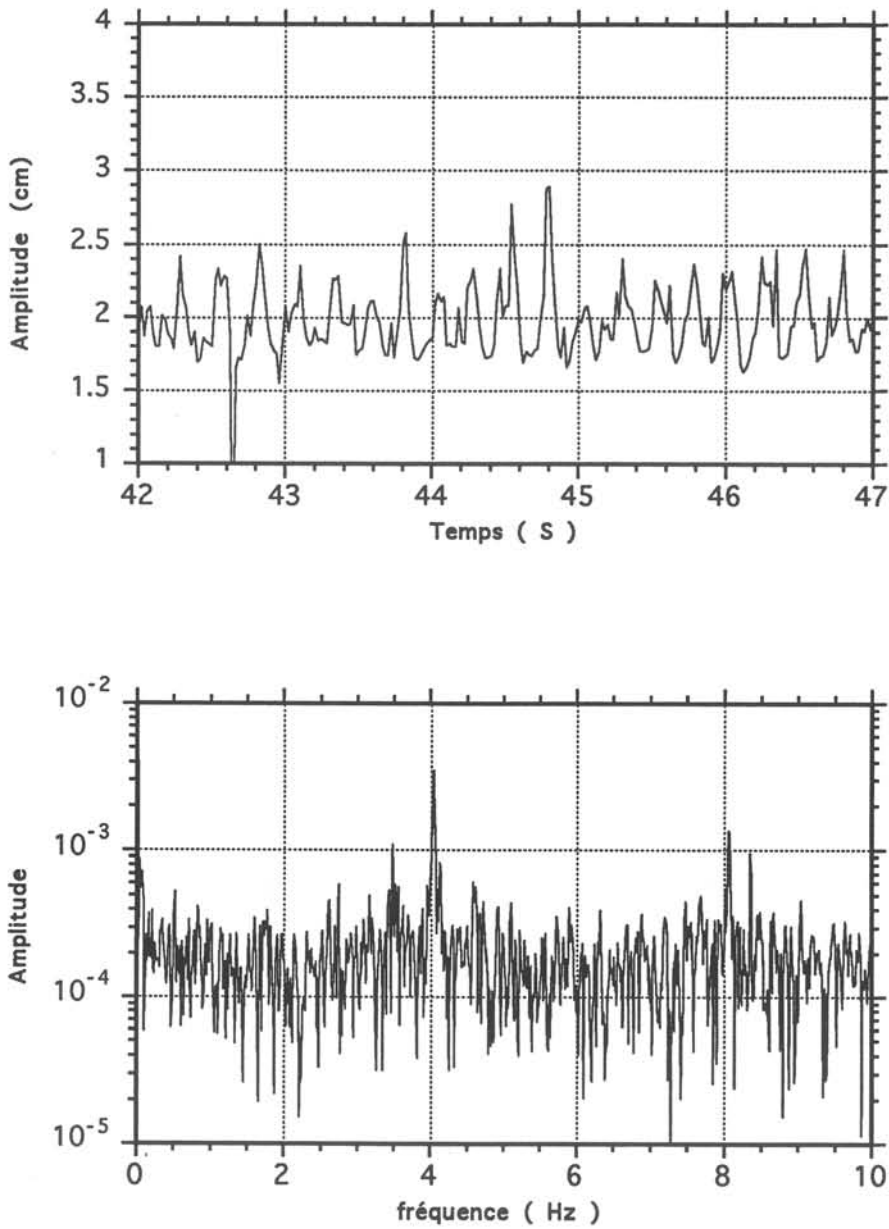
La figure 1.10 justifie la supposition que la présence de la couche de recouvrement modifie peu la largeur des langues d'instabilités. Le seuil d'apparition plus élevé observé expérimentalement peut être attribué aux effets de dissipation visqueuse non pris en compte dans l'analyse linéaire de la stabilité de la surface libre.

#### IV.4 Intersection des langues de stabilité

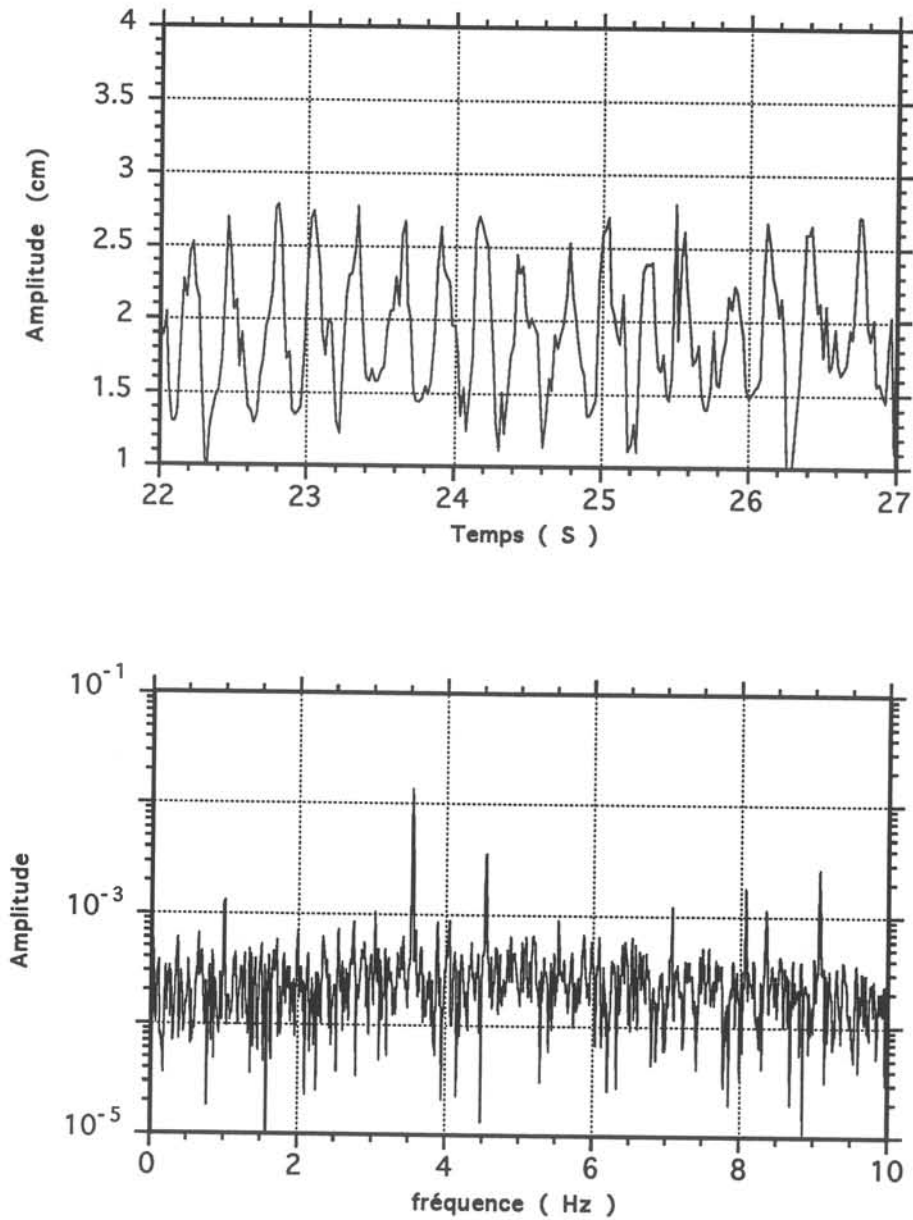
Nous présentons dans ce paragraphe quelques comportements typiques de l'interface loin du seuil de stabilité. Nous avons choisi pour ce faire une fréquence du champ magnétique proche de l'intersection des deux langues d'instabilité présentées figure 1.7. Une fois la fréquence choisie on fait varier l'intensité du courant exciteur. Nous détaillons les résultats de trois expériences. Leur localisation dans le diagramme de stabilité est donnée par la figure 1.11. Les déformations interfaciales ainsi que les spectres de Fourier correspondant sont présentés figures 1.12.à 1.14.



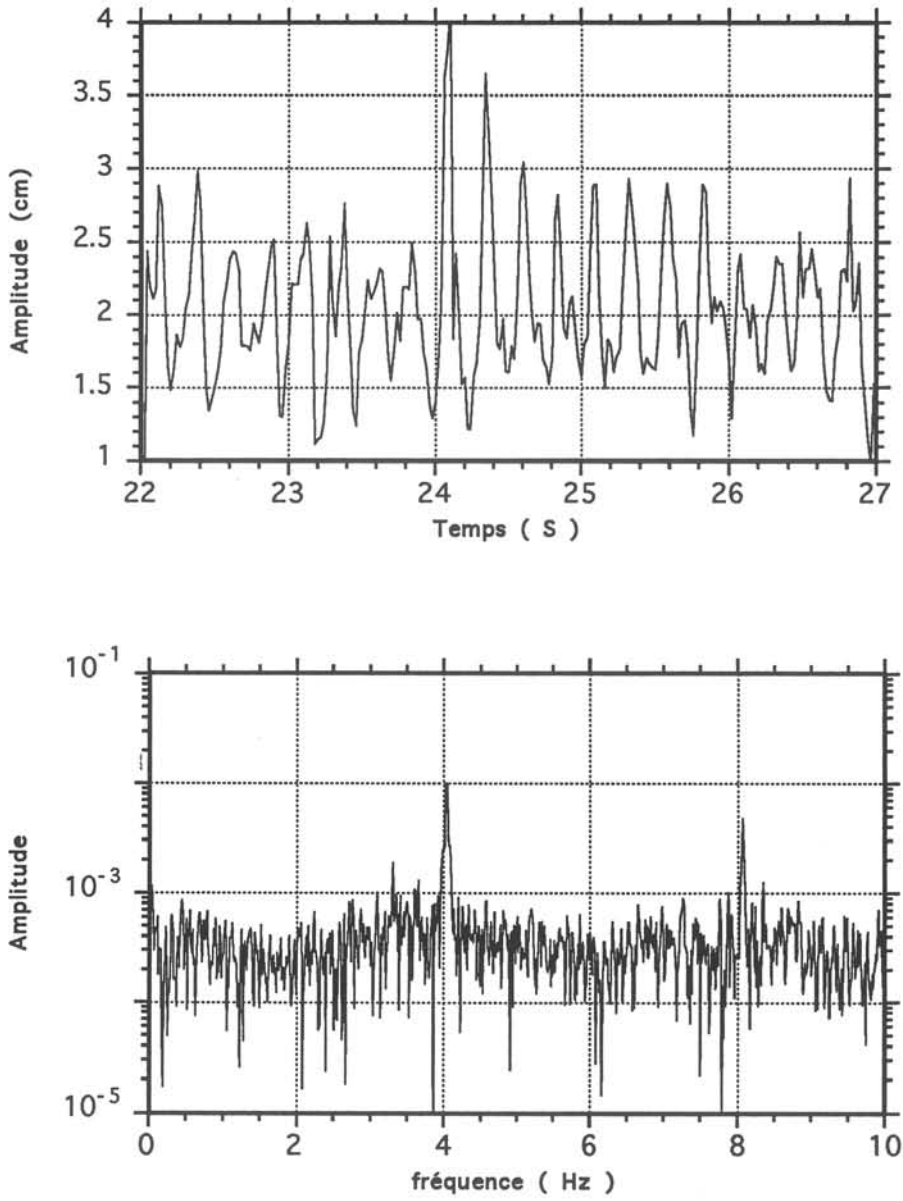
**Figure 1.11** : Localisation dans le diagramme de stabilité expérimental des trois points choisis pour l'étude du comportement de l'interface loin du seuil d'instabilité. La fréquence du champ magnétique excitateur est pour les trois points :  $f_B = 4,03$  Hz. Les valeurs d'intensité du courant excitateur sont :  $I_1 = 105$  A,  $I_2 = 135$  A et  $I_2 = 173$  A.



**Figure 1.12:** Déformation de l'interface et spectre de Fourier obtenus pour  $f_B = 4,03$  Hz et  $I = 105$  A. On retrouve le spectre typique des transitions de type sous-harmonique.  $f_{acq.} = 50$  Hz, 4096 données.



**Figure 1.13** : Déformation de l'interface et spectre de Fourier obtenus pour  $f_B = 4,03$  Hz et  $I = 135$  A. Le spectre traduit pour l'essentiel l'apparition d'une transition avec combinaison de modes.  $f_{acq.} = 50$  Hz, 4096 données.



**Figure 1.14** : Déformation de l'interface et spectre de Fourier obtenus pour  $f_B = 4,03$  Hz et  $I = 173$  A. On note la réapparition surprenante d'un régime sous-harmonique semblable à celui de la figure 1.12, avec cependant une largeur de pic plus importante ainsi qu'une élévation de la partie continue du spectre.  $f_{acq.} = 50$  Hz, 4096 données.

#### IV.4.1 Analyse des spectres

Figure 1.12 : Le spectre traduit la présence d'une transition sous-harmonique. Le mode (6,1) domine encore à l'interface.

Figure 1.13 : Le spectre s'est nettement compliqué. Cependant nous avons testé la reproductibilité de ces spectres en ce qui concerne les valeurs des fréquences associées aux pics dominants. Les deux pics les plus importants aux fréquences 3,54 et 4,53 Hz, encadrent la fréquence du champ magnétique tout en étant incommensurables à celle-ci. On retrouve les caractéristiques d'une transition avec combinaison de modes, ici les modes (5,1) et (5,2).

L'allure de nos spectres étant reproductible, nous nous permettons d'étendre l'analyse à l'ensemble des pics dont l'amplitude est supérieure à  $10^{-3}$ .

f = 3,54 Hz et 4,54 Hz	Transition par combinaison des modes (5,1) et (5,2).
f = 0,99 Hz et 7,07 Hz	Transition par combinaison des modes (1,1) et (1,4)
f = 8,06 Hz et 8,34 Hz	Fréquence des forces de Laplace et fréquence du mode concentrique le plus proche.
f = 9,06 Hz	Harmonique du mode (5,2). Mode de surface correspondant non déterminé

Notons que l'aspect de l'interface est (visuellement) très chaotique pour ces conditions d'excitation. Cependant, la présence du mode (1,1) se traduit très clairement par une oscillation lente de l'amplitude des déformations de surface correspondant à la présence des autres modes ayant des nombres d'onde azimutaux plus élevés et donc des longueurs d'onde plus courtes.

Figure 1.14 : Cette expérience est parfaitement reproductible quelle qu'en soit la surprise légitime du lecteur. Nous retrouvons donc un comportement sous-harmonique de l'interface aux très fortes intensités d'excitation. Visuellement, l'interface est alors hérissée de pics oscillant harmoniquement à la fréquence du champ et donnant lieu à des éjections de mercure dans la phase aqueuse. Pour une intensité légèrement inférieure :  $I = 165$  A, nous nous trouvons juste au seuil de transition; les spectres que nous avons obtenus pour cette valeur ont soit l'allure d'une transition par combinaison de modes (spectre du type de celui de la figure 1.12) soit un comportement de type sous-harmonique (figure 1.13).



#### IV.4.2 Discussion

Deux faits marquants se dégagent donc de l'analyse des spectres de Fourier des expériences précédentes :

1- L'augmentation du désordre lorsque l'on accroît l'intensité du courant excitateur de 105 A à 135 A résulte essentiellement de l'apparition d'une transition avec combinaison de modes. On peut ainsi conclure que les langues d'instabilité associées à des combinaisons de modes recouvrent les langues de type sous-harmonique dans notre configuration expérimentale. D'autres expériences, non présentées dans ce mémoire, confirment ce résultat pour une autre valeur de la fréquence du champ magnétique.

2- La réapparition d'un comportement sous-harmonique de l'interface à partir de la valeur  $I = 165$  A du courant excitateur est un fait autrement surprenant. Jusqu'alors [1] le régime d'éjection de gouttes avait été associé avec un régime de type IV supposé fortement chaotique. Les expériences que nous avons menées permettent, à l'opposé, de conclure à une simplification du comportement dynamique de l'interface aux hautes valeurs du courant d'excitation. L'obtention des spectres fréquentiels pour ces intensités élevées a été rendue possible grâce aux deux points suivants : d'une part, par la mise au point de la méthode résistive de suivi d'interface; d'autre part, par notre choix de mesurer des déformations d'interface de préférence à celles d'une surface libre. En effet la formation de gouttes est retardée par ce moyen, ce qui permet de conserver à l'interface mercure-eau une topologie simplement connexe pour de hautes intensités d'excitation.

Les changements de comportement de l'interface à intensité croissante du courant excitateur présentés par les figures 1.12 à 1.14, s'accompagnent d'une augmentation de la hauteur maximale de déformation de l'interface. Ainsi, malgré la simplification du spectre de Fourier observé entre le cas  $I = 135$  A et  $I = 173$  A, la dissipation de l'énergie est assurée par des déformations très violentes de l'interface. On note par exemple, pour le suivi de la déformation interfaciale de la figure 1.14, une hauteur de déformation maximale égale à 4 cm au temps  $t = 24,5$  s. Visuellement, ces déformations violentes de l'interface se traduisent par l'observation d'éjections intermittentes de mercure dans la phase aqueuse.

## IV.5 Conclusions

L'utilisation de la cuve annulaire a permis d'isoler nettement les langues d'instabilité de type sous-harmonique de celles, originales, avec combinaison de modes. A ce stade de l'étude, un nouveau retour vers la théorie s'impose. Il permettrait de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec le diagramme de stabilité correspondant de façon moins qualitative. En effet, nous disposons actuellement uniquement du diagramme de stabilité pour une surface libre et ne tenant pas compte de la courbure finie de la cuve annulaire (approximation bidimensionnelle dérivée du modèle cylindrique). Il nous faudra donc tenir compte dans cette nouvelle étude de stabilité de la présence de la couche de recouvrement. Ce nouveau diagramme pourra permettre notamment de savoir si le retour à un comportement de type sous-harmonique pour des intensités de courant élevées est prédit par le diagramme de stabilité ou si l'explication de ce phénomène réside dans un comportement non-linéaire de l'interface du à l'utilisation d'un champ magnétique alternatif à intensité élevée.

## V PERSPECTIVES

L'étude des déformations de surface libre ou d'interface à l'aide de la sonde résistive au carbone s'est avérée féconde : elle a permis de mettre en évidence très clairement les différents types de transition prédits par l'analyse linéaire de la stabilité d'une surface soumise à un champ magnétique basse fréquence. Malgré ces bons résultats, la faiblesse majeure de ces mesures réside dans leur caractère local. Pour parer à cet inconvénient, un dispositif à double sonde a été utilisé dans le cas de la cuve cylindrique (voir Annexe 1). Une caractérisation plus globale de la déformation pourrait être obtenue en multipliant le nombre de sondes résistives utilisées. Cette solution n'a pas été retenue car elle nécessiterait une électronique de mesure complexe s'accordant mal avec une utilisation sous champ magnétique alternatif. Nous avons opté pour une solution tout à fait différente. Ainsi l'observable ne sera plus la déformation locale de l'interface mais le transfert de masse résultant de cette déformation. Le chapitre II détaille le principe de la méthode électrochimique mise en oeuvre pour la mesure des transferts de masse et teste son efficacité. Les résultats obtenus par l'application de cette méthode à l'étude de l'instabilité paramétrique basse fréquence seront présentés au chapitre III.



## CHAPITRE II : MESURE DE TRANSFERTS DE MASSE INTERFACIAUX SUR MAQUETTE MERCURE

### I INTRODUCTION

L'accélération des transferts chimiques à une interface liquide-liquide peut être obtenue en jouant sur les trois facteurs suivants :

- 1- l'augmentation de la surface d'échange.
- 2- le renouvellement de la surface par un mouvement à grande échelle dans le liquide.
- 3- l'agitation locale de l'interface.

Dans le cas de l'excitation paramétrique électromagnétique basse fréquence, l'augmentation de la surface d'échange résulte de la mise en résonance de modes de surface excités par l'intermédiaire des forces de Laplace induites dans la cuve. Il est donc nécessaire de connaître avec précision la valeur de ces fréquences propres en fonction des différents paramètres physiques caractérisant le fluide utilisé. Le chapitre III abordera ce problème en précisant notamment l'influence de la présence d'une couche de recouvrement sur la valeur des fréquences propres.

L'estimation du renouvellement de la surface par un mouvement à grande échelle dans le liquide est liée à la connaissance des vitesses caractéristiques dans le bain de mercure soumis à l'excitation électromagnétique. Dans la limite des très basses fréquences qui nous concernent, nous verrons au cours du chapitre III que la vitesse caractéristique pertinente pour les transferts est celle du déplacement de la surface du métal liquide.

Nous désignons par l'expression : "agitation locale de l'interface", la résultante hydrodynamique des phénomènes physico-chimiques liés au transfert d'espèces à une interface liquide-liquide. Un des exemples les plus célèbres est celui de l'effet Marangoni solutal. Ainsi, des gradients de tension superficielle ayant pour origine des inhomogénéités de concentration du soluté peuvent donner lieu près de la surface à une hydrodynamique spécifique. L'étude de l'effet Marangoni constitue, par la complexité des phénomènes physiques mis en jeu, un domaine de recherche à part entière. Dans notre étude nous veillerons à choisir des conditions expérimentales qui nous permettent de négliger ces effets.

“ Quelle est la traduction en termes de transfert chimique de l’hydrodynamique du bain de mercure résultant d’une excitation électromagnétique basse fréquence ? “

C’est à cette question que nous devons apporter des éléments de réponse. Cependant, l’hydrodynamique du bain de métal soumis à une excitation électromagnétique basse fréquence est très complexe, notamment à cause de la compétition possible entre plusieurs modes de surface. Il est donc nécessaire, au préalable, de tester notre méthode de mesure sur des régimes hydrodynamiques plus classiques pour pouvoir ensuite l’utiliser à des fins prédictives.

Dans cette optique le présent chapitre est constitué des trois parties suivantes :

- la partie II présente la méthode de mesure des transferts chimiques que nous avons mise au point, ainsi que les éléments de réflexion qui nous ont amenés à faire ce choix;

- la partie III teste la validité de notre méthode de mesure des transferts de masse interfaciaux dans le cas où l’hydrodynamique du bain de mercure est supposée purement diffusive;

- la partie IV applique la méthode à des régimes hydrodynamiques obtenus par brassage pneumatique du bain de mercure permettant de confronter nos résultats à ceux de l’abondante littérature disponible sur ce sujet.

## II METHODE ELECTROCHIMIQUE DE MESURE DES TRANSFERTS

### II.1 Choix de la méthode expérimentale

Afin de mesurer les transferts de masse à une interface mercure-phase aqueuse la méthode la plus simple, de prime abord, consiste à mettre en oeuvre une réaction d’oxydo-réduction à l’interface. Ainsi, un métal est amalgamé dans le mercure puis extrait de celui-ci par la phase aqueuse oxydante placée en recouvrement. L’Indium est le métal couramment retenu dans la littérature, notamment pour sa forte solubilité dans le mercure qui permet de mener l’étude des transferts chimiques sur une large gamme de concentration initiale de l’amalgame. Porter & al [10] menèrent des expériences d’oxydo-réduction sur maquette mercure-phase aqueuse. Ils s’appliquèrent notamment à étudier l’influence du bullage sur le coefficient de transfert de l’Indium à l’interface. Au cours de la réaction ils prélevaient des échantillons de la phase aqueuse afin de déterminer l’évolution de la concentration en ion  $\text{In}^{3+}$ . Cette technique

expérimentale classique pose les problèmes suivants que l'on retrouve dans tout essai de quantification de transferts chimiques par une réaction d'oxydo-réduction :

- la détermination du temps zéro de la réaction;
- l'élimination des réactions secondaires;
- la détermination de la surface d'échange c'est-à-dire l'aire de l'interface réactive.

Le lecteur trouvera en annexe 3 une description plus détaillée de cette méthode et de ses inconvénients ainsi qu'un résumé des résultats préliminaires de transfert que nous avons obtenus en mettant en oeuvre une réaction d'oxydo-réduction à l'interface mercure-phase aqueuse de notre cuve. Ces premiers essais, aux résultats somme toute assez médiocres, nous ont permis de conclure que la simple mise en oeuvre d'une réaction d'oxydo-réduction sur notre maquette mercure ne nous permettrait pas de répondre de façon nette à la question mise en exergue quelques lignes plus haut.

Nous avons alors développé une méthode électrochimique de contrôle des transferts, permettant la reproductibilité des conditions initiales ainsi qu'une mesure continue des transferts de masse. La description de cette méthode fait l'objet du paragraphe suivant.

## II.2 La méthode électrochimique

### II.2.1 Principe

Le principe est simple : au lieu de confier l'oxydation du métal dissous dans le mercure à une espèce chimique oxydante, on force la sortie de celui-ci en imposant une différence de potentiel entre la phase recouvrante et le bain de mercure. La figure 2.1 présente le schéma de notre dispositif expérimental. Une fois l'amalgame formé par dissolution du métal choisi dans le bain de mercure, on mesure la tension entre l'électrode de référence et l'électrode de travail constituée par l'amalgame. Lors de la mesure de cette tension (notée usuellement  $E_{i=0}$ ) aucun courant électrique ne traverse l'interface amalgame-phase aqueuse. La valeur de cette tension dépend à la fois de la concentration de la forme oxydée du métal ( $M^{n+}$ ) dans la phase aqueuse et de celle du métal ( $M$ ) dans le mercure. Elle peut être reliée en première approximation au potentiel standard d'électrode du couple  $M/M^{n+}$  par la loi de Nernst.

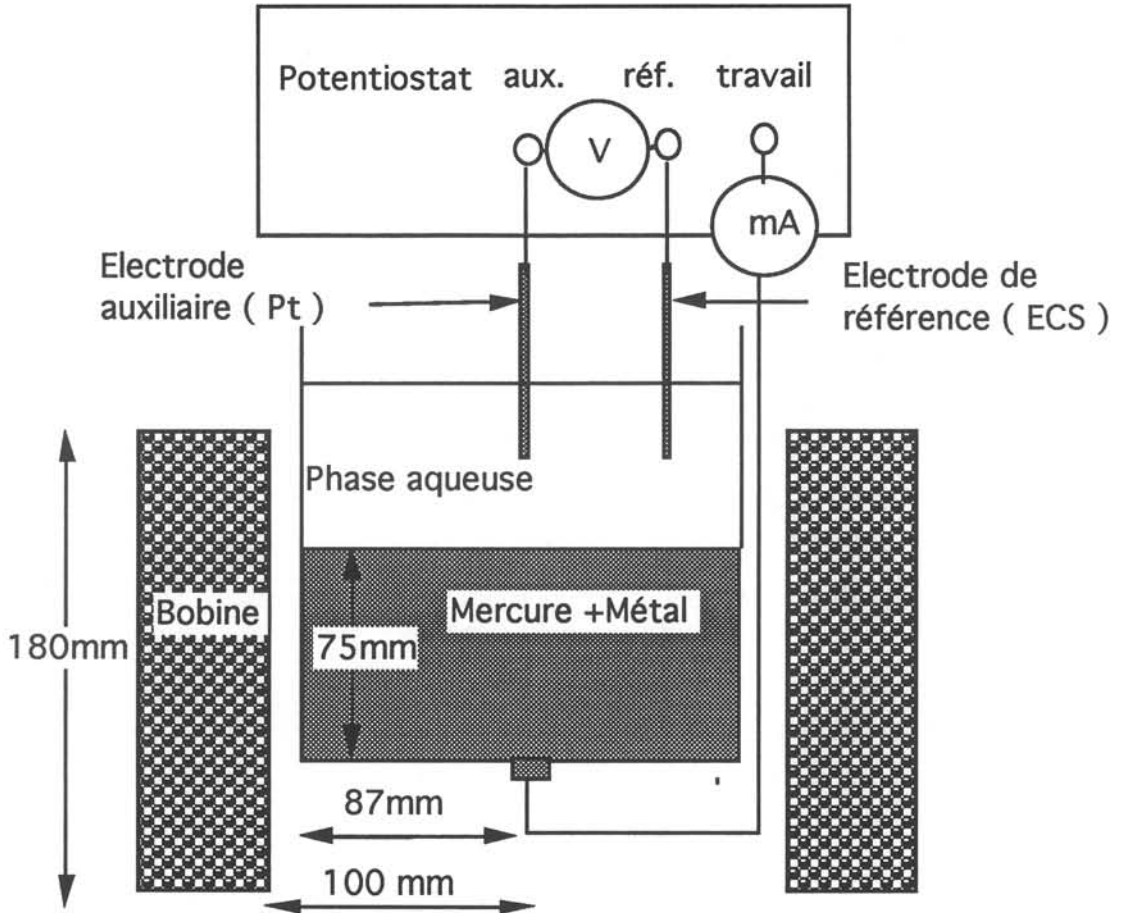


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental

Une fois cette mesure réalisée, on fixe à l'aide du potentiostat une tension supérieure à  $E_{i=0}$  entre l'électrode de référence au calomel saturé et l'amalgame. Ce déséquilibre entraîne le métal présent à l'interface (M) à perdre des électrons et à passer dans la phase aqueuse sous sa forme oxydée ( $M^{n+}$ ). Le courant traversant le circuit amalgame-phase aqueuse-électrode auxiliaire est alors relié par coulométrie au passage du métal à l'interface. L'intensité du courant mesuré dépend a priori des concentrations dans les deux phases. Afin de relier l'hydrodynamique du bain de mercure aux transferts de masse observés il est indispensable de se placer dans des conditions de contrôle par le métal de la réaction. Ainsi la phase aqueuse recouvrante doit influencer le moins possible la cinétique de transfert du métal à l'interface.

Nous détaillons dans chacun des paragraphes suivants les choix expérimentaux pratiqués afin d'atteindre ce but.

## II.2.2 Choix du métal amalgamé

En 1954, Heyrovsky reçut le prix Nobel de physique pour ses travaux portant sur une technique électrochimique d'analyse qu'il avait découverte une trentaine d'années auparavant : la polarographie. Grâce notamment aux progrès de l'électronique, cette méthode permet aujourd'hui de détecter des espèces chimiques en solution à des concentrations de l'ordre de  $10^{-9}$  mol.l<sup>-1</sup> [17]. Une des conséquences de cette invention est l'existence d'une abondante littérature sur les propriétés physico-chimiques des amalgames au mercure. Nous avons puisé à cette source car le métal amalgamé doit répondre à des critères très stricts afin que nos mesures de transfert puissent être exploitées fructueusement.

La sélection de l'élément métallique portera sur les critères suivants :

- la valeur de son potentiel de demi vague;
- son influence sur la valeur de la tension superficielle du mercure;
- sa solubilité dans le mercure;
- la rapidité du transfert d'électrons durant l'oxydation.

Expliquons la pertinence de chacun de ces critères.

### II.2.2.1 Plage de potentiel

Notre but est d'observer l'oxydation d'une espèce métallique amalgamée dans le mercure. A cette fin, le potentiel de demi-vague du métal choisi doit être compris entre les deux limites suivantes :

- du côté anodique celui-ci doit être inférieur au potentiel d'oxydation du mercure en ions  $Hg^{++}$  ou  $Hg^+$ . Soit : 0,3 V ou 0,8 V/ENH (par rapport à l'électrode normale à hydrogène);
- la limite cathodique peut être liée soit à la réduction des ions  $H^+$  vers -1,7 V/ENH. en milieu acide, soit à la réduction des cations de l'électrolyte support vers -2 V pour les alcalins.

### II.2.2.2 Effet sur la tension superficielle du mercure

L'augmentation des transferts chimiques à une interface peut se faire par le biais d'une turbulence interfaciale créée par des gradients de tension superficielle à l'interface réactive (effet Marangoni solutal). Nous éviterons donc que la présence du métal amalgamé ne modifie la tension superficielle du mercure. De façon générale, les métaux des groupes 1a et 2a ont tendance à réduire la tension superficielle du mercure (Sodium et Calcium par exemple) alors



que ceux des groupes 2b, 3 et supérieur n'ont pas d'influence sur celle-ci (Cadmium et Indium) [11].

### II.2.2.3 Solubilité dans le mercure

Nous verrons au cours de ce chapitre (§IV.3) que le courant électrique mesuré est en fait la somme de deux contributions. Une contribution faradique liée au transfert réel de métal à l'interface et une composante capacitive liée à la déformation de l'interface amalgame-phase aqueuse. La première est dépendante de la concentration du métal dans l'amalgame, la deuxième ne l'est pas. Afin de pouvoir négliger la composante capacitive du courant nous veillerons à travailler à des concentrations de métal suffisamment élevées. Le métal retenu doit donc posséder une solubilité assez forte pour remplir ces conditions. Les expériences indiquent que la solubilité doit être supérieure à  $10^{-2}$  mol%.

### II.2.2.4 Vitesse du transfert de charge

Chaque atome de métal arrivant à la surface doit être immédiatement oxydé. Si tel est le cas, on peut alors considérer la concentration de métal à la surface du mercure comme nulle. La cinétique de la réaction est alors uniquement contrôlée par le renouvellement du métal amalgamé à l'interface, c'est-à-dire par l'hydrodynamique du bain de mercure. Afin d'atteindre cette condition de contrôle par le métal de la réaction, il faut éviter que le transfert de charge à la surface du mercure ne constitue l'étape limitante. En fait, l'expression "transfert de charge" recouvre trois événements distincts qui se produisent successivement dans une épaisseur de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$  autour de l'interface :

- l'extraction du métal de l'amalgame;
- le transfert des électrons;
- l'hydratation de l'ion métal dans la phase aqueuse.

D'après Tamamushi (1980), la phase limitante serait la phase d'extraction du métal de l'amalgame. Son raisonnement s'appuie sur la bonne corrélation observée entre le niveau de solubilité des métaux dans le mercure et la constante standard de vitesse qui donne une image de la rapidité de la réaction à l'électrode [12].

### II.2.2.5 Conclusion

Aux quatre critères précédemment évoqués, nous en ajoutons un cinquième qui est la valeur du coefficient d'activité du métal en solution dans le mercure. Ainsi, les métaux dont le

coefficient d'activité est supérieur à l'unité sont connus pour leur difficulté à former des amalgames homogènes. C'est le cas des éléments Zn et Sn dont les coefficients d'activité prennent respectivement les valeurs 3,8 et 32.

Bien que le Cadmium possède une vitesse de réaction très élevée, notre choix s'est porté sur l'Indium pour la raison suivante. Une des difficultés expérimentales majeures de notre méthode est la prévention de la réaction du métal dissous avec la phase aqueuse recouvrante. En effet les métaux amalgamés sont présents dans le mercure sous leur forme atomique et donc extrêmement réactifs lorsqu'ils parviennent à la surface. Ainsi, le métal peut réagir avec l'oxygène dissous dans la phase aqueuse recouvrante. La présence de ces oxydes métalliques peut alors catalyser l'oxydation du mercure lui-même. Nous avons donc choisi l'Indium à la réaction moins rapide mais donc moins réactif vis-à-vis des traces d'oxygène contenues dans la phase aqueuse.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs numériques des propriétés physico-chimiques qui nous ont servi de guide dans le choix du métal à amalgamer.

**Tableau 2.1** : Liste des métaux usuels et propriétés des amalgames correspondants dont le potentiel  $E^0_M [Hg]$  est compris entre -1,5 V et 0,25 V (d'après Guminski [13])

Elément	$E^0_M [Hg]$	Influence sur la tension superficielle du mercure	Solubilité en mole %	Coefficient d'activité
Cr	- 0,924	?	$10^{-6}$	6
Mn	- 1,127	?	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Fe	- 0,6	?	$10^{-7}$	$10^6$
Co	- 0,4	non	$10^{-7}$	$10^4$
Ni	- 0,28	?	$2 \cdot 10^{-7}$	6
Zn	- 0,801	non	6,32	3,8
Cd	- 0,380	non	9,53	$4,9 \cdot 10^{-2}$
Ga	- 0,546	?	3,4	2
In	- 0,297	non	$3 \cdot 10^{-2}$	70
Sn	- 0,200	non	1,26	32
Pb	- 0,179	oui	1,63	23
Sb	- 0,06	?	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{11}$

### II.2.3 Choix de la phase aqueuse

Dans le cas de la mise en oeuvre d'une réaction d'oxydo-réduction à l'interface, la condition de contrôle par le métal est obtenue en principe de la façon suivante. L'espèce oxydante est placée en excès dans la phase aqueuse [10]. Ainsi la concentration en métal à la surface atteint la valeur nulle et le gradient dans l'amalgame est alors fixé. La réaction est donc uniquement contrôlée par le flux d'atomes de métal arrivant à la surface, c'est-à-dire le transfert de masse dans la phase métallique.

Nous expliquons maintenant les dispositions expérimentales prises pour obtenir l'indépendance de la cinétique de transfert vis à vis de la phase aqueuse recouvrante dans le cas de notre méthode électrochimique. A cette fin, le rappel de l'énoncé de la loi de Nernst va nous permettre d'expliquer qualitativement l'influence de la tension imposée sur la cinétique des transferts de masse. Cette loi donne la valeur du potentiel électrique prise par une électrode placée dans des conditions d'équilibre thermodynamique :

$$E_{th} = E^{\circ}_{In[Hg]} - \frac{0.059}{3} \log \left( \frac{\alpha^{[In]}_{Hg} / [In]_{Hgsat}}{(In^{3+})} \right)$$

avec :	$E_{th}$ (V)	: tension d'équilibre thermodynamique.
	$E^{\circ}_{In[Hg]}$ (V)	: valeur de la tension dans les conditions standards.
	$\alpha$	: coefficient d'activité de l'Indium dans le mercure.
	$[In]_{Hg}$	: concentration en Indium dans l'amalgame.
	$[In]_{Hgsat}$	: concentration de saturation de l'Indium dans le mercure.
	$(In^{3+})$	: concentration en ions $In^{3+}$ dans la phase aqueuse.

Dans notre cas, on mesure la différence de potentiel entre l'électrode constituée de l'amalgame mercure-Indium et une électrode de référence au calomel saturé. Cette valeur  $E_{i=0}$  est très voisine de  $E_{th}$ .

Imposons à l'aide du potentiostat un potentiel  $E$  supérieur à  $E_{i=0}$  à l'électrode au mercure. Le système évolue alors vers un nouvel état d'équilibre en réajustant les concentrations respectives d'Indium métal dans le mercure et d' $In^{3+}$  dans la phase aqueuse. La surtension ( $\eta = E - E_{th}$ ), en portant le système hors de l'équilibre thermodynamique, a donc provoqué le passage d'un courant électrique, signature de l'oxydation de l'Indium métal en ion  $In^{3+}$ . La cinétique de la réaction sera influencée par l'évolution des gradients de concentration dans chacune des phases. Pour qu'une condition de contrôle par le métal soit atteinte nous voulons que seuls les changements de profil de concentration côté métal influencent la cinétique de la réaction. A cette fin, nous fixons la concentration en  $In^{3+}$  à un niveau faible par l'intermédiaire du pH de la solution aqueuse. En effet la solubilité des ions  $In^{3+}$  dans l'eau est limitée. Elle est

par exemple d'environ  $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$  pour un pH égal à 6. Ces résultats sont contenus dans le diagramme tension-pH du système Indium-eau [14].

De cette façon lors d'une expérience de transfert, une fois la concentration de saturation atteinte, les ions  $\text{In}^{3+}$  en excès précipiteront en  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Si ce précipité ne bloque pas la réaction en surface, la cinétique de la réaction sera rendue indépendante de la phase aqueuse.

Enfin, nous devons veiller à ce que la solution aqueuse utilisée soit suffisamment conductrice afin que la migration ionique ne soit pas la phase limitante. Nous avons utilisé pour les expériences présentées dans ce rapport, une solution de NaCl en concentration  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ . La résistivité de la solution aqueuse est alors d'environ  $30 \Omega.\text{cm}$ .

### II.3 Justification expérimentale de l'utilisation de la loi de Nernst

Comme nous venons de le voir la mesure de la tension d'abandon permet de tirer des conclusions sur les valeurs des concentrations de part et d'autre de l'interface à l'aide de la loi de Nernst. Cependant la tension mesurée entre le bain de mercure et l'électrode de référence au calomel saturé (ECS), donne la mesure d'une tension mixte dépendant non seulement des concentrations en Indium de part et d'autre de l'interface, mais aussi de la présence éventuelle d'autres espèces chimiques. Ainsi, l'oxygène dissous dans la phase aqueuse peut influencer la valeur de la tension. Afin de diminuer la présence parasite de l'oxygène on effectue, préalablement à toute mesure de tension, un bullage au gaz rare (Argon) dans la phase aqueuse pendant une durée de 20 minutes [11]. Nous allons vérifier, dans l'expérience que nous présentons maintenant, que ce bullage est réellement efficace en confrontant la valeur de la tension mesurée avant transfert sur notre cuve à mercure avec celle prédite par la loi de Nernst.

#### II.3.1 Expérience test

La concentration de l'Indium dans le mercure est fixée à :  $c_i = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Préalablement à la dissolution de l'Indium dans le mercure, on mesure une première tension d'abandon :

$$E_{i=0}(1) = 20 \text{ mV (ECS)}$$

Cette première tension proche de zéro volt correspond à la présence en faible quantité de calomel à l'interface mercure-phase aqueuse.

N.B. : Sauf indication contraire, toutes les valeurs de potentiel qui suivent sont données en prenant l'électrode au calomel saturé comme électrode de référence.

Après la dissolution de l'indium les tensions suivantes sont mesurées :

$$\begin{aligned} E_{i=0} (2) &= -627 \text{ mV} && \text{avec pH} = 7 \\ E_{i=0} (3) &= -560 \text{ mV} && \text{avec pH} = 2,8 \\ &&& \text{pour } T = 298 \text{ K.} \end{aligned}$$

Dans le deuxième cas l'acidification de la phase aqueuse est obtenue par l'adjonction de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La loi de Nerst donne pour estimation de la concentration d'ion  $\text{In}^{3+}$  dans la phase aqueuse :

$$(\text{In}^{3+}) = \frac{\alpha [\text{In}]_{\text{Hg}}}{[\text{In}]_{\text{Hgsat}}} 10 \left( \frac{E_{i=0} - E^{\circ}_{\text{In}[\text{Hg}]}}{c} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } \quad \alpha &= 3.10^{-2} \\ c &= 0,0193 && \text{pour } T = 293 \text{ K} \\ E^{\circ}_{\text{In}(\text{Hg})} &= -545 \text{ mV} && [12]. \end{aligned}$$

On obtient les deux valeurs numériques suivantes pour l'estimation de la concentration d'Indium dans la phase aqueuse :

$$\begin{aligned} (\text{In}^{3+})(2) &= 1. 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1} && \text{avec pH} = 7 \\ (\text{In}^{3+})(3) &= 2. 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} && \text{avec pH} = 2,8. \end{aligned}$$

### II.3.2 Interprétation

L'interprétation de ces résultats se fait en considérant le diagramme tension pH de l'Indium en solution aqueuse. Celui-ci donne notamment la limite de solubilité des ions  $\text{In}^{3+}$  pour un pH donné. Dans le cas d'un pH neutre celle-ci se situe aux alentours de  $10^{-11} \text{ mol/l}$ . Cette valeur est en accord avec la valeur  $(\text{In}^{3+})(2)$  calculée ici. En revanche, un pH de 2,8 autorise une concentration de l'ordre de la mole par litre pour les ions  $\text{In}^{3+}$ .

La concentration  $(\text{In}^{3+})(3)$  correspond donc aux traces d'Indium présentes dans la phase aqueuse en dépit du nettoyage effectué après chaque expérience, soit environ, pour cette expérience  $5.10^{-3} \text{ mg}$  dans nos deux litres de solution aqueuse.

Les résultats de cette expérience test montrent que la tension mesurée lors de nos expériences de transfert peut être interprétée comme une tension proche de celle thermodynamique dont la loi de variation en fonction des concentrations de part et d'autre de l'interface suit la loi de Nernst. Cette corrélation a été obtenue en faisant varier le pH. En effet, il était intéressant de vérifier (au moins de façon approximative) la validité du diagramme

tension pH de l'Indium puisqu'on utilise ses propriétés pour obtenir une condition de contrôle par le métal de la cinétique de réaction à l'interface.

### III APPLICATION A LA CINETIQUE DE TRANSFERT D'UN REGIME DIFFUSIF

#### III.1 Introduction

Dans le cas de la polarographie, la surface de l'électrode est renouvelée de façon périodique, ainsi chaque nouvelle goutte de mercure "ignore" l'histoire électrochimique de la précédente, assurant une reproductibilité très fine des résultats. Tel n'est pas le cas de notre maquette mercure. La surface du mercure n'étant pas renouvelée, elle peut être soumise à des phénomènes de vieillissement, d'oxydation qui gâtent la reproductibilité de nos mesures. Avant donc d'appliquer notre méthode de mesure des transferts à des régimes hydrodynamiques complexes nous mesurerons des cinétiques de transfert dans des cas simples. Ainsi dans les expériences présentées maintenant nous mettrons en évidence l'existence d'un régime de transfert contrôlé par la diffusion chimique de l'Indium dans le mercure. Ceci pourra faire sourire les électrochimistes qui ne voudront voir dans cet exercice qu'un sujet de TP de 1ère année! Cependant l'expérimentateur affirme que cette étape est nécessaire. En effet le contrôle des paramètres physiques pouvant modifier des courbes intensité-potential sur une cellule d'électrolyse contenant près de deux litres de mercure dans un laboratoire de MHD relève (presque!) de la gageure.

Cette étape fondamentale nous permettra de mieux cerner les limites de notre méthode ainsi que les précautions expérimentales à prendre afin d'assurer une bonne lisibilité à nos résultats.

#### III.2 Courant limite de diffusion.

Pour que le transfert de l'Indium soit l'étape limitante de la réaction électrochimique il est nécessaire que l'étape de transfert électronique soit plus rapide que celle-ci. Dans le cas de l'oxydation de l'Indium, lorsque l'on augmente la surtension  $\eta$  positivement par rapport à la tension d'abandon, l'oxydation devient de plus en plus rapide. A partir d'une valeur seuil de la surtension pour un régime diffusif et une concentration de l'amalgame fixée, tout l'Indium arrivant à l'interface est aussitôt oxydé et la valeur de l'intensité devient contrôlée uniquement par la diffusion de l'Indium dans le mercure. La concentration en Indium à l'interface tend alors

vers zéro. Dans le cas d'un régime idéal purement diffusif, l'épaisseur de la couche limite  $\delta$  de diffusion croît théoriquement suivant la loi :

$$\delta(t) = \sqrt{D_{\text{In}} t}$$

avec :  $D_{\text{In}} \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$  : diffusivité chimique de l'Indium dans le mercure.  
 $t \text{ (s)}$  : temps.

Vu les grandes dimensions de notre cellule d'électrochimie, nous pensons que l'hypothèse d'un régime purement diffusif est peu réaliste. Ainsi, on suppose que la couche limite de diffusion gardera une taille faible devant la profondeur totale du bain. En appliquant la première loi de Fick on obtient alors la relation suivante :

$$i_{\text{lim}} = n F S k_d C \quad (2.1)$$

avec :  $n F \text{ (en C)}$  : charge électrique correspondant à l'oxydation d'une mole d'Indium métal en ions  $\text{In}^{3+}$  ( $n=3$ ).  
 $S \text{ (en m}^2\text{)}$  : surface de l'électrode de mercure :  $238 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  dans nos expériences.  
 $C \text{ (en mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$  : concentration en Indium dans l'amalgame.

La grandeur  $k_d$  est homogène à une vitesse et appelée constante de vitesse de diffusion de l'Indium. Elle est reliée à la valeur de la diffusivité chimique de l'Indium par la relation :

$$k_d = \frac{D_{\text{In}}}{\delta}$$

Deux résultats d'expériences sont présentés pour un pH de la solution aqueuse recouvrante égal d'une part à 6,6 (figure 2.2) et d'autre part à 3 (figure 2.3). Dans chacune des expériences la concentration initiale en Indium dans le mercure est fixée à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  et la surtension  $\eta$  est augmentée chaque minute de 25 mV. Augmenter la surtension revient à fixer une nouvelle concentration d'Indium à l'interface. Ainsi la décroissance du courant qui suit l'imposition de chaque échelon de potentiel traduit l'établissement de la couche limite de diffusion. Pour la figure 2.2 à partir du 9<sup>ème</sup> échelon de potentiel ( $t > 530 \text{ s}$ ), le courant de transfert devient quasi-indépendant de la tension imposée par le potentiostat. La concentration à l'interface atteint donc la valeur nulle : le transfert de charge ne constitue plus une étape limitante. La concentration à la fin de cette expérience est estimée à  $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . La formule (2.1) permet alors de calculer le coefficient de transfert associé au régime diffusif.

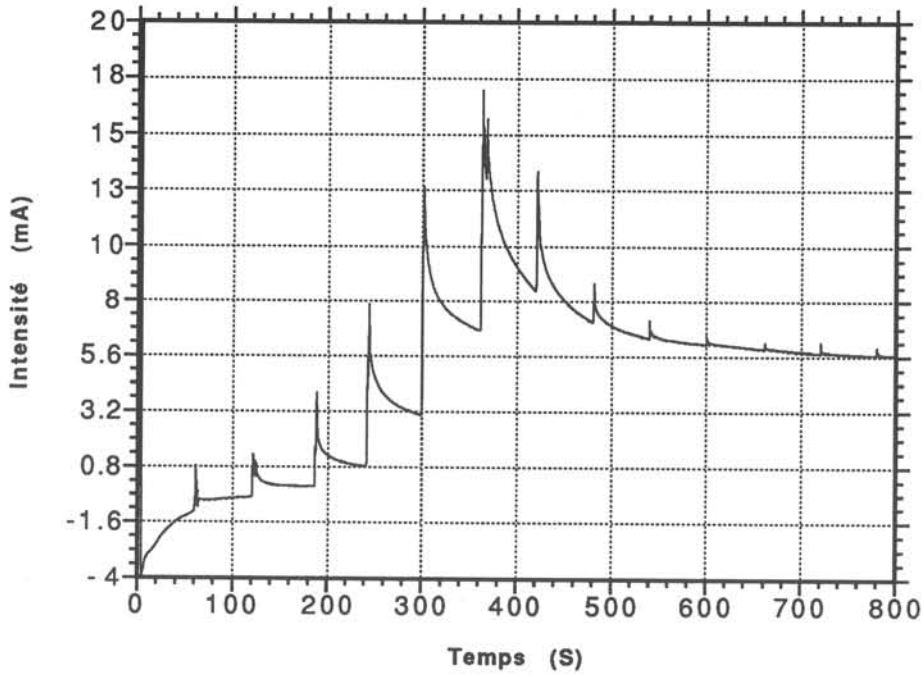


Figure 2.2 : Etablissement du courant limite de diffusion .  
pH de la solution aqueuse égal à 6,6.

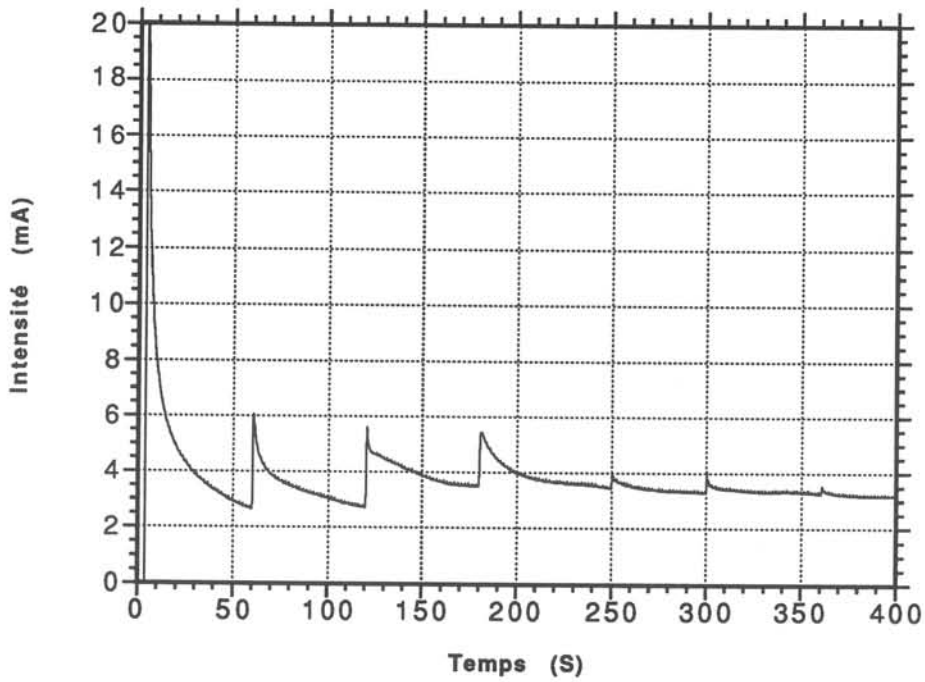


Figure 2.3 : Etablissement du courant limite de diffusion .  
pH de la solution aqueuse égal à 3.



On trouve :

$$k_d = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$$

En tenant compte du coefficient de diffusion de l'Indium dans le mercure [13] et la hauteur de mercure dans cette expérience (7,2 cm), on peut estimer l'épaisseur de la couche limite de diffusion ainsi que le nombre de Sherwood correspondant à ce régime diffusif :

$$\delta = \frac{D_{\text{In}}}{k_d} = 10^{-3} \text{ m/s} \quad \text{et} \quad \text{Sh} = k_d \frac{h_{\text{Hg}}}{D_{\text{In}}} = 70$$

Ces deux valeurs sont caractéristiques d'un régime faiblement convectif. L'origine de cette légère convection est sans doute liée à des gradients de température au sein du mercure, dûs à l'effet Joule résultant du passage du courant électrique de transfert.

L'application de la formule (2.1) est possible dans le cas du pH élevé car la concentration de saturation de l' $\text{In}^{3+}$  est alors négligeable puisque de l'ordre de  $10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ . En revanche, dans le cas de la solution acidifiée, la concentration de saturation est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mol/l}$ . La concentration en  $\text{In}^{3+}$  augmentera donc au fur et à mesure de l'oxydation de l'Indium jusqu'à atteindre la valeur de saturation. L'exploitation de la valeur seuil de courant obtenue pour un pH de 3 est donc impossible avec la théorie simplifiée ne prenant en compte que le gradient d'Indium côté métal.

### III.3 Décroissance exponentielle du courant limite

Comme nous venons de le voir, le régime étudié n'est pas purement diffusif. On peut donc considérer qu'en dehors de la couche limite de diffusion de l'Indium, un léger brassage d'origine thermo-convective uniformise la concentration de l'Indium. Si l'hypothèse de contrôle par le métal de l'oxydation de l'Indium est correcte, une fois la couche de diffusion établie, la réaction est du premier ordre vis-à-vis de la concentration d'Indium métal dans le bain de mercure. On doit donc avoir :

$$[\text{In}]_t = [\text{In}]_0 e^{-\left(\frac{k_d}{h_{\text{Hg}}}\right) t}$$

Le courant limite étant proportionnel à la concentration dans le bain :

$$k_d = \text{Log} \left( \frac{i_t}{i_0} \right) \frac{h_{\text{Hg}}}{\Delta t}$$

La figure 2.4 montre la courbe de décroissance du courant obtenue pour un régime diffusif. La courbe obtenue est proche d'une exponentielle. L'analyse de cette courbe donne en supposant une décroissance purement exponentielle du courant de transfert :

$$k_d = 1,52 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}.$$

Ce résultat est en bon accord avec la valeur précédemment calculée. Nous pouvons tenter d'expliquer que cette deuxième méthode donne une valeur supérieure par les raisons suivantes :

1 - l'utilisation d'un pH élevé dans la phase aqueuse provoque la précipitation des ions  $\text{In}^{3+}$ ; la présence du précipité peut en se déposant à la surface du mercure diminuer l'aire de l'interface réactive;

2 - afin de ne pas augmenter la convection au sein du bain, le bullage d'Argon dans la phase aqueuse est proscrit durant toute l'expérience; l'oxydation de la surface du mercure peut donc avoir lieu.

Ces deux raisons tendent donc à diminuer l'aire de l'interface réactive au cours du temps. Ainsi, la diminution du courant de transfert est la conséquence non seulement de la diminution de la concentration au coeur de l'amalgame mais aussi de la diminution de la surface réactive.

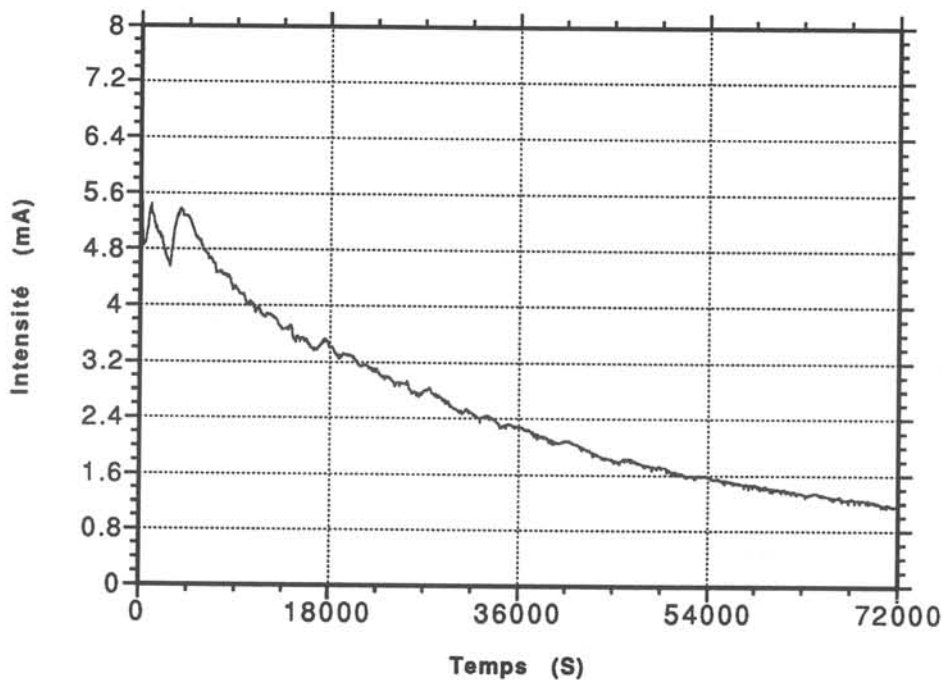


Figure 2.4 : Décroissance exponentielle du courant de diffusion. Durée du suivi : 20 heures.

Cette interprétation peut être confirmée par coulométrie : en calculant l'intégrale du courant de transfert durant cette expérience on estime la valeur de la concentration du bain en fin d'expérience à :  $[In]_f = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Le courant de diffusion limite devrait donc être :

$$i_{\text{final}} = i_o \left( \frac{[In]_f}{[In]_o} \right) \quad \text{soit : } i_{\text{final}} = 1,9 \text{ mA.}$$

Le courant observé n'étant que de 1,2 mA, on peut conclure à une réduction de l'aire de l'interface réactive de l'ordre de 60 %. Ce résultat reste cependant d'ordre qualitatif : il suppose que la décroissance suit une loi purement exponentielle, alors qu'il est possible que la réalité soit intermédiaire entre un régime diffusif et un régime légèrement convectif comme semble l'indiquer les fluctuations de la courbe de la figure 2.4.

Il est aussi possible d'utiliser l'établissement du courant de diffusion pour vérifier l'indépendance de la valeur de  $k_d$  calculée vis-à-vis des concentrations en Indium dans l'amalgame. Ceci constitue alors une preuve de l'absence d'effet Marangoni solutal. Cependant, ce contrôle est rendu délicat par les modifications de l'aire de l'interface réactive. Nous avons donc préféré utiliser un brassage électromagnétique possédant une hydrodynamique bien définie, où l'agitation de surface entraîne le précipité par convection dans la phase aqueuse. On obtient ainsi une surface d'échange moyenne constante (voir chap. III).

N.B. : Des expériences "diffusives" ont été menées en assurant un brassage de la phase aqueuse au moyen d'une hélice afin d'éviter le dépôt du précipité. L'inconvénient de cette méthode est que la phase aqueuse entraîne le métal dans un mouvement de rotation. Les courants limites observés sont alors plus élevés.

### III.4 Conclusions

Les enseignements de ses expériences sur le courant limite diffusif sont les suivants :

- la condition expérimentale de contrôle par le métal de la cinétique de réaction est atteinte dans la plage de potentiel expérimentalement autorisée;
- Le système Indium sur mercure est un système à la cinétique moyennement rapide, comme en témoigne la surtension relativement élevée (200 mV pour une concentration de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  d'Indium dans l'amalgame) nécessaire à l'obtention d'un courant limite diffusif.

Il faudra donc veiller à travailler à des concentrations plus faibles pour les régimes plus fortement agités (par bullage ou excitation électromagnétique) afin d'atteindre une condition approchée de courant limite avant le potentiel fatidique de l'oxydation du mercure aux alentours de zéro volt.

## IV TRANSFERTS OBTENUS PAR BRASSAGE PNEUMATIQUE

### IV.1 Introduction

En métallurgie, l'injection de gaz pour brasser le métal liquide et accélérer ainsi les réactions d'affinage est une opération courante. Le gaz utilisé peut être soit inerte soit réactif, réalisant alors lui-même le traitement du métal. L'idéal est de pouvoir mesurer in-situ les transferts chimiques au sein d'une poche d'affinage afin de pouvoir les relier aux différents paramètres caractérisant le brassage tels le débit, la place des injecteurs et la taille des bulles. L'environnement sévère des poches d'affinages restreint sérieusement ces possibilités de mesures. On trouve classiquement :

- des prélèvements d'échantillons du métal au cours de la réaction;
- des suivis de concentration des espèces chimiques en solution dans le métal (O, Si, S...) par sondes électrochimiques.

Le premier type de mesure est une mesure discontinue et locale de l'évolution des concentrations au sein du bain. Ainsi le prélèvement peut être non représentatif car on sait que la concentration en soluté admet de fortes fluctuations temporelles et spatiales. D'autre part les résultats obtenus par analyse chimique ne seront connus que bien plus tard, ne permettant pas un contrôle précis de la phase d'affinage.

Les sondes électrochimiques déterminent en continu l'activité d'espèces dissoutes dans le métal liquide. Le principe de mesure repose sur la propriété que possèdent certains oxydes d'être, à température élevée, des électrolytes solides. Il s'agit une nouvelle fois d'une méthode de mesure locale. La mise en oeuvre expérimentale peut être lourde pour obtenir une estimation globale de la valeur des transferts. D'autre part, les lois reliant les concentrations d'espèces chimiques dans le bain au flux d'espèces ioniques mesuré dans la sonde sont souvent mal connues, limitant l'exploitation quantitative des résultats [14].

Ces difficultés expérimentales font la part belle à l'emploi de méthodes numériques de résolution des équations. La présence d'un panache de gaz au sein du métal liquide oblige à faire appel à la dynamique des écoulements diphasiques, ce domaine relativement récent de l'hydrodynamique. La validation des modèles numériques d'écoulement diphasique passe par l'utilisation de mesures de transfert. Les difficultés évoquées ci-dessus obligent la plupart du temps à utiliser des données expérimentales obtenues sur maquette froide à eau. Dans le cas de transferts chimiques aux interfaces, nous avons montré la mauvaise similitude entre ces modèles aqueux et la réalité d'une poche de traitement industriel [16].

Notre méthode a l'ambition d'assurer une mesure continue et globale des transferts chimiques à une interface mercure-phase aqueuse. Les deux parties précédentes de ce chapitre

ont permis au lecteur de comprendre sur quelle base fonctionnait cette méthode. Nous l'appliquons maintenant à la mesure des transferts interfaciaux obtenus par brassage pneumatique. On trouvera donc successivement :

- la présentation d'une expérience test mettant en évidence la notion de courant résiduel pouvant altérer l'interprétation des mesures;
- les lois de variation des coefficients de transfert et la comparaison avec les théories existantes.

#### IV.2 Les faits expérimentaux.

La figure 2.5 donne le schéma du dispositif expérimental utilisé. Pour des raisons de mise en oeuvre pratique, l'injection de gaz se fait par une lance immergée dans la cuve. La tuyère d'injection d'Argon est fortement décentrée afin que le panache ne perturbe pas le passage du courant de transfert.

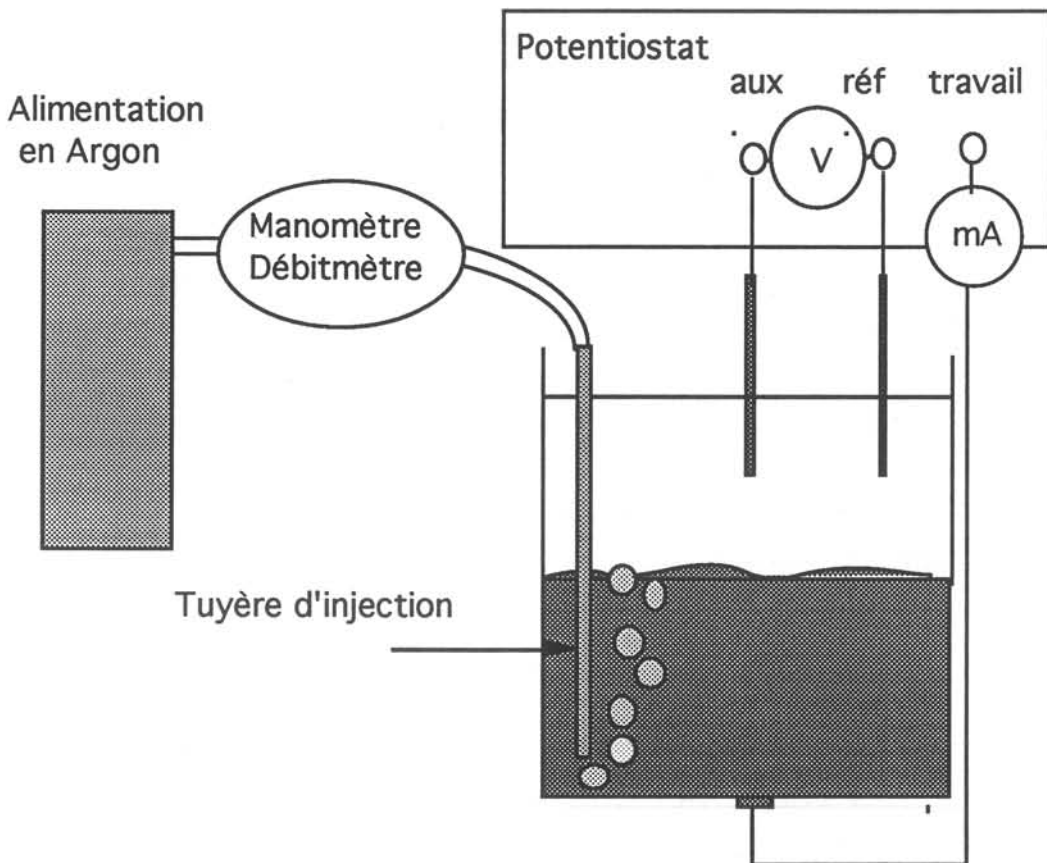
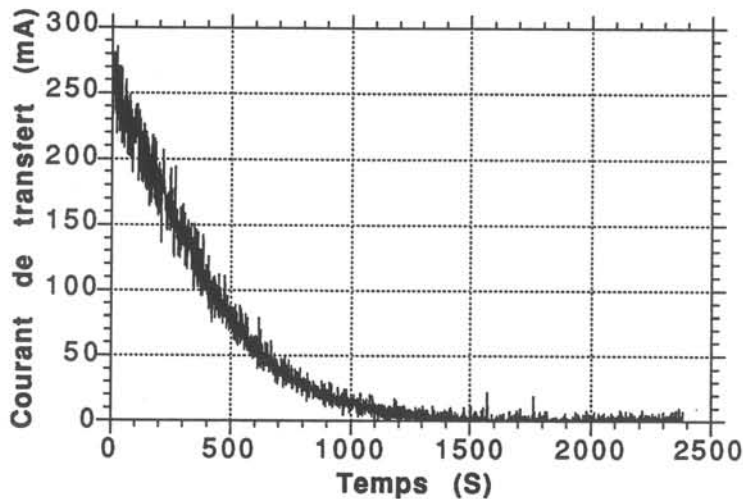
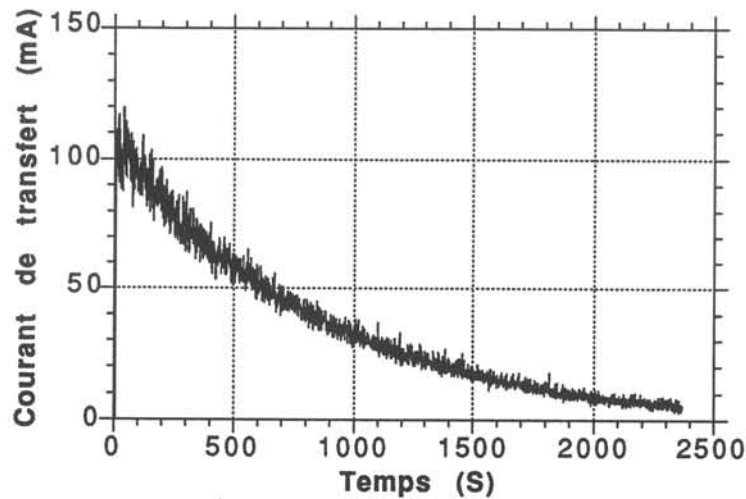


Figure 2.5 : Schéma du dispositif expérimental de bullage sur maquette mercure. La distance entre l'axe de la tuyère et la paroi de la cuve est de 1 cm.

Les figures 2.6 et 2.7 donnent les courbes de décroissance du courant de transfert obtenues pour des débits d'injection respectivement de  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  et de  $5,6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  (débits volumiques ramenés à la pression atmosphérique). En première approche, deux informations sont contenues dans ce type de courbe :

- la décroissance du niveau de transfert;
- la valeur des fluctuations de transferts.

La concentration en Indium dans l'amalgame étant supposée uniforme dans le bain en dehors de la couche limite de diffusion, on peut une nouvelle fois évaluer le coefficient de transfert lié à la décroissance exponentielle du courant  $i$ .



**Figure 2.6 :** Décroissance du courant de transfert en fonction du temps, observée respectivement pour des débits normaux d'injection de  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  (haut) et de  $5,6 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  (bas). 24000 données  $f_{\text{acq.}} = 10 \text{ Hz}$ . Sur les deux graphes, seule une donnée sur dix a été représentée.

Ainsi, on trouve à partir de la figure 2.6 :

$$h_m = 1.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$$

Le graphe correspondant au débit le plus fort n'a pas l'allure d'une décroissance exponentielle, il est donc impossible de lui associer un coefficient de transfert en utilisant la précédente définition. L'étude des fluctuations du courant de transfert va permettre d'expliquer cet écart à la loi de décroissance exponentielle. Les figures 2.7 et 2.8 donnent, pour les deux expériences présentées précédemment, l'évolution de l'écart-type des fluctuations du courant de transfert en fonction du temps. Ces fluctuations de courant tendent vers un niveau différent de zéro, pour une moyenne tendant vers zéro. Or, pour une concentration du bain supposée homogène en dehors de la couche limite l'amplitude des fluctuations de transfert du courant devrait être, en première approche, linéairement dépendante de la concentration de l'amalgame en Indium. L'hypothèse d'un courant purement faradique proportionnel à la quantité d'Indium est donc fautive. Il existe un courant résiduel. Précisons maintenant la nature de ce courant.

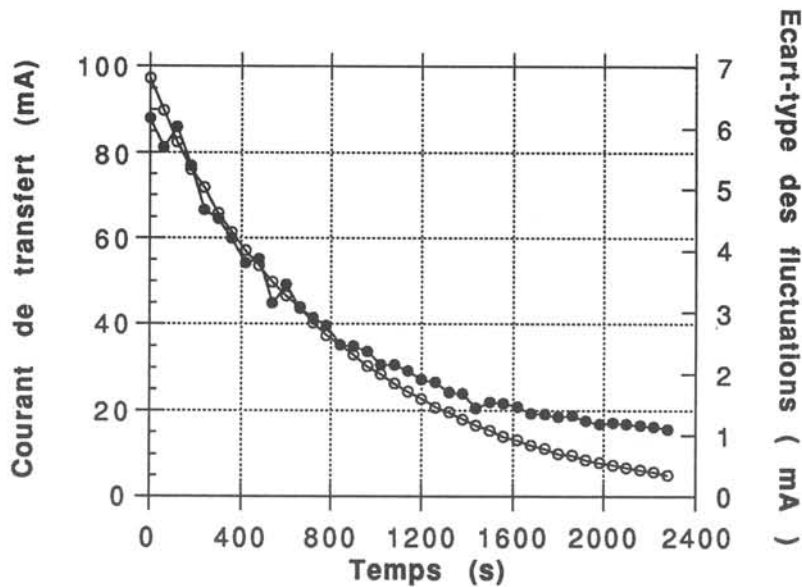
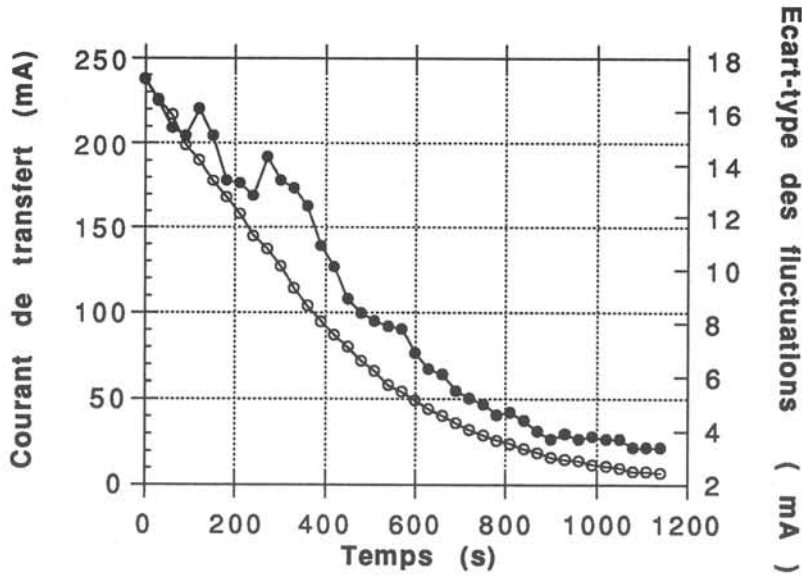


Figure 2.7 : Evolution du courant de transfert moyen (marques évidées) et de l'écart-type des fluctuations de courant (marques pleines) en fonction du temps pour un débit de gaz de 1 l par minute.



**Figure 2.8 :** Evolution du courant de transfert moyen et de l'écart-type des fluctuations de courant en fonction du temps pour un débit de gaz de 5,6 l par minute. Chaque point des graphes des figures 2.7 et 2.8 est une valeur moyennée sur une durée de 30 s. Dans les deux cas le rapport entre l'écart-type des fluctuations et le niveau moyen de transfert augmente au cours du temps.

### IV.3 Analyse du courant résiduel

Il existe deux origines possibles au courant résiduel :

- le courant faradique provenant de l'oxydation d'une espèce chimique autre que l'Indium;
- le courant capacitif.

Ces deux phénomènes peuvent coexister au cours d'un processus électrochimique donné. Cependant, les réactions secondaires (avec l'oxygène dissous par exemple) sont difficiles à quantifier. Nous nous concentrons dans ce qui suit sur l'étude du courant capacitif et montrons qu'il s'agit de la cause pertinente.

#### IV.3.1 Le courant capacitif

L'origine du courant capacitif est la suivante : sous l'effet du passage des bulles, l'interface mercure-phase aqueuse se déforme. Cette variation de la surface de l'électrode mercure conduit à la naissance d'un courant capacitif. Dans le cas de la méthode polarographique classique à



le phénomène physique qui fixe la limite de sensibilité de la méthode. Ainsi l'intensité du courant capacitif devient comparable à celle du courant faradique d'une espèce électroactive dont la concentration serait de l'ordre de 5 micromoles par litre [17].

Contrairement à la composante faradique, l'amplitude du courant capacitif est indépendante de la concentration des espèces électroactives dans le bain. Elle ne dépend que des caractéristiques physiques de l'interface, ainsi que de la variation d'aire réactive dans le temps. Le courant capacitif est relié à la charge de la double-couche de la façon suivante :

$$i = \frac{dq_{oc}}{dt} \quad \text{avec :} \quad q_{oc} = C_i(E_z - E) A \quad (2.3)$$

et :  $C_i$  : la capacité spécifique de l'interface ( $F \cdot m^{-2}$ )

$E_z$  : le potentiel de charge nulle (V)

$E$  : le potentiel de travail de l'électrode mercure (V)

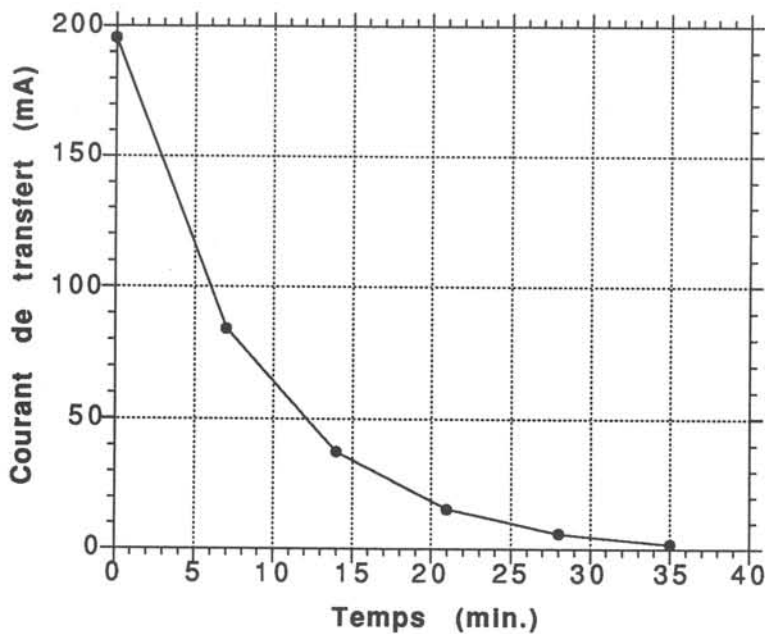
$A$  : l'aire de l'électrode (en  $m^2$ )

Lorsque l'interface est portée au potentiel  $E_z$ , l'excès de charge de surface de l'électrode est nul. Tout écart à ce potentiel se traduit par un excès de charge surfacique. Ce phénomène est à la base des mesures de tension superficielle par méthode électrocapillaire. Ainsi l'électrode à goutte de mercure fut initialement inventée par Heyrovsky pour la mesure de la tension superficielle. En effet, pour des potentiels différents du potentiel de charge nulle, les charges électriques en excès se repoussent, neutralisant la tendance normale de la surface à se contracter et affaiblissant ainsi la tension superficielle. La courbe de la tension superficielle en fonction du potentiel passe donc par un maximum pour le potentiel de charge nulle [16]. La formule (2.3) montre que le courant capacitif peut être rendu nul en ajustant le potentiel de l'interface mercure-phase aqueuse au potentiel de charge nulle. Mais n'oublions pas que notre but est l'oxydation de l'Indium métal en ions  $In^{3+}$ . A cet effet le potentiel de l'électrode constituée par la cuve à mercure est fixé à : - 200 mV/ECS.

Afin de pouvoir calculer la valeur du courant capacitif résiduel, il est nécessaire d'estimer la vitesse de variation de l'aire de l'interface. L'étude des spectres fréquentiels des fluctuations du courant de transfert est donc un passage obligé.

### IV.3.2 Spectre fréquentiel des fluctuations du courant de transfert

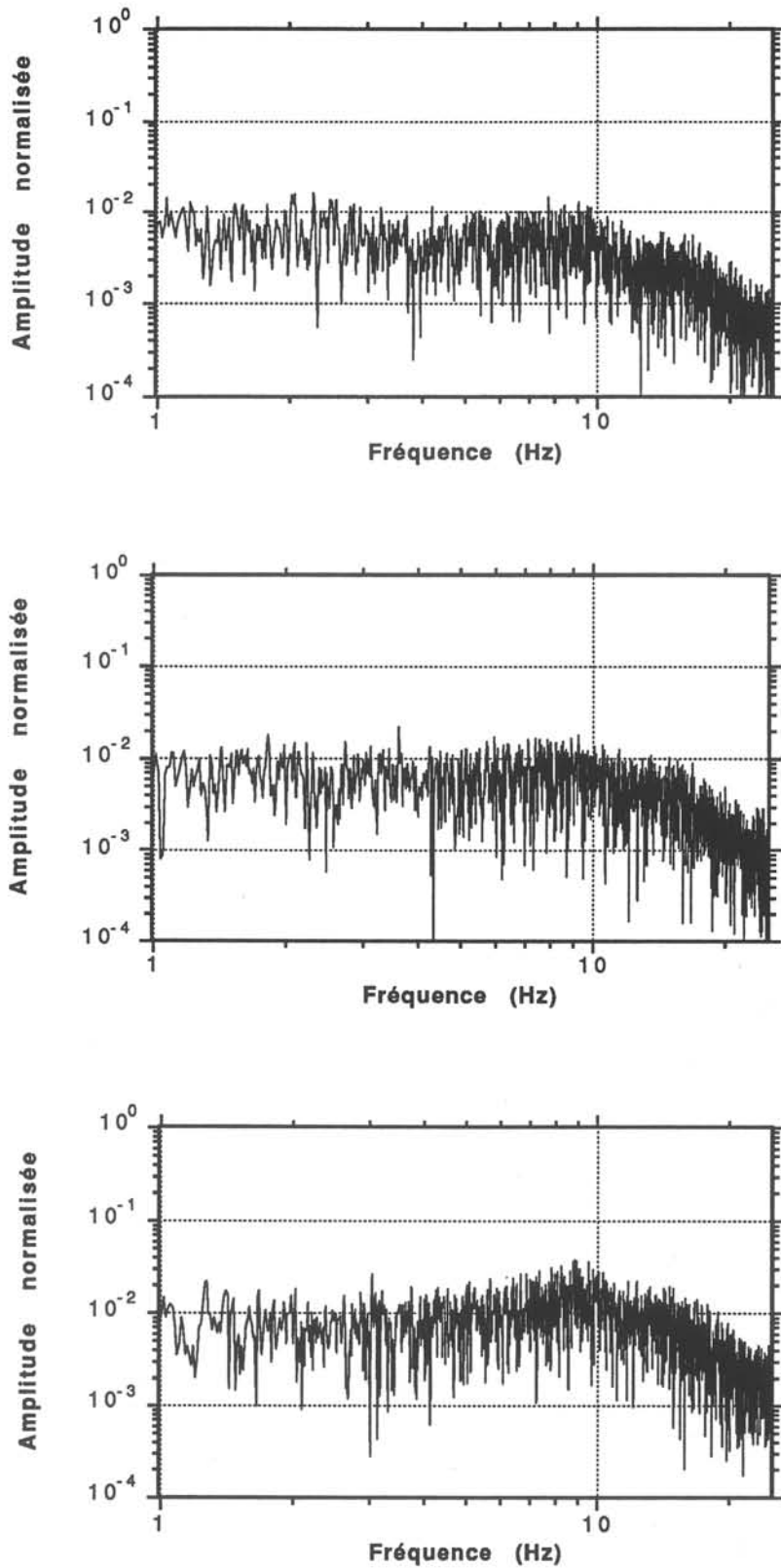
La fréquence d'échantillonnage des expériences précédentes était fixée à  $f_e=10$  Hz, valeur insuffisante pour avoir une idée complète du spectre de Fourier. Nous présentons dans ce paragraphe les résultats d'une expérience de transfert par brassage pneumatique d'un débit normal :  $Q = 2,6$  l/min., au cours de laquelle on réalise une série d'acquisitions d'une durée de 120 s avec  $f_{acq.} = 50$  Hz. La courbe du courant de transfert correspondante est présentée figure 2.9. Si l'on suppose que le courant mesuré est uniquement d'origine faradique, on en déduit que l'amplitude des fluctuations du courant de transfert doit être linéairement dépendante de la valeur moyenne de ce courant.



**Figure 2.9 :** Evolution du courant de transfert moyen pour un débit normal de 2,6 l par minute. Chacun des 6 points du graphe est une valeur moyennée sur le temps d'acquisition correspondant qui est de 2 minutes.

Ainsi les spectres de fréquence du courant devraient être similaires quelque soit la valeur moyenne du courant de transfert. La seule modification concerne la valeur absolue des amplitudes de chacun des spectres.

Afin de mieux comprendre comment se traduit l'écart à un courant de transfert supposé purement faradique, les spectres des figures 2.10 et 2.11 sont normalisés à l'aide du courant moyen de transfert du premier point de la courbe de la figure 2.9. Ainsi l'amplitude de chacun des spectres ( $i$ ) est multipliée par le facteur  $\frac{i_{ref}}{i_m(i)}$ ,  $i_m(i)$  étant le courant moyen de transfert relatif au  $i$ ème spectre.



**Figure 2.10 :** Spectres de Fourier du courant de transfert pour les points de la figure 2.9 correspondant respectivement aux temps  $t = 0$  minute (haut),  $t = 7$  minutes (milieu) et  $t = 14$  minutes (bas). 4096 éléments,  $f_{acq} = 50$  Hz

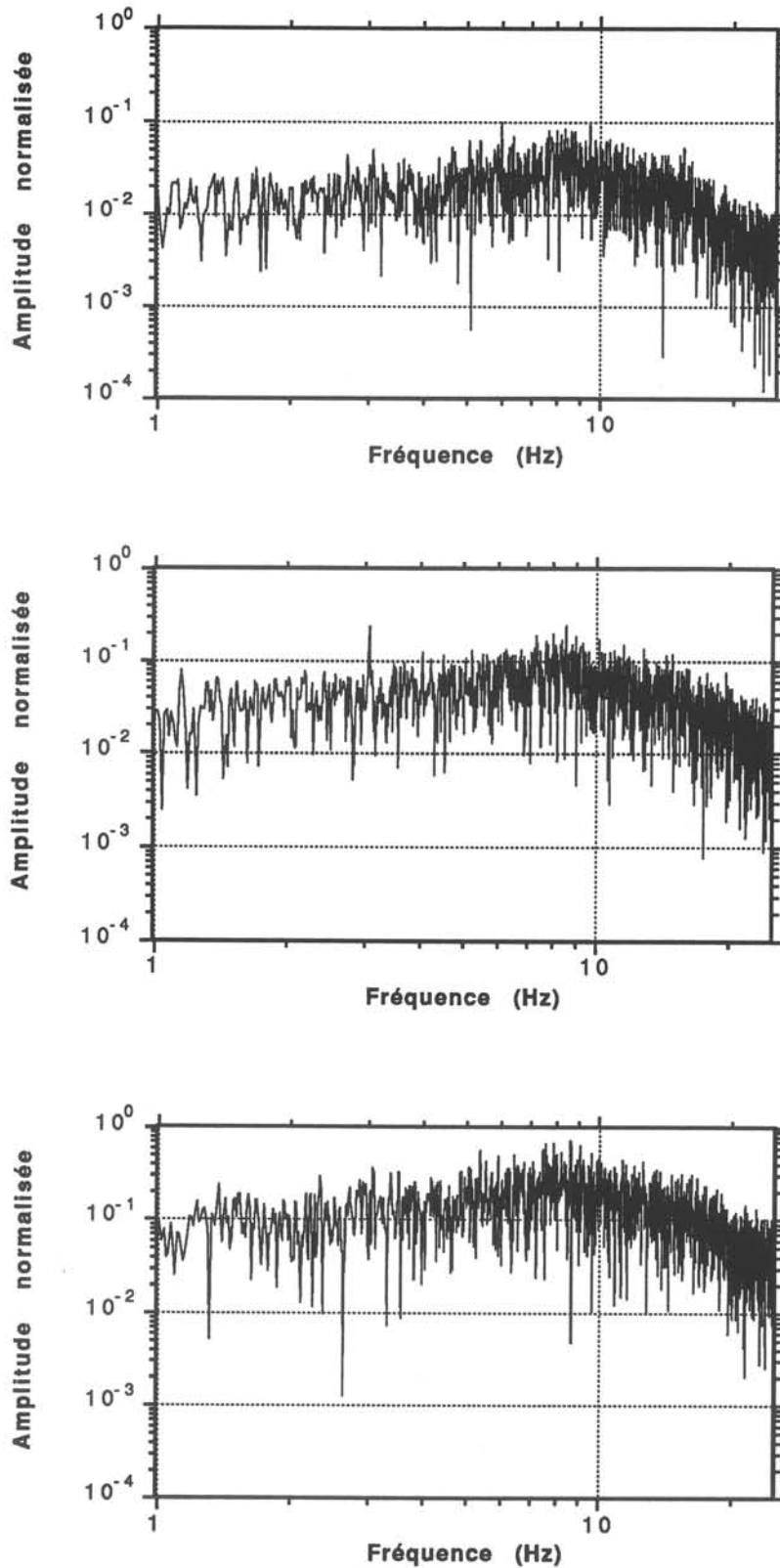


Figure 2.11 : Spectres de Fourier du courant de transfert pour les points de la figure 2.9 correspondant respectivement aux temps  $t = 21$  minutes (haut),  $t = 28$  minutes (milieu) et  $t = 35$  minutes (bas). 4096 éléments,  $f_{acq.} = 50$  Hz

L'observation des spectres permet de tirer les conclusions suivantes :

- La contribution des fréquences basses du spectre (0 à 5 Hz) est la même pour les trois premiers spectres. Cette contribution augmente ensuite pour les trois suivants;
- La contribution des fréquences supérieures à 5 Hz augmente du 1<sup>er</sup> au 6<sup>ième</sup> spectre.

Afin d'expliquer ces tendances, nous rappelons l'influence du bullage sur le brassage d'un bain de métal. Deux effets principaux sont classiquement observés :

-Le bullage provoque un brassage à coeur du bain de métal. Ce brassage engendre des fluctuations de vitesses sur l'ensemble du spectre de fréquence;

- La traversée des bulles à l'interface mercure-phase aqueuse modifie l'aire de celle-ci. Cette déformation se fait à la fréquence d'arrivée des bulles à l'interface. Nous avons pu mesurer cette fréquence caractéristique à l'aide d'un film réalisé avec une caméra rapide (500 images/s). Celle-ci est de l'ordre de 8 Hz dans des conditions de bullage proches de celles utilisées pour la mesure des transferts. Ainsi, sur tous les spectres, on note un renforcement des amplitudes autour de cette fréquence. Le 6<sup>ième</sup> spectre des fluctuations est obtenu pour un courant de transfert quasi-nul. Les fluctuations observées traduisent alors directement la modification de l'aire de l'interface engendrée par le passage des bulles, par l'intermédiaire du courant capacitif.

On peut donc conclure :

- les spectres 1 et 2, ( $i_m(i) > 30\text{mA}$ ), possèdent quasiment la même distribution de fréquence et le même niveau d'amplitude normalisée; on peut donc considérer le courant faradique comme largement majoritaire et négliger l'influence de la composante capacitive du courant;

- les spectres 4, 5 et 6, ( $i_m(i) < 5\text{mA}$ ), possèdent aussi la même distribution de fréquence mais le niveau d'amplitude normalisée augmente inversement au niveau de transfert; la contribution faradique est donc négligeable et ces trois spectres sont les images de la variation d'aire de l'interface par l'intermédiaire du courant capacitif;

- Le spectre 3 est un régime mixte où les deux contributions capacitive et faradique interviennent de façon non négligeable dans le spectre du courant de transfert.

Cette étude des fluctuations du courant de transfert doit nous permettre de relier le courant de transfert capacitif à la variation de l'aire de l'électrode. Nous détaillons ce calcul dans le paragraphe suivant.

#### IV.3.3 Estimation de la variation de l'aire réactive

Par la formule (2.3), nous pouvons estimer la valeur du courant capacitif dans notre système. La phase aqueuse est une solution de NaCl à concentration 0,5 M. D'après Grahame [18] le potentiel de charge nulle de cette solution est :

$$E_z = - 580 \text{ mV/ECS},$$

le potentiel de travail est :  $E = - 200 \text{ mV/ECS}.$

La capacité spécifique de l'interface est de l'ordre de :  $C_i = 0,15 \text{ F/m}^2$ [17]. L'estimation de la variation temporelle de l'aire de l'interface est une étape plus délicate. Cependant les spectres de fluctuations présentés au paragraphe précédent permettent de l'approcher par une fonction circulaire de fréquence  $f \cong 8 \text{ Hz}$ . D'où l'expression de l'aire de l'interface:

$$A(t) \cong A_0 + a |\cos \omega t|.$$

avec :  $A_0 \text{ (m}^2\text{)}$  : l'aire de l'interface au repos. La valeur efficace du courant de transfert (à comparer à celle de l'écart-type des fluctuations) peut donc être estimée de la façon suivante :

$$i_{c \text{ eff}} = C_i |E_z - E| \omega a \sqrt{2}$$

d'où l'estimation de l'augmentation de surface :

$$a = \frac{i_{c \text{ eff}}}{C_i \Delta E \omega \sqrt{2}}$$

Numériquement on obtient, pour la valeur de l'écart-type des fluctuations de transfert correspondant au dernier point de la courbe de la figure 2.9 :  $a = 10 \text{ cm}^2$ . Ce qui donne pour l'augmentation relative de l'aire de l'interface :  $\frac{a}{A_0} \cong 3,5\%$ . Cette dernière estimation est en accord avec les observations, à la vidéo rapide, du passage des bulles à l'interface. On observe ainsi que ce passage donne naissance à des modes concentriques de déformation de surface n'engendrant que de faibles gains de surface.

#### IV.3.4 Conclusions

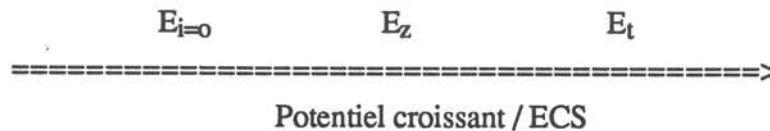
Ces expériences ont permis de préciser les conditions expérimentales nécessaires pour la bonne détermination du coefficient de transfert associé à un régime hydrodynamique donné. Afin d'élargir la gamme dans laquelle on peut supposer que le courant de transfert est linéairement relié au transfert de masse à l'interface on peut procéder de deux façons :

1- augmenter les concentrations d'Indium métal dans le mercure afin de pouvoir négliger le courant capacitif;

2- diminuer la différence entre le potentiel de travail de l'électrode et le potentiel de charge nulle afin de diminuer l'excès de charge de la double couche à l'origine du courant capacitif.

La première méthode est dangereuse, car augmenter les concentrations c'est prendre le risque de retrouver des conditions où la réaction est limitée par le transfert de charge à l'interface.

Le petit schéma suivant permet de comprendre les possibilités expérimentales offertes pour appliquer la seconde méthode.



La différence entre le potentiel de travail de l'électrode ( $E_t$ ) et la tension d'abandon ( $E_{i=0}$ ) est fixée afin d'atteindre un régime de contrôle par le métal de la cinétique des transferts. Il reste donc deux possibilités :

- travailler avec une phase aqueuse dont la valeur du potentiel de charge nulle se rapproche de celui de l'électrode de travail;
- remplacer l'Indium par un autre métal.

La première proposition est rendue caduque par le fait que les potentiels de charge nulle varient assez peu avec la nature de l'électrolyte considéré et se situent en général à l'intérieur de la plage de potentiel suivante :  $-0,6 \Rightarrow -0,4$  V / ECS [18]. Afin d'appliquer la seconde possibilité, on peut remplacer l'Indium par le Cadmium. Cela aura pour effet de déplacer les potentiels  $E_{i=0}$  et  $E_t$  de 100 mV vers la gauche de l'axe des potentiels. La différence  $E_t - E_z$  en sera réduite d'autant. D'autre part le Cadmium étant connu pour sa grande rapidité de transfert de charge on pourra diminuer la valeur de  $E_t$  sans perdre la condition de transfert contrôlé par le métal. Dans ces conditions, le potentiel de travail de l'électrode peut être ramené au potentiel de charge nulle.

#### IV.4 Variation des transferts en fonction du débit de gaz injecté

Afin de pouvoir comparer les informations provenant de courbes de transfert obtenues pour différentes conditions de bullage, nous devons définir un coefficient de transfert indépendant de la concentration en Indium utilisée pour chaque expérience. Ainsi on pose par analogie avec le régime limite diffusif :

$$\langle i \rangle = \langle h \rangle n F C S .$$

La moyenne du signal  $i$  est effectuée sur un temps court (20 s) par rapport au temps caractéristique de décroissance du courant. On peut alors considérer la concentration  $C$  du bain comme constante pendant ce laps de temps. Les valeurs du coefficient de transfert déterminées à l'aide de cette méthode en fonction du débit de gaz injecté dans la cuve à mercure sont présentées figure 2.12. Deux informations peuvent être extraites de ces courbes. L'une concerne le niveau absolu de transfert obtenu pour un débit donné, l'autre la loi de variation du coefficient de transfert en fonction du débit de gaz injecté dans la cuve de mercure. Il est intéressant de relier ces résultats aux approches analytiques existantes. Ainsi, nous résumons maintenant l'approche de Davies [19].

##### IV.4.1 Corrélation de Davies

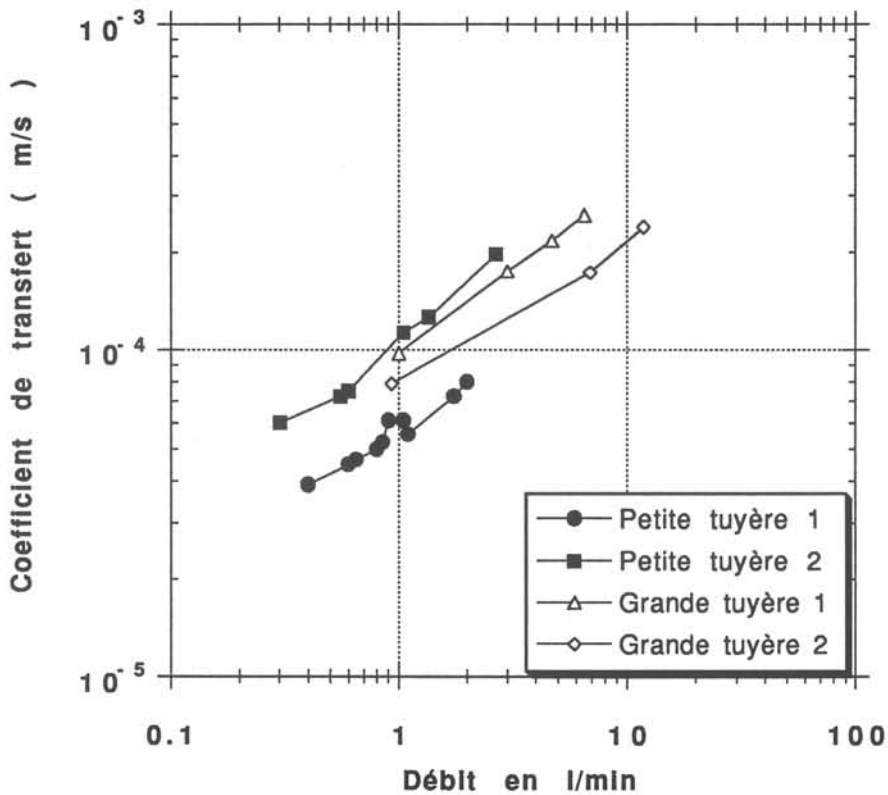
Levich [20] donne pour définition du coefficient de transfert de masse le taux de diffusion de l'espèce chimique considérée à travers la couche de diffusion chimique. Le paramètre pertinent est donc l'épaisseur de cette couche. Le raisonnement de Davies, en s'appuyant sur des corrélations expérimentales obtenues pour différents fluides, relie l'épaisseur de la couche de diffusion aux caractéristiques physiques du fluide ainsi qu'à la vitesse à laquelle l'espèce chimique considérée est advectée vers l'interface. Ainsi, il met en évidence le fait que l'échelle capillaire est l'échelle pertinente des transferts puisque c'est la tension interfaciale qui limite la déformation de l'interface. Il trouve alors la relation suivante :

$$k = 0,32 D^{1/2} v_0^{3/2} \rho^{1/2} \gamma_{eq}^{-1/2} \quad (2.4)$$

avec :

$D(m^2.s^{-1})$	: coefficient de diffusivité chimique
$v_0(m.s^{-1})$	: terme qui peut être identifié à la vitesse fluctuante caractéristique de l'écoulement turbulent près de l'interface
$\rho(Kg.m^{-3})$	: masse volumique du fluide inférieur
$\gamma_{eq}(N.m^{-1})$	: tension interfaciale incluant un terme de correction gravitaire lié à la déformation locale de l'interface.





**Figure 2.12** : Variation du coefficient de transfert moyen en fonction du débit de gaz injecté. Cette figure se compose de quatre séries de points expérimentaux. Deux obtenus avec un diamètre de tuyère égal à 0,3 mm, les deux autres avec un diamètre de 0,5 mm.

Pour de faibles déformations de surface ou dans le cas de déformations provoquées par l'arrivée de bulles de gaz à l'interface,  $\sigma_{eq}$  peut être identifiée à la tension interfaciale non modifiée.

Il est instructif de noter que la viscosité du fluide choisi n'intervient pas dans la formulation de Davies pour le calcul du coefficient de transfert. Le phénomène physique limitant le transfert de masse est donc la diffusion de l'espèce chimique dans la couche limite de diffusion, comme l'atteste la présence du coefficient de diffusion chimique à la puissance 1/2. Ceci n'est en fait valide que dans le cas où la sous-couche visqueuse possède une épaisseur caractéristique plus grande que celle de la diffusion. Sous forme adimensionnée, ceci se traduit par un nombre de Schmidt élevé. Dans le cas de la diffusion de l'Indium métal dans le mercure on a :

$$Sc = \frac{v}{D} \approx \frac{10^{-7}}{10^{-9}} \approx 10^2$$

La condition est donc vérifiée.

La formule de Davies a pour mérite de proposer, à partir d'un raisonnement local, une estimation du coefficient de transfert de masse à une interface. Le raisonnement de Davies met en évidence le rôle prépondérant de la tension interfaciale dans la détermination des échelles de longueur actives pour les transferts.

#### IV.4.2 Loi de variation en fonction du débit

La figure 2.12 montre que pour les quatre séries de points expérimentaux, le coefficient de transfert suit en bonne approximation la loi suivante :

$$k \propto Q^a$$

on trouve :  $a_1=0,45$  et  $a_2=0,57$ , pour les expériences avec la petite tuyère,  
 $a_3=0,52$  et  $a_4=0,42$ , pour celles avec la grande tuyère.

L'exposant moyen est donc :  $a_m \approx 0,49$ . Ce résultat confirme les nombreuses mesures de transfert en fonction du débit de gaz, notamment celles réalisées par l'IRSID sur des poches industrielles [22]. Les résultats théoriques d'Asai [21] numériquement validés notamment par Burty [22] indiquent que la vitesse recirculante dans le liquide varie comme la puissance  $1/3$  du débit de gaz injecté. On obtient donc  $k \propto v_0^{3/2}$ . Ce résultat valide notre méthode de mesure des transferts à une interface liquide-liquide dans le cas d'un brassage pneumatique.

#### IV.4.3 Niveau absolu de transfert

La relation (2.4) ne fournit qu'une valeur approximative du niveau absolu de transfert. Ceci ne doit pas surprendre le lecteur. Signalons que même dans le cas où l'hydrodynamique du problème de transfert semble analytiquement clairement déterminée, (méthode de l'électrode tournante ou méthode polarographique à goutte de mercure par exemple), les analystes chimiques préfèrent toujours procéder par comparaison des résultats obtenus avec ceux provenant de concentrations étalons. Une autre remarque préliminaire concerne le faible niveau de transfert observé pour la première série de mesures de la figure 2.12. Cette série correspond aux premières mesures de transfert durant lesquelles la profondeur d'enfoncement de la tuyère n'avait pas été clairement repérée, donnant lieu à un brassage partiel du bain de mercure et donc à des coefficients de transfert plus faibles que dans les autres cas. Nous ne considérons donc

pas cette série de mesures dans l'estimation de la vitesse interfaciale pour un débit donné que nous détaillons maintenant. Pour les trois autres séries de points, l'injection d'Argon se faisait à 1 cm du fond de la cuve. Nous choisissons la valeur de débit  $Q=1 \text{ l.min}^{-1}$ . La valeur moyennée sur trois séries de mesures du coefficient de transfert est  $k=10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ . Estimons la vitesse fluctuante interfaciale à partir de ces données :

$$v_0 = \left(\frac{k}{0,32}\right)^{2/3} \left(\frac{\gamma}{D\rho}\right)^{1/3}$$

On obtient :  $v_0 \approx 13 \text{ cm/s}$ . On peut maintenant comparer cette vitesse à celle estimée à partir du calcul de la puissance de brassage dans la cuve. Elle est généralement estimée [23] par la formule suivante :

$$P = 371 Q T \text{ Log} \left(1 + \frac{\rho g h}{P_a}\right)$$

avec:  $P(\text{en W})$  : puissance de brassage  
 $Q(\text{m}^3.\text{s}^{-1})$  : débit dans les conditions normales de température et de pression  
 $T(\text{K})$  : température  
 $g(\text{m.s}^{-2})$  : accélération de la pesanteur  
 $\rho(\text{Kg.m}^{-3})$  : masse volumique du liquide  
 $P_a(\text{Pa})$  : pression atmosphérique.

Si l'on appelle  $m_T$  la masse totale de mercure contenue dans la cuve, on peut définir le taux de dissipation turbulente moyen  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \frac{P}{m_T}$$

Ce taux peut être approximativement relié à la fluctuation de vitesse  $v_0$  par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{v_0^3}{L}$$

La longueur caractéristique du dispositif,  $L$ , est identifiée au rayon  $R$  de la cuve. On obtient alors :

$$v_0 = \left(\frac{R\varepsilon}{m_T}\right)^{1/3}, \text{ soit : } v \approx 6 \text{ cm.s}^{-1}.$$

Cette estimation de la fluctuation des vitesses au sein du bain étant du même ordre de grandeur que celle précédemment calculée, on peut en conclure que la loi de Davies permet bien dans notre cas d'estimer la valeur du coefficient de transfert de masse à une interface mercure-eau, associé à un régime de brassage pneumatique.

pas cette série de mesures dans l'estimation de la vitesse interfaciale pour un débit donné que nous détaillons maintenant. Pour les trois autres séries de points, l'injection d'Argon se faisait à 1 cm du fond de la cuve. Nous choisissons la valeur de débit  $Q=1 \text{ l.min}^{-1}$ . La valeur moyennée sur trois séries de mesures du coefficient de transfert est  $k=10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ . Estimons la vitesse fluctuante interfaciale à partir de ces données :

$$v_0 = \left(\frac{k}{0,32}\right)^{2/3} \left(\frac{\gamma}{D\rho}\right)^{1/3}$$

On obtient :  $v_0 \approx 13 \text{ cm/s}$ . On peut maintenant comparer cette vitesse à celle estimée à partir du calcul de la puissance de brassage dans la cuve. Elle est généralement estimée [23] par la formule suivante :

$$P = 371 Q T \text{Log} \left(1 + \frac{\rho g h}{Pa}\right)$$

avec:  $P(\text{en W})$  : puissance de brassage  
 $Q(\text{m}^3.\text{s}^{-1})$  : débit dans les conditions normales de température et de pression  
 $T(\text{K})$  : température  
 $g(\text{m.s}^{-2})$  : accélération de la pesanteur  
 $\rho(\text{Kg.m}^{-3})$  : masse volumique du liquide  
 $Pa(\text{Pa})$  : pression atmosphérique.

Si l'on appelle  $m_T$  la masse totale de mercure contenue dans la cuve, on peut définir le taux de dissipation turbulente moyen  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \frac{P}{m_T}$$

Ce taux peut être approximativement relié à la fluctuation de vitesse  $v_0$  par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{v_0^3}{L}$$

La longueur caractéristique du dispositif,  $L$ , est identifiée au rayon  $R$  de la cuve. On obtient alors :

$$v_0 = \left(\frac{R\varepsilon}{m_T}\right)^{1/3}, \text{ soit : } v \approx 6 \text{ cm.s}^{-1}.$$

Cette estimation de la fluctuation des vitesses au sein du bain étant du même ordre de grandeur que celle précédemment calculée, on peut en conclure que la loi de Davies permet bien dans notre cas d'estimer la valeur du coefficient de transfert de masse à une interface mercure-eau, associé à un régime de brassage pneumatique.

Ainsi l'émulsification n'est pas un critère pertinent sur notre maquette eau-mercure. En dernier ressort nous devons préciser que la méthode de mesure des transferts que nous avons utilisée ne permet pas, par son principe même, de mesurer une éventuelle augmentation des transferts par émulsification interfaciale. En effet, le moteur de l'oxydation est la différence de potentiel entretenue à l'interface par l'intermédiaire du potentiostat. Ainsi, si une goutte de mercure passe dans la phase aqueuse recouvrante, elle ne sera plus active pour les transferts puisqu'elle sera déconnectée de l'ensemble du bain de mercure porté au potentiel électrique de travail.

## CHAPITRE III : DEFORMATION D'INTERFACE INDUITE PAR UNE EXCITATION ELECTROMAGNETIQUE BASSE FREQUENCE : MESURE DES TRANSFERTS DE MASSE ASSOCIES.

### I INTRODUCTION

Le chapitre I montre notamment que la mise au point d'une méthode expérimentale de suivi temporel des déformations locales de la surface libre du mercure permet de vérifier l'exactitude des prévisions de l'analyse linéaire de la stabilité de la surface, à savoir l'existence de trois types distincts de transition. Le chapitre II présente la méthode électrochimique de mesure des transferts aux interfaces que nous avons mise au point. Cette méthode est à même de fournir une information globale sur la déformation d'une interface liquide-liquide. Nous nous proposons donc dans ce chapitre d'appliquer cette méthode de mesure à l'étude des déformations de surface engendrées par une excitation électromagnétique basse fréquence. A ce point, il est utile d'attirer l'attention sur le fait que cette méthode implique la présence d'une phase aqueuse en recouvrement du bain de mercure. On étudiera donc non plus le cas d'une excitation de surface libre mais celui d'une interface mercure-phase aqueuse. D'où l'importance de connaître de façon précise les fréquences propres caractéristiques de cette interface.

"Dans quelle mesure la présence de la phase aqueuse modifie-t-elle les fréquences propres de la surface métallique ?"

La partie II de ce chapitre répond à cette question prioritaire, permettant par la suite de se placer avec certitude dans des conditions de résonance de l'interface. Une fois assurée cette connaissance des fréquences propres de l'interface, nous présentons dans la partie III les mesures de transferts de masse interfaciaux obtenues en configuration cylindrique. A l'aide de la configuration annulaire on peut obtenir des déformations simples de l'interface. Ceci permet une première confrontation de nos résultats avec les approches théoriques existantes. Cette confrontation est développée dans la partie IV de ce chapitre.

Nous insistons en conclusion sur l'intérêt de développer une théorie plus élaborée (reliant hydrodynamique et transfert de masse aux interfaces déformées périodiquement) pour l'étude générale des instabilités de surface.

## II FREQUENCES PROPRES D'UN SYSTEME BI-COUCHE

### II.1 Fréquences propres d'une surface libre

Dans une cuve cylindrique de rayon  $r$  contenant un liquide sur une profondeur  $h$ , les fréquences propres à la surface libre sont données par :

$$2\pi f_{m,n} = \left[ g \frac{\lambda_n}{r} \tanh \left( \frac{\lambda_n h}{r} \right) \right]^{1/2}$$

$m$  et  $n$  représentant respectivement le nombre d'onde azimutal et le nombre d'onde radial.

et	$g(\text{m.s}^{-2})$	: champ de gravité
	$r(\text{m})$	: rayon de la cuve
	$h(\text{m})$	: hauteur de liquide
	$\rho(\text{Kg.m}^{-3})$	: masse volumique
	$\lambda_n$	: le $n^{\text{ième}}$ zéro de la première dérivée de la fonction de Bessel d'ordre $m$ de la première sorte.

Cette formule a permis de viser correctement les différentes langues d'instabilité prédites par l'analyse linéaire, tout au moins pour les modes à grande longueur d'onde. Pour les modes élevés, c'est à dire possédant des longueurs d'onde faibles, la contribution de la tension superficielle ne peut plus être négligée. On peut alors considérer que le fluide est plongé dans un champ de gravitation d'autant plus intense que le mode choisi est élevé. Ainsi, on remplace  $g$  dans la formule précédente par l'expression :

$$g + \frac{\gamma}{\rho} \left( \frac{\lambda_n}{r} \right)^2$$

avec  $\gamma(\text{N.m}^{-1})$  : la tension superficielle.

### II.2 Fréquences propres avec recouvrement

Soient deux liquides superposés de masse volumique différente. Le calcul des fréquences propres à l'interface, en hypothèse de fluide parfait, conduit à la résolution d'une équation quadratique [24]. Ceci se traduit par le fait qu'il existe deux fréquences propres possibles de vibration pour un mode de déformation d'interface ( $m, n$ ) donné. Comme nous allons le vérifier expérimentalement, la différence entre ces deux fréquences dépend très fortement du rapport des masses volumiques à l'interface. De plus, l'analyse de Lamb [24]

permet de prévoir si le mode de déformation de l'interface présent à l'interface s'amplifie à la surface libre du liquide recouvrant. On trouve ainsi que lorsque le mode est excité à sa fréquence propre la plus basse, il possède une amplitude notable à l'interface. Dans le cas contraire, les déformations significatives sont présentes à la surface libre.

En fait, dans nos expériences, le système exciteur électromagnétique impose à la cuve une contrainte temporelle et non spatiale. Ainsi, le problème est de pouvoir déterminer quels sont les modes de surface présents pour une fréquence d'excitation donnée. Sur la cuve à mercure, le rapport de densité à l'interface reste toujours élevé. Il varie de 13,6 pour une interface mercure-eau à 6 pour une interface mercure-bromure de zinc. Ce rapport élevé donne lieu à un comportement spécifique que nous détaillerons au paragraphe IV.

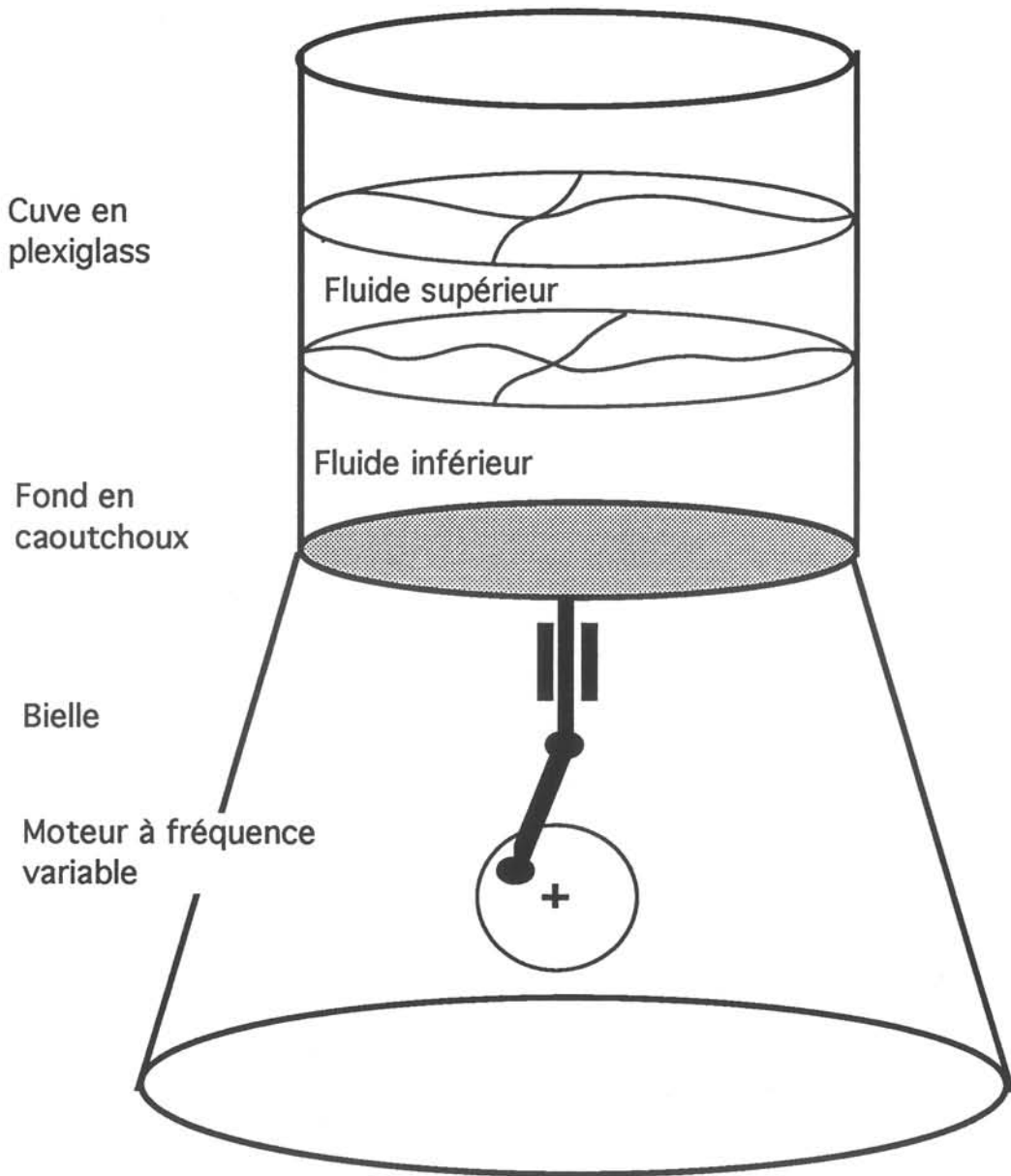
### **II.3 Sélection des modes à l'interface**

Afin que le lecteur cerne l'influence sur les fréquences propres d'un rapport de densité plus faible que dans le cas mercure-eau, le paragraphe suivant présente des résultats d'une expérience menée avec le couple Bromure de Zinc-Pentane. L'excitation paramétrique est obtenue en faisant vibrer le fond de la cuve à des fréquences choisies.

#### **II.3.1 Cas de l'interface Bromure de Zinc-Pentane**

Le dispositif expérimental est présenté figure 3.1. Pour des raisons d'étanchéité, le fond de la cuve n'est pas uniformément soumis à un mouvement sinusoïdal. Cependant, en première approximation, on peut considérer que ces conditions d'excitation sont proches de celles de l'expérience de Faraday (cf. chapitre I). Le rayon de la cuve est égal à 12,5 cm.





**Figure 3.1** : Schéma du dispositif expérimental à fond vibrant : l'amplitude et la fréquence de la déformation du fond de la cuve sont les deux paramètres ajustables de l'excitation. La fréquence du moteur est continûment variable de 0 à 10 Hz, tandis que l'amplitude peut prendre trois valeurs discrètes. Le rayon de la cuve est de 12,5 cm.

Ce dispositif expérimental a été choisi pour les raisons suivantes :

1 - une visualisation aisée de l'interface, ce qui ne permet pas l'excitation électromagnétique : en effet dans ce dernier cas, la hauteur du métal liquide est centrée sur la hauteur de la bobine afin de soumettre le volume de mercure à un champ magnétique le plus uniforme possible; la visualisation latérale des déformations de l'interface est alors impossible;

2 - la possibilité de faire varier le rapport des densités à l'interface : contrairement au cas de l'excitation électromagnétique à température ambiante qui oblige l'utilisation du mercure, l'excitation mécanique permet d'utiliser une variété infinie de liquides;

3 - l'excitation de Faraday est une excitation paramétrique plus simple que son homologue électromagnétique : comme présenté au cours du chapitre I, l'excitation électromagnétique peut donner naissance à des modes de surface à dépendance azimutale par l'intermédiaire de trois types de transition; dans le cas de l'excitation de Faraday, le développement de la première instabilité se fait toujours de façon sous-harmonique; pour une fréquence excitatrice donnée, l'origine de la présence d'un mode de déformation est donc aisée à déterminer.

Les conditions expérimentales choisies pour mettre en évidence la validité de l'analyse de Lamb sont les suivantes :

Fluide inférieur :  $\rho_1 = 2100 \text{ Kg/m}^3$  (solution de Bromure de Zinc)  
:  $h_1 = 8 \text{ cm}$

Fluide supérieur :  $\rho_2 = 628 \text{ Kg/m}^3$  (Pentane)  
:  $h_2 = 5 \text{ cm}$

Le liquide de plus haute densité est une solution de Bromure de Zinc, sel dont le grand avantage est de posséder un taux de dissolution inégalé qui permet d'obtenir des liquides ayant une viscosité proche de celle de l'eau et des densités variant de 1 à 3.

N.B. : Prudence quant à son utilisation éventuelle : la réaction de dissolution est fortement exothermique !

Dans ces conditions, les fréquences propres sont données par le tableau 3.1.

**Tableau 3.1** : Fréquences propres de l'interface ZnBr<sub>2</sub>-Pentane :  $\rho_1 = 2100 \text{ Kg.m}^{-3}$ ,  $h_1 = 8 \text{ cm}$ ,  $\rho_2 = 628 \text{ Kg.m}^{-3}$ ,  $h_2 = 5 \text{ cm}$ . Rayon de la cuve :  $r = 12,5 \text{ cm}$ .

m/n	1	2	3
0	2.76	3.73	4.50
	1.95	2.74	3.30
1	1.83	3.26	4.12
	1.12	2.37	3.03
2	2.45	3.65	4.45
	1.67	2.67	3.27
3	2.89	3.99	4.75
	2.06	2.93	3.49
4	3.25	4.30	5.02
	2.36	3.16	3.69
5	3.57	4.57	5.27
	2.61	3.36	3.88
6	3.86	4.83	5.51
	2.83	3.55	4.05

Pour une fréquence d'excitation :  $f_e = 5,82 \text{ Hz}$ , les modes (3,2) et (3,1) sont identifiés respectivement à l'interface ZnBr<sub>2</sub>-Pentane et à la surface libre du pentane par une observation vidéo (film vidéo interne Irsid). En se reportant au tableau précédent, on trouve que le mode (3,2) est amplifié à l'interface pour une fréquence de vibration égale à  $f_{3,2} = 2,93 \text{ Hz}$ . Tandis que le mode (3,1) est amplifié à la surface libre pour une fréquence  $f_{3,1} = 2,89 \text{ Hz}$ . Ces fréquences propres sont toutes deux proches de la fréquence :  $\frac{f_e}{2} = 2,91 \text{ Hz}$ , preuve que les modes observés sont obtenus par l'intermédiaire d'une transition de type sous-harmonique. Ce résultat montre clairement que l'analyse simple de Lamb est un outil prédictif utile pour la détermination des modes présents à une interface.

### II 3.2 Cas de l'interface mercure-phase aqueuse

Dans ce mémoire, toutes les expériences avec du mercure en configuration cylindrique ont été menées sur une cuve de rayon :  $r = 8,7 \text{ cm}$ . La valeur des fréquences propres est donnée par le tableau 3.2. Dans le cas mercure-phase aqueuse, le saut de densité étant très fort à l'interface seule la fréquence la plus basse (indiquée en gras sur le tableau) permet d'exciter à l'interface un mode (m,n) donné avec une amplitude non négligeable.

**Tableau 3.2 :** Fréquences propres de l'interface mercure-eau :  $\rho_1 = 13600 \text{ Kg.m}^{-3}$ ,  $\rho_2 = 1000 \text{ Kg.m}^{-3}$ ,  $h_1 = h_2 = 7,5 \text{ cm}$ ,  $\gamma = 0.38 \text{ N.m}^{-1}$ . Rayon de la cuve :  $r = 8,7 \text{ cm}$ . Ces valeurs sont celles retenues pour les mesures de transfert de masse à l'interface mercure-phase aqueuse sur cuve cylindrique présentées dans ce chapitre.

m/n	1	2	3
0	3,31 <b>3,06</b>	4.48 <b>4.16</b>	5.39 <b>5.01</b>
1	2,27 <b>2,00</b>	3.91 <b>3.63</b>	4.94 <b>4.59</b>
2	2.96 <b>2.72</b>	4.38 <b>4.07</b>	5.35 <b>4.97</b>
3	3.47 <b>3.22</b>	4.80 <b>4.46</b>	5.71 <b>5.30</b>
4	3.91 <b>3.63</b>	5.17 <b>4.80</b>	6.04 <b>5.61</b>
5	4.30 <b>4.00</b>	5.51 <b>5.12</b>	6.36 <b>5.90</b>
6	4.66 <b>4.32</b>	5.83 <b>5.42</b>	6.65 <b>6.18</b>
7	4.99 <b>4.64</b>	6.13 <b>5.70</b>	6.94 <b>6.44</b>

Au cours de ce chapitre, la validité de ce calcul fera l'objet de vérifications photographiques, ce qui permet le contrôle du mode dominant présent à l'interface. Nous présentons néanmoins un mode de vérification plus précis pour la fréquence propre du mode (0,1). La procédure expérimentale est la suivante : dans un premier temps, on excite de façon harmonique le mode (0,1), puis on suit à l'aide de la sonde résistive l'amortissement caractéristique de ce mode après l'arrêt de l'excitation électromagnétique (figure 3.3). Le spectre de Fourier correspondant à cette expérience donne très précisément la valeur  $f = 3,066 \text{ Hz}$  prédite par le tableau pour ce mode (figure 3.4).

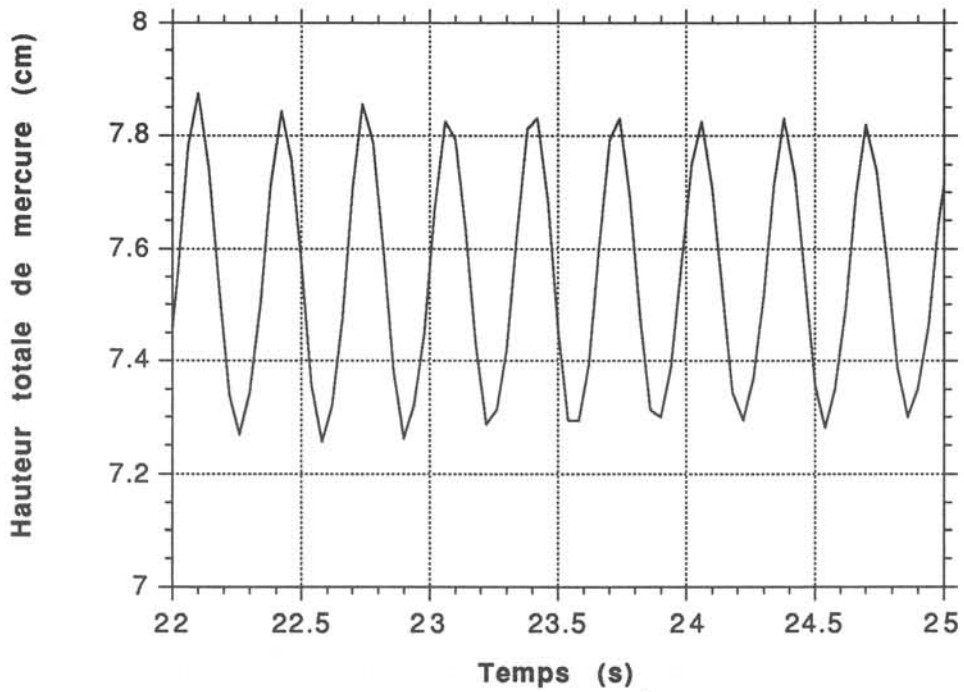
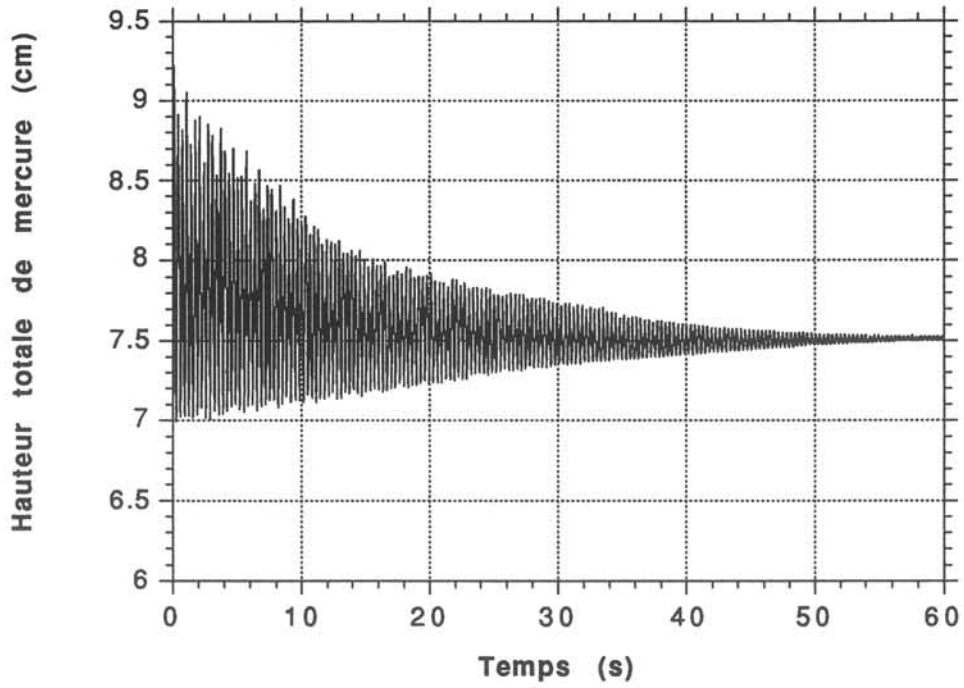
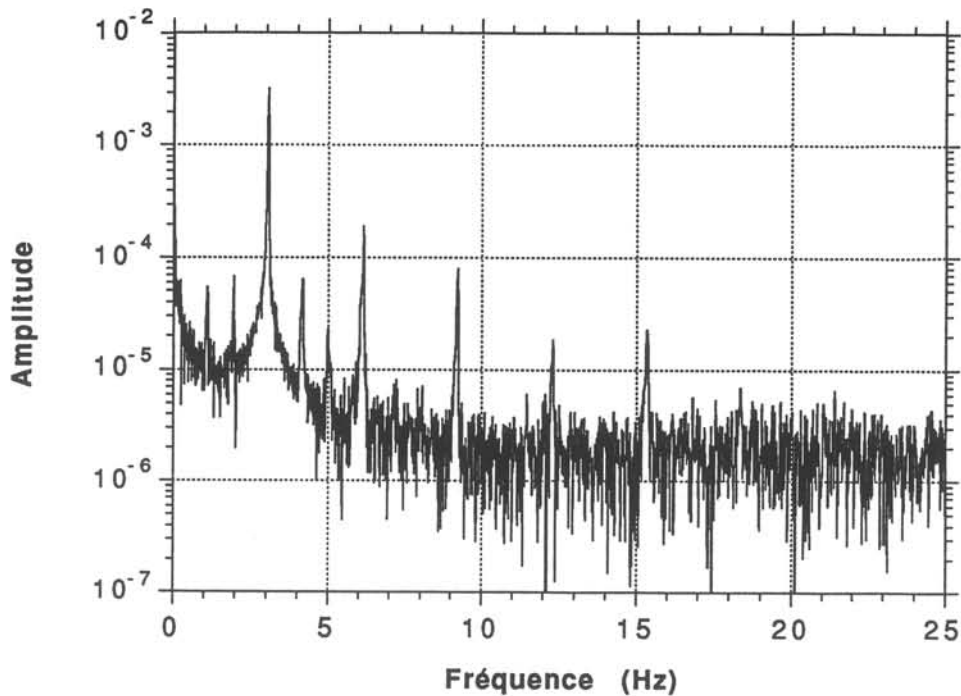


Figure 3.3 : Amortissement libre du mode (0,1) suivi à la sonde résistive. Vue d'ensemble (haut) et détail (bas). La sonde est placée au centre de la cuve.



**Figure 3.4** : Spectre de Fourier de l'amortissement libre du mode (0,1) Le pic dominant se situe à la fréquence  $f = 3.06$  Hz égale à la fréquence propre du mode (0,1) prédite par le tableau 3.2 pour une valeur de la tension interfaciale mercure-eau égale à  $0,38 \text{ N.m}^{-1}$ .

La valeur de la tension interfaciale peut dépendre fortement de la présence d'oxygène ou de dioxyde de carbone à l'interface. La valeur considérée dans nos calculs des fréquences propres a été choisie à l'aide de la référence [11]. C'est une valeur moyenne calculée à partir de la compilation de nombreux résultats expérimentaux. A l'inverse, certains auteurs se servent de la mesure de la fréquence d'amortissement d'un mode de résonance fondamental pour déterminer la valeur de la tension interfaciale d'un couple de liquides [25].

Ce nouveau résultat confirme la validité de l'analyse de Lamb pour le calcul des fréquences propres à une interface mercure-eau.

### III TRANSFERTS EN CONFIGURATION CYLINDRIQUE

Avant de présenter les résultats des expériences de transferts interfaciaux que nous avons réalisées pour différentes valeurs du couple de paramètres de l'excitation électromagnétique ( $I, f_B$ ) sur une cuve cylindrique, nous détaillons dans le paragraphe suivant la méthode suivie afin de s'assurer de la bonne reproductibilité de nos mesures.

### III.1 Reproductibilité des mesures

L'étude de la reproductibilité des mesures a été menée en quantifiant l'influence de la concentration initiale de l'amalgame sur le niveau moyen du courant de transfert ainsi que sur les fluctuations temporelles de ce courant.

#### III.1.1 Niveau moyen de transfert

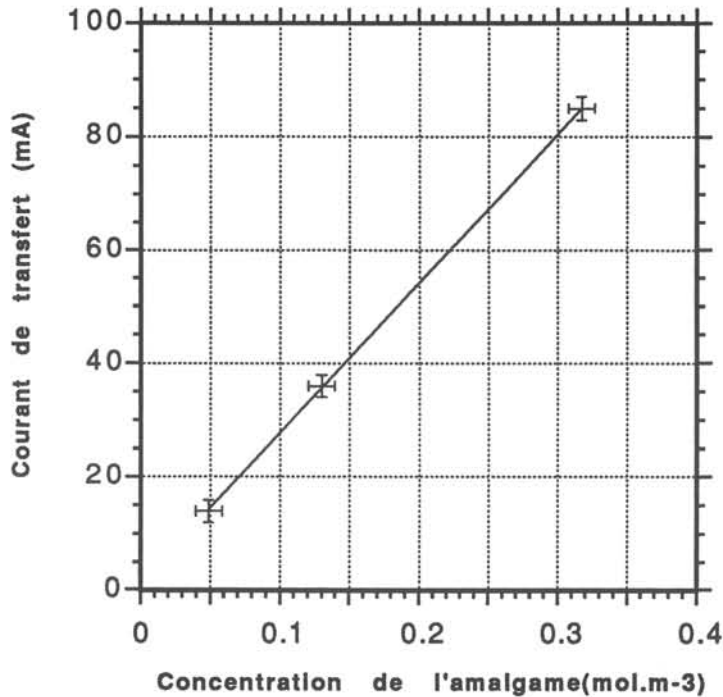
Le but de ce paragraphe est de montrer que le coefficient de transfert calculé pour un couple de paramètres de l'excitation électromagnétique ( $I$ ,  $f_B$ ) donné est indépendant de la concentration en Indium de l'amalgame. Nous nous assurons de cette manière qu'aucun effet de type Marangoni solutal, à même de créer une turbulence interfaciale d'origine chimico-capillaire, ne viendra interférer sur l'interprétation des résultats de nos mesures. Nous rappelons au lecteur qu'un des critères de sélection, qui nous avaient conduits à choisir l'Indium comme métal à amalgamer au cours du chapitre II, était que sa présence n'affecte pas la valeur de la tension interfaciale mercure-phase aqueuse. Nous présentons les résultats obtenus avec le couple de paramètres d'excitation suivant, donnant lieu à une réponse sous-harmonique de l'interface aisément reproductible :

$$f_B = 4,28 \text{ Hz} \quad \text{et} \quad I = 105 \text{ A.}$$

De la même façon que dans le cas du brassage pneumatique, on peut associer à un régime d'excitation donné le coefficient de transfert moyen défini comme suit :

$$\langle h \rangle = \frac{1}{nFS} \frac{\langle i \rangle}{C}$$

D'après cette formule, l'étude de la pente de la courbe du courant de transfert en fonction de la concentration de l'amalgame permet d'obtenir la valeur moyenne du coefficient de transfert. La figure 3.5 présente la variation du courant moyen de transfert en fonction de la concentration initiale de l'amalgame en Indium. Elle met en évidence que le courant moyen de transfert dépend linéairement de la concentration de métal dans l'amalgame. On associe donc une valeur unique de coefficient de transfert au régime d'excitation étudié, quelle que soit la concentration de l'amalgame.



**Figure 3.5 :** Evolution du courant de transfert moyen  $i$  en fonction de la concentration initiale de l'amalgame pour :  $f_B=4,28$  Hz et  $I= 105$  A. L'erreur absolue de mesure est de  $\pm 1$  mA sur le courant de transfert et de  $\pm 1$  mg sur la masse d'Indium placée dans le bain de mercure.

Le courant de transfert moyen varie linéairement avec la concentration de l'Indium dans l'amalgame. Le choix de l'Indium comme métal pour l'amalgame était donc bien fondé. La pente de cette droite permet de calculer le coefficient de transfert associé à ce régime :

$$k = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}.$$

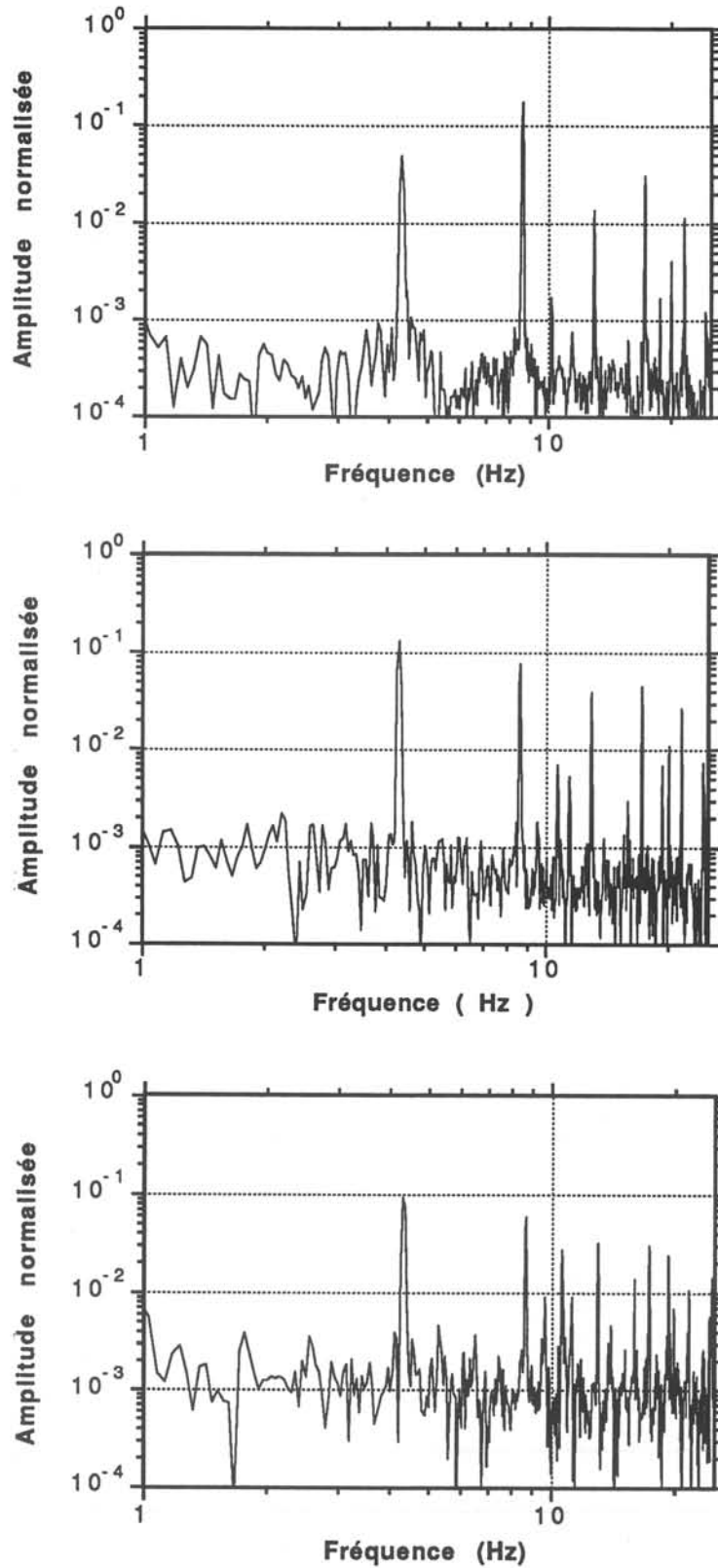
Ceci, apporte la preuve de l'absence d'effets chimico-capillaires à l'interface durant le transfert. Ce résultat légitime donc le choix de l'Indium comme métal à amalgamer.

### III.1.2 Fluctuations du courant de transfert

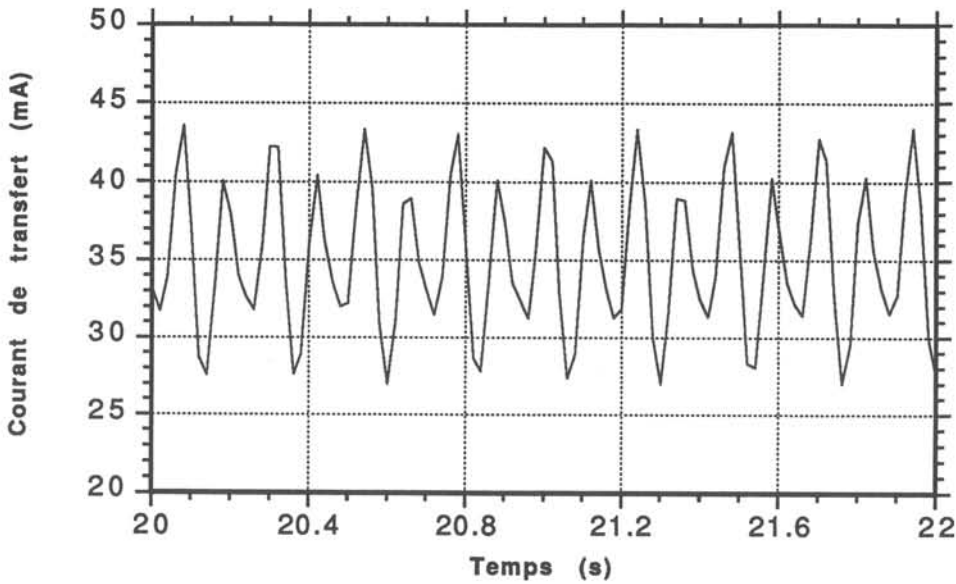
L'analyse des fluctuations du courant de transfert, et notamment des fréquences caractéristiques de celles-ci, doit permettre d'une part de prouver que c'est bien un régime de type sous-harmonique qui se développe à l'interface, et d'autre part de quantifier l'effet de la composante capacitive du courant de transfert.

La figure 3.6 présente les spectres fréquentiels des fluctuations du courant de transfert obtenus pour trois concentrations initiales de l'amalgame. La figure 3.7 donne l'allure typique des fluctuations du courant de transfert pour les paramètres d'excitation définis précédemment.





**Figure 3.6 :** Spectres des fluctuations du courant de transfert pour  $f_B=4,28$  Hz et  $I=105$  A.  
 Courant moyen de 70 mA (haut), 19 mA (milieu), 2,8 mA (bas).  
 La durée d'acquisition est de 20,48 s avec  $f_a=50$ Hz. La bonne reproductibilité des spectres pour une durée d'acquisition relativement courte, (environ 80 fois la période du champ magnétique) est une preuve de la reproductibilité du comportement de la surface pour un régime de type sous-harmonique imposé par le couple de paramètres  $(I, f_B)$ .

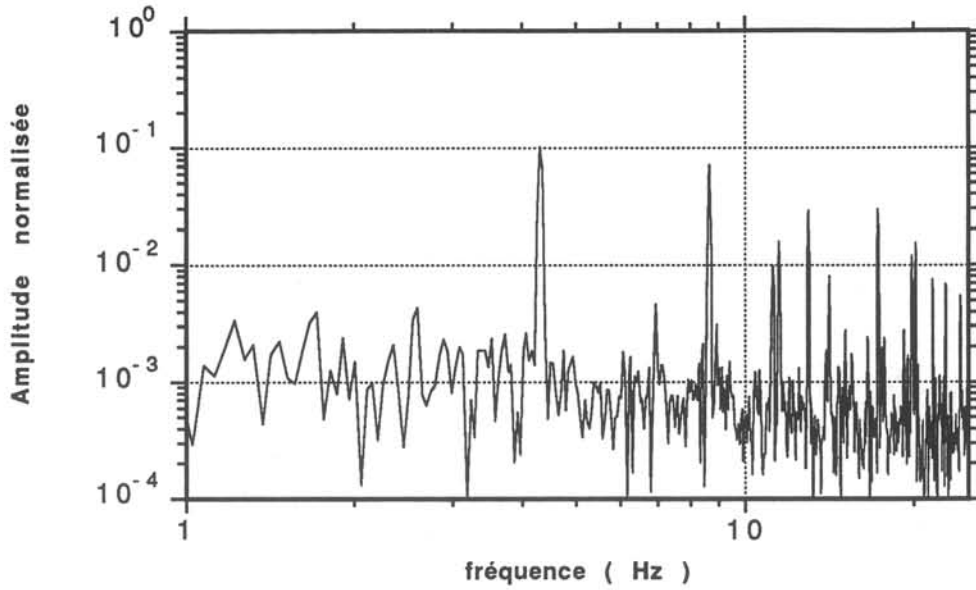


**Figure 3.7 :** Fluctuation typique du courant de transfert pour  $f_B=4,28$  Hz et  $I= 105$  A.  
Concentration initiale de l'amalgame égale à :  $0,13 \text{ mol.m}^{-3}$ .

De la même façon qu'au chapitre II, nous avons normalisé les amplitudes de ces spectres, afin de mettre en évidence les éventuels écarts au comportement purement faradique de nos mesures. Pour des concentrations décroissantes de l'amalgame on constate que :

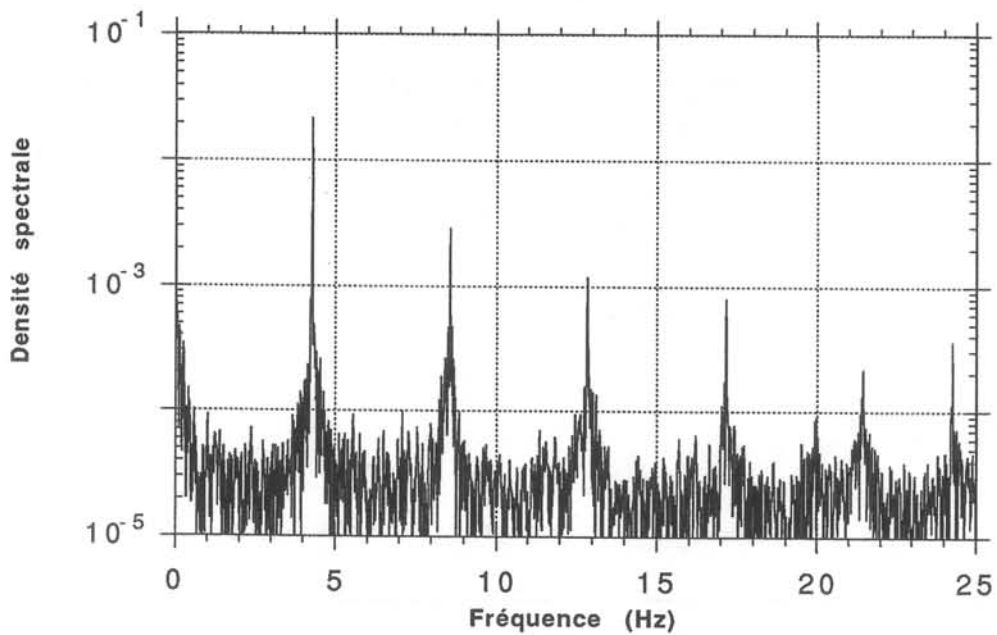
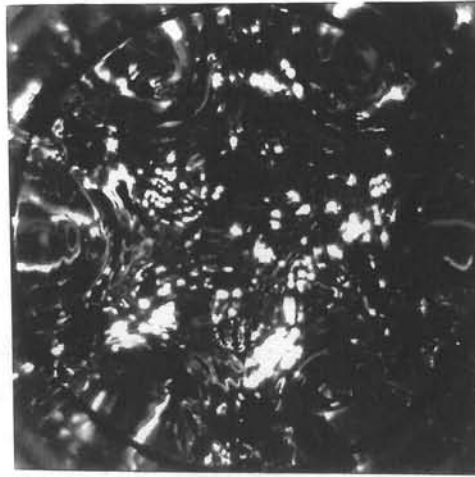
- 1- l'amplitude des pics dont la fréquence est supérieure à 10 Hz augmente;
- 2- l'amplitude du pic à  $2f_B$  diminue.

Nous pensons que la première observation n'a pas une origine physique, mais qu'elle est liée à notre protocole de mesure. En effet, les trois mesures de transfert correspondant aux spectres présentés ont été réalisées avec la même gamme de sensibilité du voltmètre numérique. La gamme n'était pas optimale pour la lecture des courants de transfert faibles. Ceci peut générer, par une discrétisation insuffisante de la tension d'entrée, des pics pour des fréquences supérieures à celles des phénomènes physiques. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons réalisé une expérience complémentaire de transfert donnant un niveau moyen du courant de transfert relativement élevé (48 mA), mais lu par l'intermédiaire d'une résistance dix fois plus faible que dans les expériences précédentes. On observe alors de nouveau le renforcement du spectre pour des pics aux fréquences supérieures à 10 Hz. (Spectre de la figure 3.8).



**Figure 3.8 :** Spectre des fluctuations du courant de transfert pour un courant moyen de 48 mA, obtenu en utilisant une gamme de sensibilité du voltmètre non optimale. De la même façon que dans les spectres milieu et bas de la figure 3.4, on retrouve une augmentation du nombres de pics correspondant à des fréquences supérieures à 10 Hz.

Afin de présenter notre hypothèse sur l'origine de l'observation 2, nous devons préciser les déformations d'interface que nous avons engendrées lors de ces expériences. La photographie de la figure 3.9 montre la déformation de l'interface obtenue lors de ces expériences ainsi que le spectre des fluctuations de hauteur correspondantes, mesurées à l'aide de la sonde résistive.



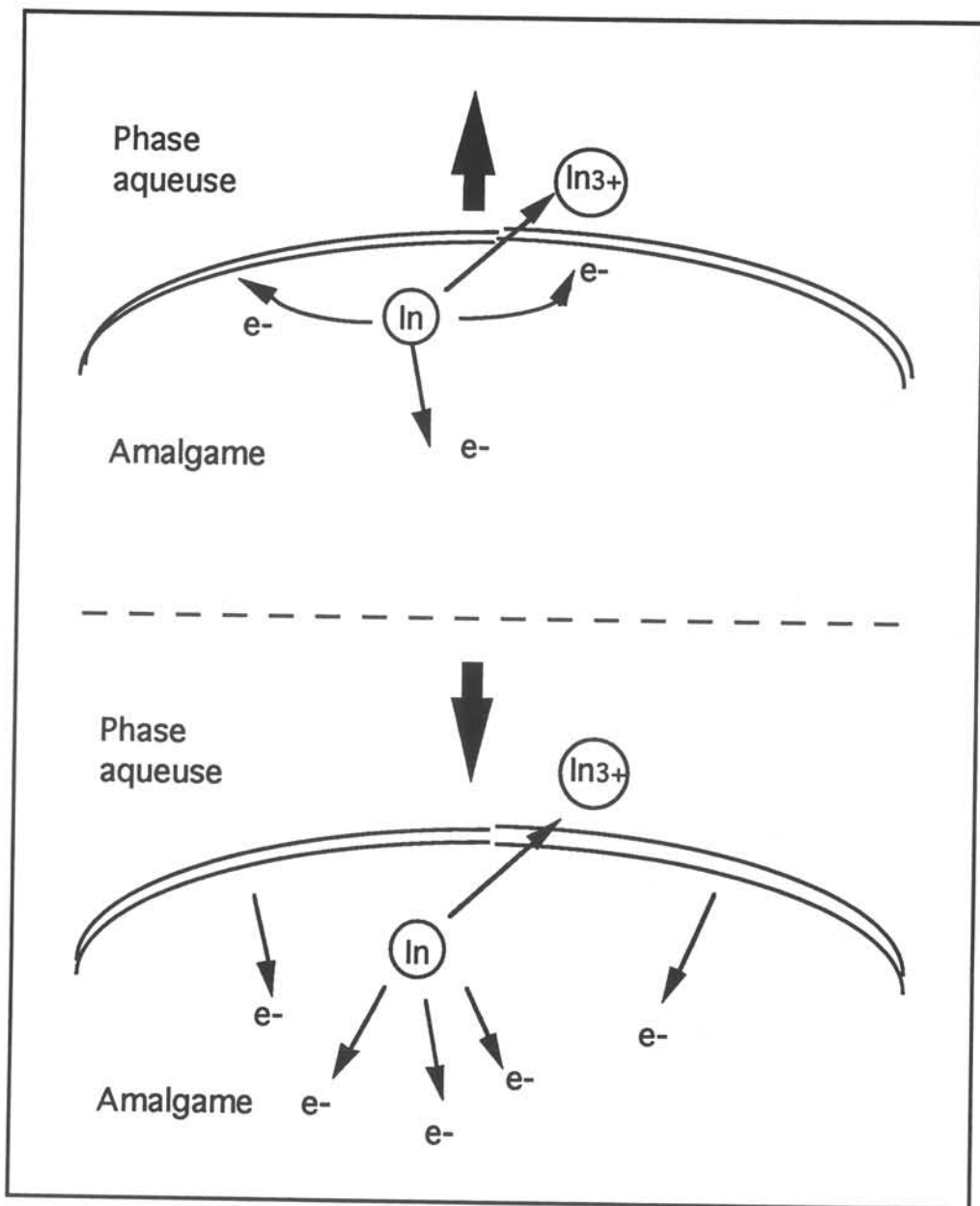
**Figure 3.9 :** Photographie de la déformation de l'interface à travers la couche d'eau recouvrante (haut), et spectre de Fourier correspondant des fluctuations de hauteur interfaciale mesurées à l'aide de la sonde résistive.  $f_B=4,28$  Hz et  $I=105$  A. La sonde résistive est située à 1 cm du bord extérieur de la cuve sur un diamètre correspondant à des déformations de surface maximales. La présence du mode (6,1) à l'interface pour cette fréquence d'excitation atteste la validité du calcul des fréquences propres d'interface présenté tableau 3.2.

L'application du champ magnétique à la fréquence  $f_B$  a donc donné naissance à la croissance du mode (6,1) à l'interface par l'intermédiaire d'une transition sous-harmonique. Si, en première approche, on considère que seul ce mode est présent à l'interface, on peut dire que toutes les demi-périodes du champ magnétique la déformation de surface est équivalente à la précédente à une rotation de  $\pi/6$  près. Ceci explique de façon qualitative l'observation d'un pic important, à deux fois la fréquence du champ, dans les spectres de fluctuations de transfert. En effet les variations de transfert sont à priori reliées aux variations de surface d'échange ainsi qu'à celles du champ de vitesse. Afin d'expliquer la décroissance de ce pic de transfert pour des concentrations décroissantes de l'amalgame nous allons faire appel de nouveau à la notion de courant capacitif. Comme nous l'avons vu au chapitre II, contrairement à la composante faradique du courant, la composante capacitive est indépendante de la concentration de l'amalgame. Ainsi, son effet devient sensible pour les faibles concentrations de l'amalgame. D'autre part, l'excitation électromagnétique provoquant une oscillation périodique de l'interface, on assiste à la succession des deux phases suivantes :

1- une phase d'augmentation de l'aire d'échange : le courant faradique dû à l'oxydation de l'Indium augmente aussi; la capacité de la double couche électronique étant supposée constante pour un potentiel de travail fixé, une partie des électrons provenant de l'oxydation est utilisée pour charger la double couche de l'interface dont l'aire augmente;

2- une phase de diminution de l'aire d'échange : le courant dû à l'oxydation de l'Indium diminue tandis que la surface se décharge puisque son aire diminue.

Les représentations schématiques de ces phénomènes sont données par la figure 3.10.



**Figure 3.10 :** Effet de l'augmentation (en haut) et de la diminution (en bas) de l'aire de l'interface mercure-phase aqueuse sur les composantes faradique et capacitive du courant de transfert .

Ce raisonnement permet de montrer de façon qualitative que le courant capacitif est en opposition de phase avec le courant faradique lié à l'augmentation de l'aire de l'interface. Ceci explique l'atténuation du pic de transfert à  $2f_B$  dans les spectres fréquentiels des fluctuations de transfert lorsque le courant moyen diminue. Pour mener à bien ce raisonnement de type qualitatif, nous avons supposé que seul le mode (6,1) était responsable de la déformation de l'interface. Au vu de la photographie de la figure 3.9, la réalité semble être beaucoup plus complexe. D'autres mesures sont donc nécessaires afin de pouvoir analyser plus finement la relation entre déformation de surface et courant de transfert.

### III 1.3 Conclusions

Deux faits marquants concernant la reproductibilité des mesures se dégagent de cette étude :

- 1- le courant moyen de transfert est indépendant de la concentration de l'amalgame;
- 2- l'effet du courant capacitif reste négligeable si nous travaillons avec des courants de transfert suffisamment importants.

Ainsi, dans les mesures de transfert que nous allons maintenant présenter pour différentes valeurs du couple  $(f_B, I)$ , nous avons veillé à ajuster la concentration initiale de l'amalgame de façon à ce que le courant moyen de transfert reste supérieur à 30 mA.

## III.2 Transition sous-harmonique et transfert

### III.2.1 Introduction

Afin de pouvoir déterminer les paramètres pertinents qui influencent le transfert de l'Indium à l'interface amalgame-phase aqueuse, nous devons nous placer dans des cas de déformation simple de l'interface. Ainsi, nous avons étudié les transferts de masse associés à des déformations de l'interface issues de transitions de type sous-harmonique.

La cuve cylindrique a été retenue pour cette étude car dans cette géométrie les langues d'instabilité sous-harmoniques sont alors largement dominantes dans le diagramme de stabilité, ce qui rend improbable la présence de compétition de modes. De cette façon, en ajustant la fréquence du champ magnétique on peut s'assurer de la présence à l'interface d'un mode dominant de type  $(m,1)$ . Expérimentalement, on disposera alors des informations suivantes pour un couple donné de paramètres d'excitation  $(f_B, I)$  :

- la mesure du courant électrochimique résultant du transfert de l'indium à l'interface;
- la mesure locale de la déformation de l'interface par sonde résistive.

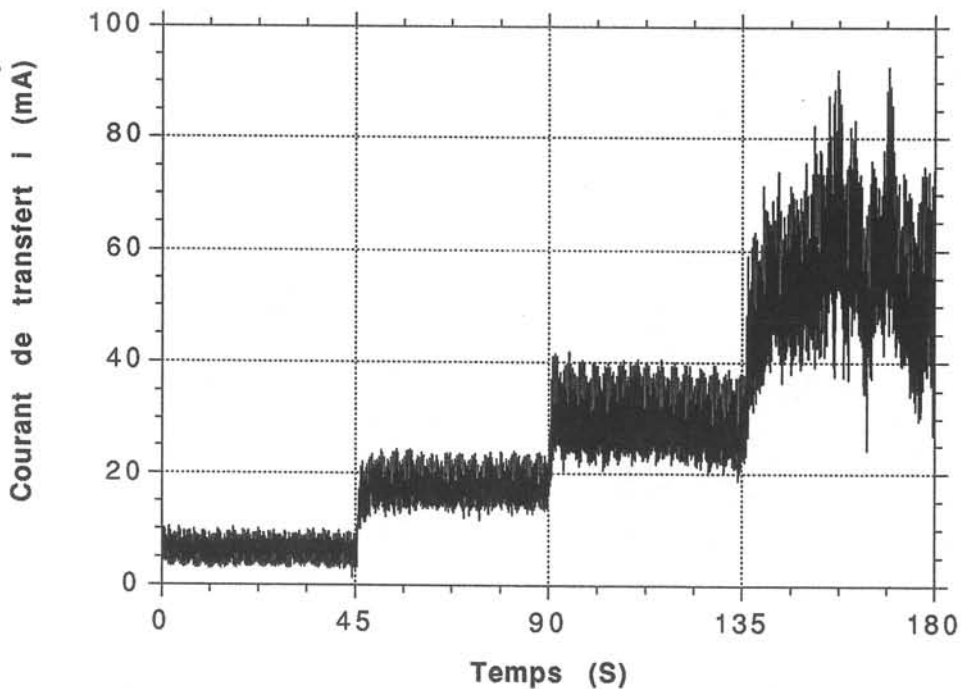
Pour les modes de surface de type  $(m,1)$ , il est alors possible à partir de cette dernière mesure, d'estimer l'augmentation de l'aire de l'interface réactive associée à un couple de paramètres  $(f_B, I)$  donné.

### III.2.2 Exploitation d'une courbe de transfert

Nous détaillons sur un cas particulier la méthode de mesure des transferts que nous avons appliquée pour chaque fréquence d'excitation, avant de présenter l'ensemble des résultats au prochain paragraphe. La figure 3.11 présente l'influence de l'augmentation de l'intensité  $I$  traversant l'inducteur sur le courant de transfert  $i$ . La fréquence du champ magnétique est fixée à  $f_B=4,70$  Hz. L'intensité  $I$  est incrémentée de 30 A toutes les quarante secondes. L'intensité varie donc dans la plage 75 - 165 A. Cette plage pourra sembler trop restreinte. Ce choix est imposé par les deux raisons suivantes :

- la transition sous-harmonique n'intervient que rarement en-dessous de la valeur de l'intensité du courant inducteur  $I = 75$  A;

- la valeur  $I = 165$  A est proche de la valeur maximale du courant que peut délivrer le générateur basse fréquence utilisé au laboratoire.

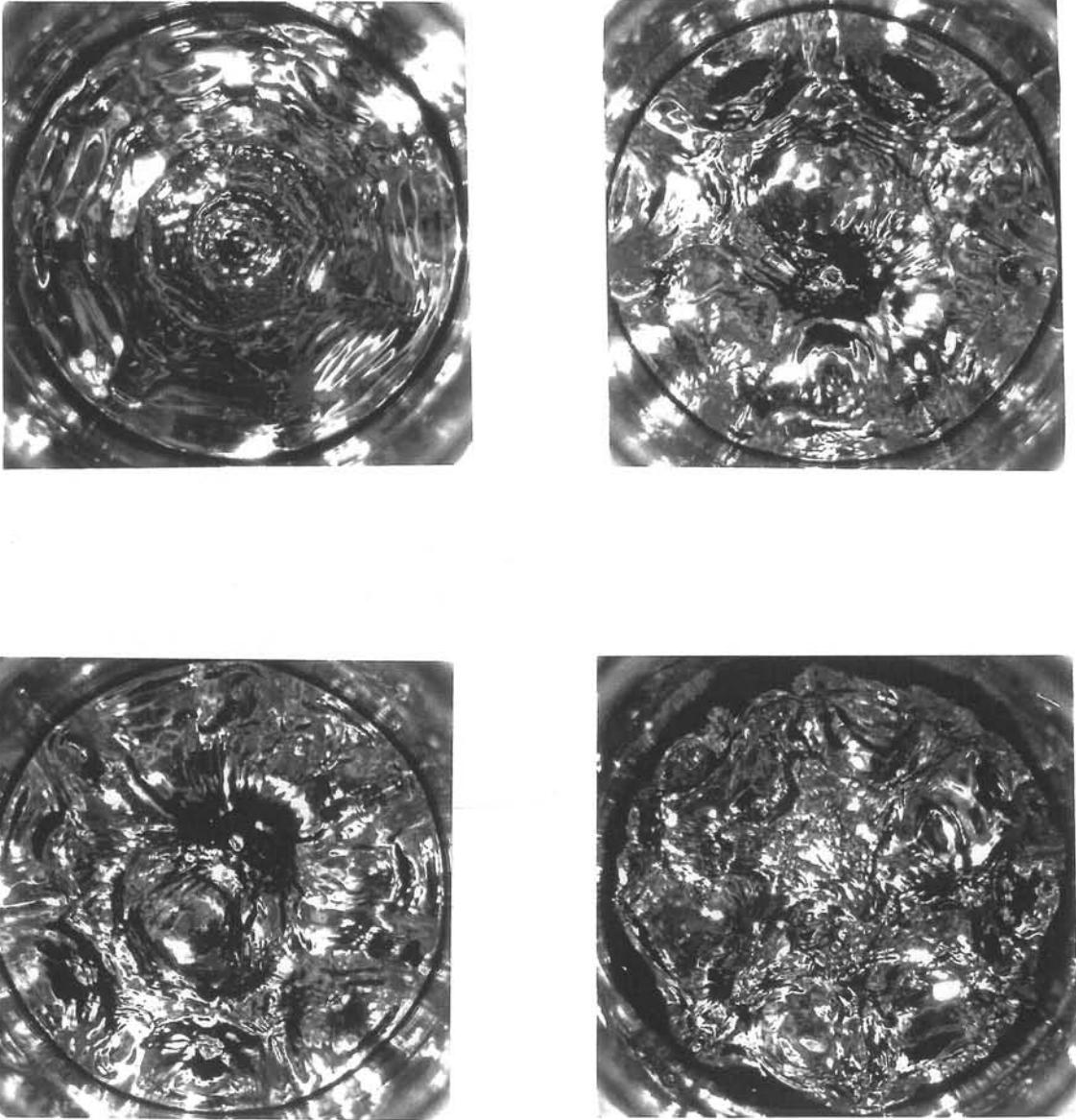


**Figure 3.11** : Mesure du courant de transfert  $i$  pour une fréquence du champ magnétique égale à :  $f_B=4,70$  Hz. L'intensité du courant exciteur prend successivement les valeurs  $I = 75$ , 105, 135 et 165 A.

Pour la fréquence d'excitation  $f_B = 4,70$  Hz, la déformation d'interface obtenue par transition sous-harmonique est celle du mode (7,1). La figure 3.12 présente les photographies des déformations d'interface correspondant aux conditions d'excitation de cette expérience. Pour la valeur la plus faible de l'intensité, le régime concentrique coexiste avec le mode (7,1). Pour  $I = 105$  et 135 A, la déformation de surface possède sept maxima suivant la direction



azimutale. Pour  $I = 165$  A, la symétrie d'ordre sept reste présente bien que l'augmentation de l'importance des ondes capillaires à l'interface gêne l'analyse de la photographie. La figure 3.13 présente les spectres de Fourier du courant de transfert  $i$  mesuré à l'aide de la méthode de transfert pour  $I = 105, 135$  et  $165$  A. Ces spectres apportent la preuve que les déformations de surface des photographies sont issues d'une transition de type sous-harmonique comme nous l'expliquons maintenant.



**Figure 3.12** : Photographies des déformations d'interface pour  $f_B = 4,70$  Hz. De gauche à droite et de haut en bas :  $I = 75, 105, 135, 165$  A

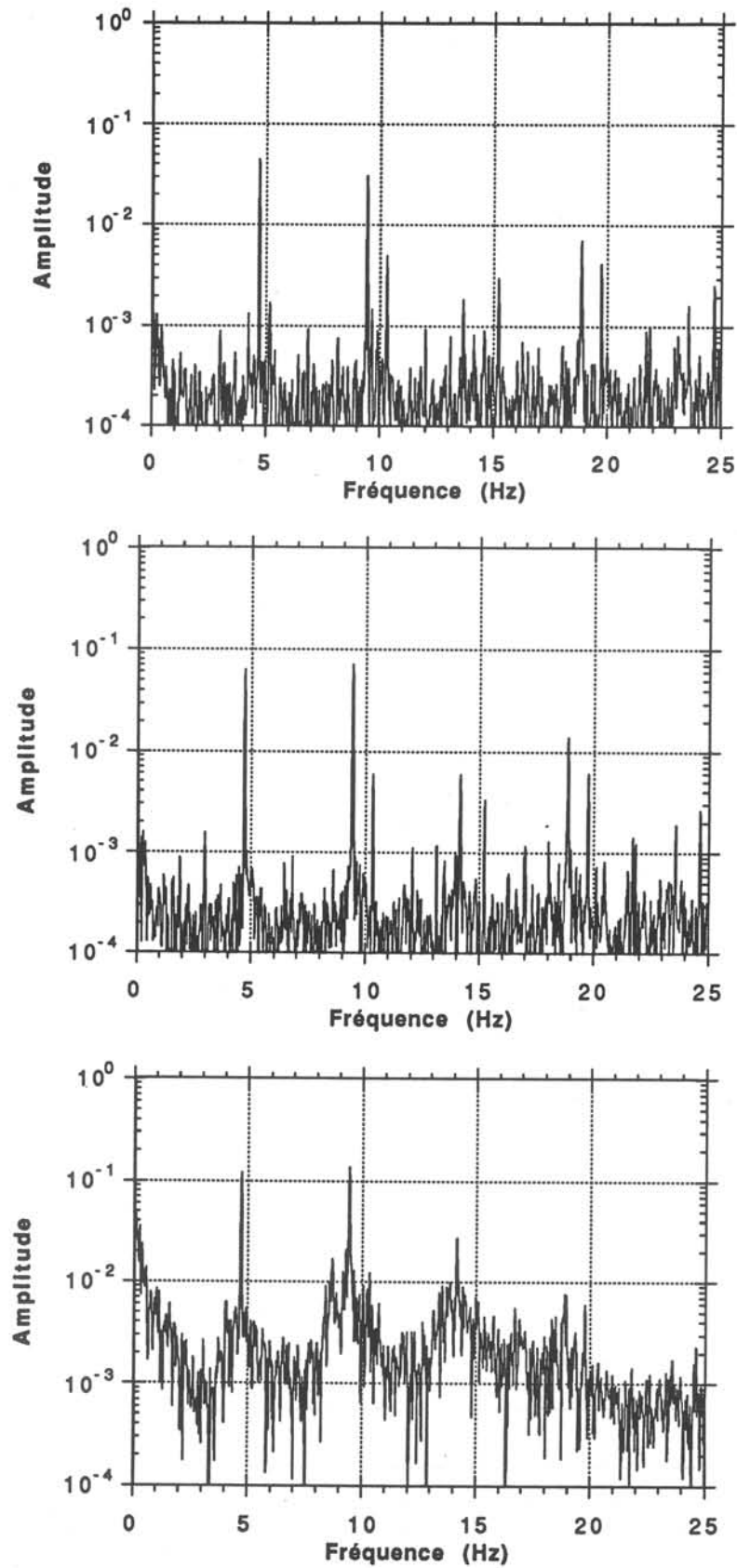


Figure 3.13 : Spectres de Fourier du courant de transfert pour  $f_B = 4,70$  Hz.  
 $I = 105$  A (haut),  $I = 135$  A (milieu) et  $I = 165$  A (bas).

Nous avons exclu de cette présentation le cas  $I = 75$  A, la déformation d'interface associée n'étant pas clairement sous-harmonique car la valeur de l'intensité  $I$  est trop proche du seuil de transition. Pour les trois autres conditions d'excitation, les spectres de Fourier du courant de transfert montrent, quelle que soit l'intensité  $I$  considérée, la suprématie de deux pics oscillant à  $f_B$  et à  $2 f_B$ . Nous détaillons l'origine de ces deux pics :

- pic à  $2 f_B$  : localement l'interface se déforme à la fréquence du champ  $f_B$ , ainsi l'aire de l'interface est maximale toutes les demi-périodes du champ. Ce pic est donc lié à la fluctuation de l'aire de l'interface réactive;

- pic à  $f_B$  : son origine n'est pas liée à la déformation de l'interface. Les spectres de Fourier de la figure 3.13 ne présentent pas de pic à la fréquence  $f_B/2$ . Galpin et al. [3] montrent que dans le cas d'un régime sous-harmonique, le spectre d'énergie des mouvements oscillatoires sous la surface libre possède un pic important à la fréquence du champ magnétique.

La présence simultanée des deux pics montre donc en première analyse que les fluctuations du courant de transfert possèdent une origine mixte. Elles sont liées d'une part aux modifications de l'aire interfaciale et d'autre part aux oscillations de la vitesse au sein du bain.

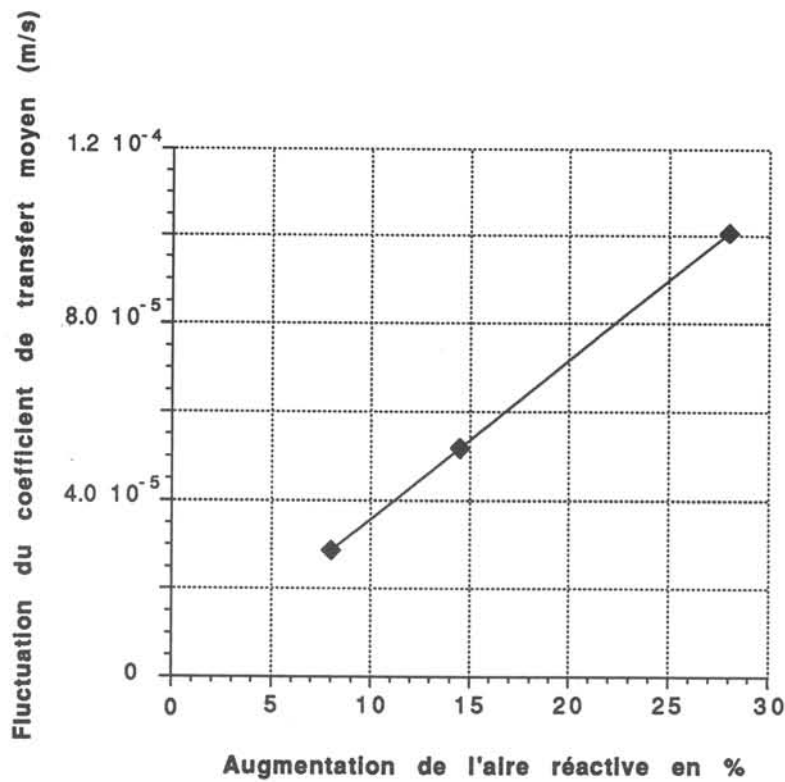
Adjacent au pic à  $2 f_B$ , on trouve dans les spectres de transfert un pic oscillant à la fréquence  $f = 10,4$  Hz. Son amplitude est importante pour les spectres correspondant aux intensités  $I = 105$  et  $135$  A et s'affaiblit pour  $I = 165$  A. Nous associons ce pic à une déformation de l'interface à la fréquence  $f = 5,2$  Hz. Cette fréquence correspond à la présence à l'interface du mode (9,1) obtenu par transition sous-harmonique. Les mesures locales de hauteur ne faisaient pas apparaître cette faible compétition de modes issus de transitions sous-harmoniques, car elles sont obtenues en ajustant visuellement les sondes résistives sur les maxima du mode dominant. La mesure globale de transfert constitue donc un outil plus puissant que la mesure résistive pour la détermination de la déformation d'une interface.

A ce stade, malgré la relative complexité des spectres, il est tentant d'essayer de relier plus finement déformation de l'interface et courant de transfert. A cette fin, nous avons estimé l'augmentation de l'aire de l'interface réactive à partir de la mesure locale de la déformation de l'interface. Les résultats obtenus, en supposant que seul le mode (7,1) intervient dans l'augmentation de l'aire, sont présentés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3 :** Estimation de l'augmentation de l'aire réactive à partir de la mesure de la valeur maximale de déformation interfaciale.  $f_B = 4,70$  Hz.

Intensité du courant (A)	Hauteur maximale rapportée au rayon de la cuve	Gain d'aire réactive rapporté à l'aire de l'interface au repos
105	0,09	8 %
135	0,13	15 %
165	0,2	28 %

La figure 3.14 montre que la fluctuation du courant de transfert varie linéairement en fonction du gain d'aire interfaciale. Ce résultat semble indiquer que malgré la déformation complexe de l'interface, c'est le mode (7,1) obtenu par transition sous-harmonique qui génère le gain le plus significatif d'aire réactive.



**Figure 3.14 :** Fluctuation du coefficient de transfert en fonction du gain d'aire réactive estimé à partir des mesures de déformation de l'interface réalisées avec la sonde résistive.

### III.2.3 Confrontation des résultats de transfert pour trois transitions de type sous-harmonique

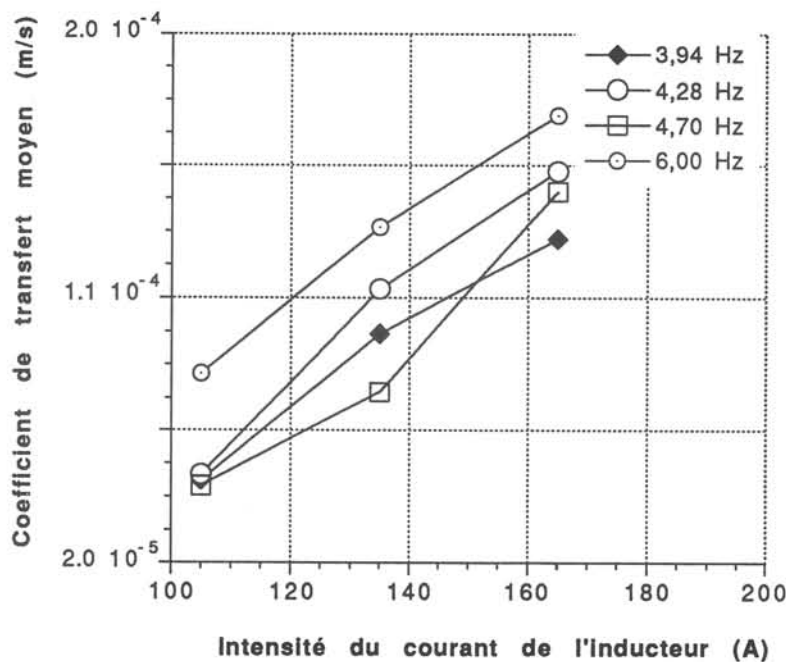
Afin de pouvoir comparer les informations provenant des courbes de transfert obtenues à différentes fréquences, nous devons définir un coefficient de transfert indépendant de la concentration en Indium utilisée pour chaque expérience. Ainsi on pose par analogie avec le régime limite diffusif :

$$\langle h \rangle = \frac{\langle i \rangle}{n F C S}$$

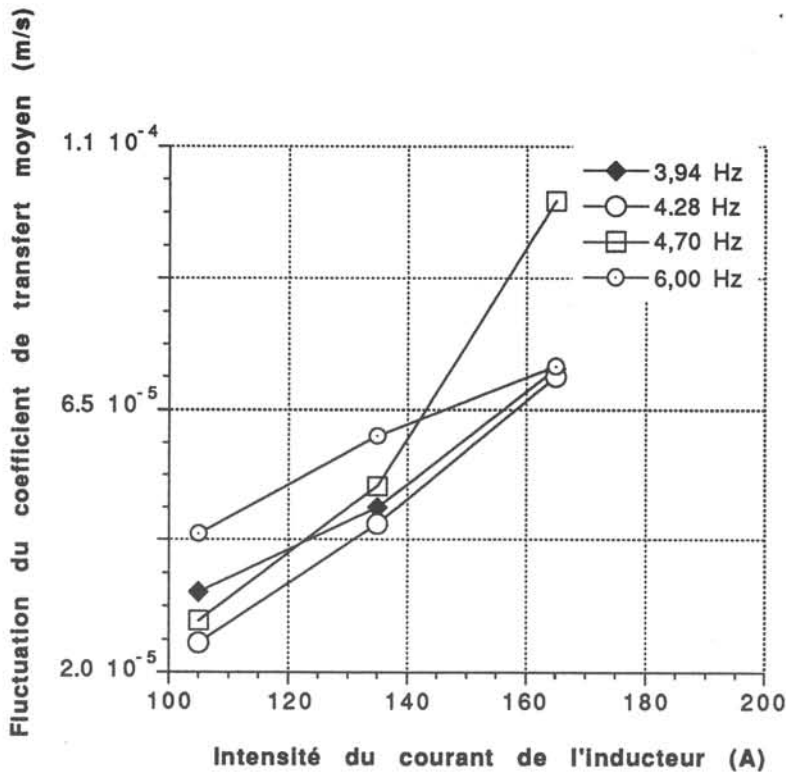
La moyenne du signal  $i$  étant effectuée sur un temps court par rapport au temps caractéristique de décroissance du courant, on peut considérer la concentration  $C$  du bain comme constante. Dans la gamme de paramètres ( $f_B$ ,  $I$ ) utilisée, une moyenne sur une période de 20 s est acceptable. De même, on peut définir un coefficient de transfert fluctuant noté  $\tilde{h}$  tel que :

$$\tilde{h} = \frac{\tilde{i}}{n F C S}$$

Ces définitions données, nous présentons avec les figures 3.15 et 3.16 les résultats obtenus pour quatre valeurs de fréquence du champ donnant lieu à des réponses sous-harmoniques de l'interface.



**Figure 3.15 :** Coefficient de transfert moyen en fonction de l'intensité  $I$  du courant excitateur pour trois valeurs de fréquence donnant lieu à des réponses sous-harmoniques de l'interface vis-à-vis de la partie pulsante des forces de Laplace.



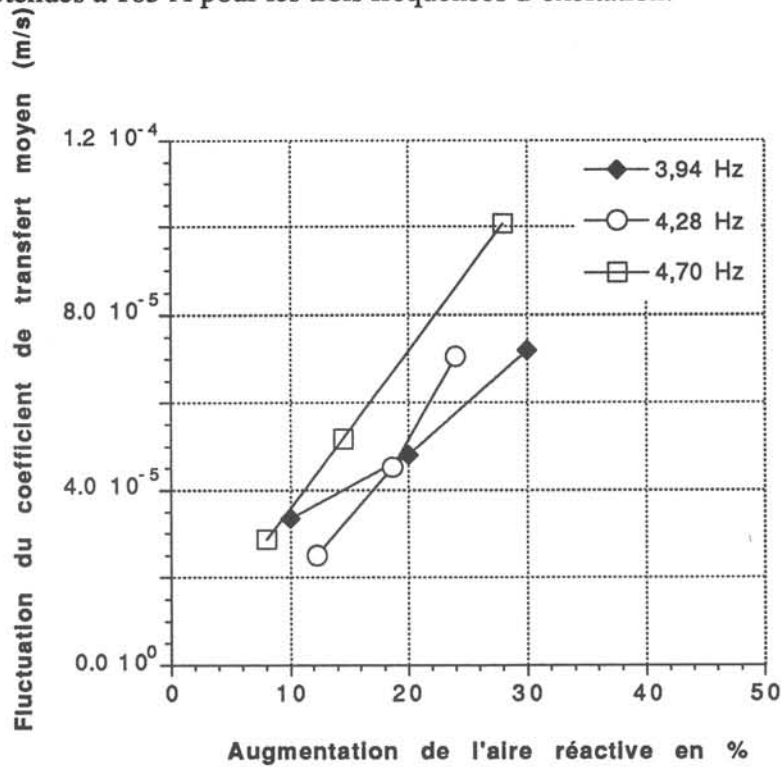
**Figure 3.16 :** Fluctuations maximales du coefficient de transfert en fonction de l'intensité  $I$  du courant exciteur pour quatre valeurs de la fréquence du champ magnétique.

### III.2.3.1 Fluctuations du coefficient de transfert

La figure 3.17 donne la relation entre les fluctuations du coefficient de transfert et l'augmentation de l'aire de l'interface réactive calculée numériquement, pour les valeurs de fréquence du champ magnétique  $f_B=3,94, 4,28$  et  $4,70$  Hz, à partir des mesures des hauteurs interfaciales réalisées dans chacune de ces conditions d'excitation. La loi est en bonne approximation linéaire pour la fréquence  $f_B=4,70$  Hz (cf. figure 3.14). Cette variation linéaire laisse penser que c'est principalement l'augmentation et la diminution périodique de l'aire de l'interface réactive qui est à l'origine des fluctuations du courant de transfert dans nos expériences. Pour  $f_B=3,94$  Hz, la loi de variation observée est plus faible. Nous pensons que cette différence provient de la concentration trop faible en Indium de l'amalgame dans le cas de cette dernière expérience, provoquant d'une part l'atténuation des fluctuations par l'action de la composante capacitive du courant de transfert et d'autre part une erreur relative plus grande sur la mesure de la fluctuation du coefficient de transfert.

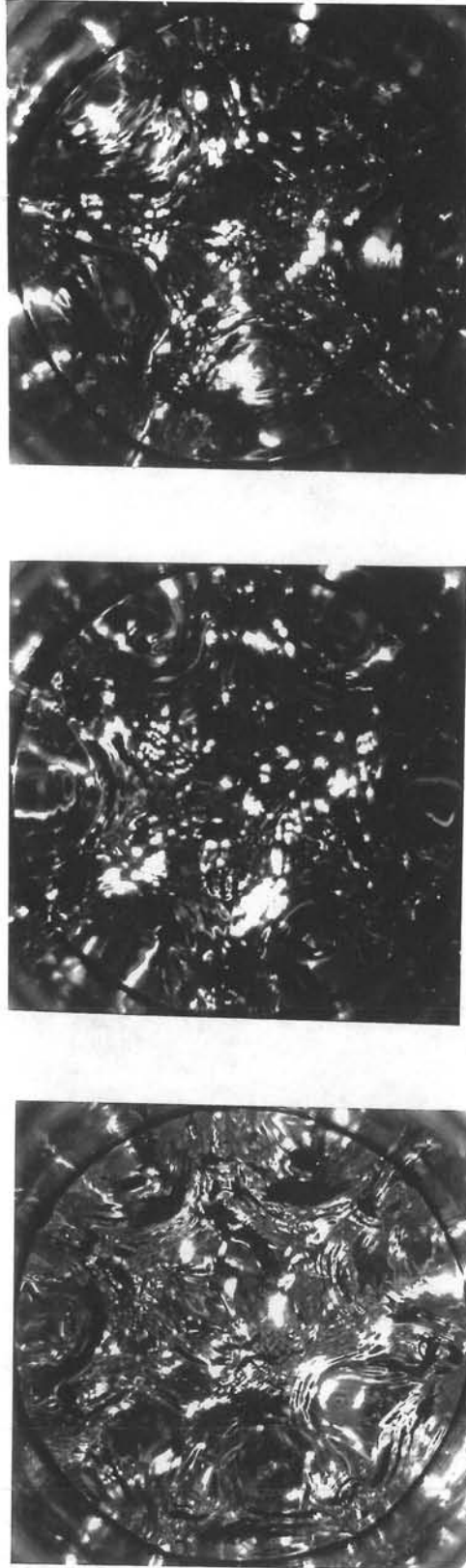
Pour  $f_B=4,28$  Hz, la loi de variation observée est plus forte que dans le cas à  $4,70$  Hz. Malgré la plage restreinte d'observation, nous pensons que cette pente supérieure à l'unité possède une origine physique. Elle peut provenir d'une sous-estimation de l'aire de l'interface réactive : nous pensons en effet que dans le cas de l'excitation à  $4,28$  Hz il y a avènement à l'interface mercure-phase aqueuse de déformations provenant non seulement de la transition sous-harmonique visée mais aussi d'une transition par combinaison de modes. Afin

d'expliquer ce point de vue, nous présentons figure 3.18 les photographies des déformations d'interface obtenues à 105 A pour les trois fréquences d'excitation.



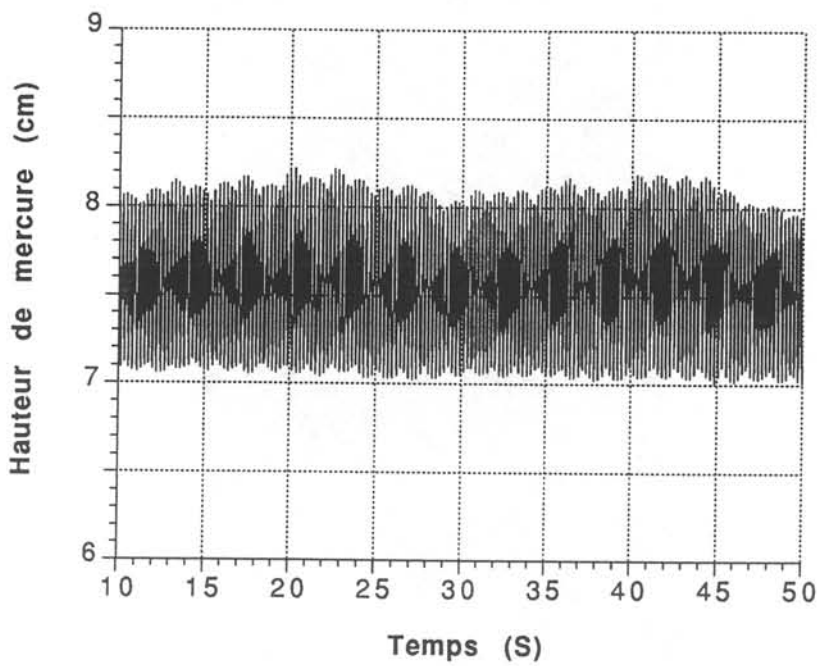
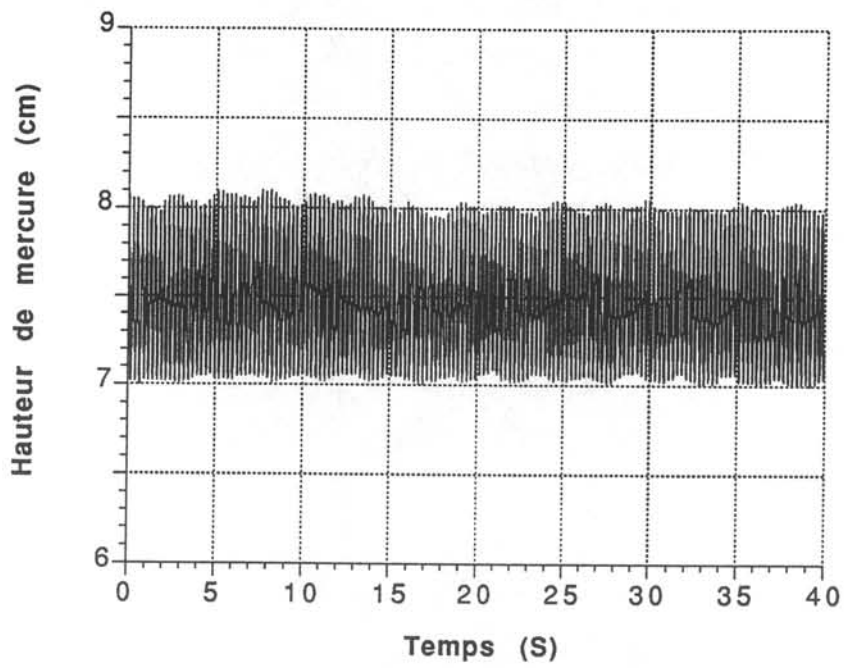
**Figure 3.17 :** Fluctuations maximales du coefficient de transfert en fonction de l'augmentation de l'aire de l'interface réactive estimée numériquement à partir des mesures de hauteur interfaciale réalisées à l'aide de la sonde résistive.

L'observation des photographies des déformations interfaciales permet de conclure que les excitations aux fréquences 3,94 et 4,70 Hz donnent lieu à une déformation d'interface à dépendance azimutale impaire tandis que cette dernière est paire pour la fréquence d'excitation  $f_B=4,28$  Hz. De plus, on constate expérimentalement que les déformations de surface à dépendance azimutale paire sont plus difficiles à obtenir que leurs homologues à dépendance impaire. Pour éclaircir ce propos nous présentons figure 3.19 des suivis de déformation d'interface typique par sonde résistive dans les cas  $f_B=4,28$  Hz et 4,70 Hz. On observe que les modulations de l'amplitude sont beaucoup plus fortes dans le cas pair que dans le cas impair. Rappelons maintenant une propriété du diagramme de stabilité mise en évidence au cours du chapitre I : les langues d'instabilité sous-harmoniques donnant lieu à des déformation de surface de type (m,1) sont proches en fréquence des langues donnant lieu à une combinaison de modes de surface du type (m-2,1) avec (m-2,2). Ainsi, nous attribuons la modulation des amplitudes dans le cas pair à la présence à l'interface des modes provenant de la transition par combinaison la plus proche en fréquence. Le fait que ce comportement soit spécifique aux modes pairs peut être expliqué par un raisonnement portant sur les ruptures de

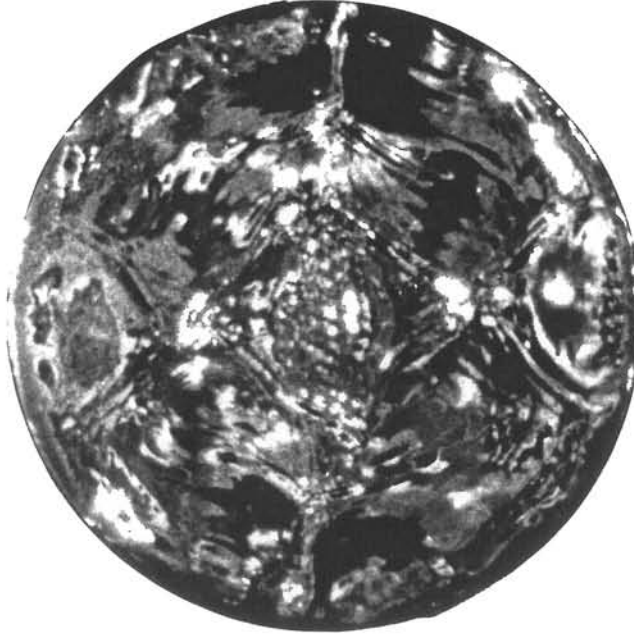


**Figure 3.18** : Photographies des déformations interfaciales sur cuve cylindrique pour  $I = 105$  A et  $f_B = 3,94$  Hz (haut),  $f_B = 4,28$  Hz (milieu),  $f_B = 4,70$  Hz (bas).





**Figure 3.19** : Suivis de déformation d'interface à l'aide de la sonde résistive pour  $I = 105$  A.  $f_B = 3,94$  Hz (haut) et  $f_B = 4,28$  Hz (bas). Les modulations de l'amplitude de déformation sont beaucoup plus marquées dans le deuxième cas.



**Figure 3.20** : Présence simultanée à la surface libre du mercure d'un mode à dépendance azimutale  $m=4$  issu d'une transition par combinaison de fréquences et d'un mode à dépendance azimutale pair  $m=6$  issu d'une transition sous-harmonique.

symétrie nécessaires pour la coexistence à l'interface d'un mode issu d'une transition sous-harmonique avec ceux issus de la transition par combinaison. La photographie de la figure 3.20 illustre ce phénomène en montrant la coexistence d'un mode à symétrie 4 issu d'une transition par combinaison avec un mode à symétrie 6 issu d'une transition de type sous-harmonique. La déformation globale associée à cette compétition possède encore une symétrie de rotation d'ordre 2. Il n'a pas été possible de mettre en évidence ce genre de structure dans le cas impair et nous avançons comme explication le fait que la déformation globale de la surface ne posséderait plus alors aucune symétrie de rotation.

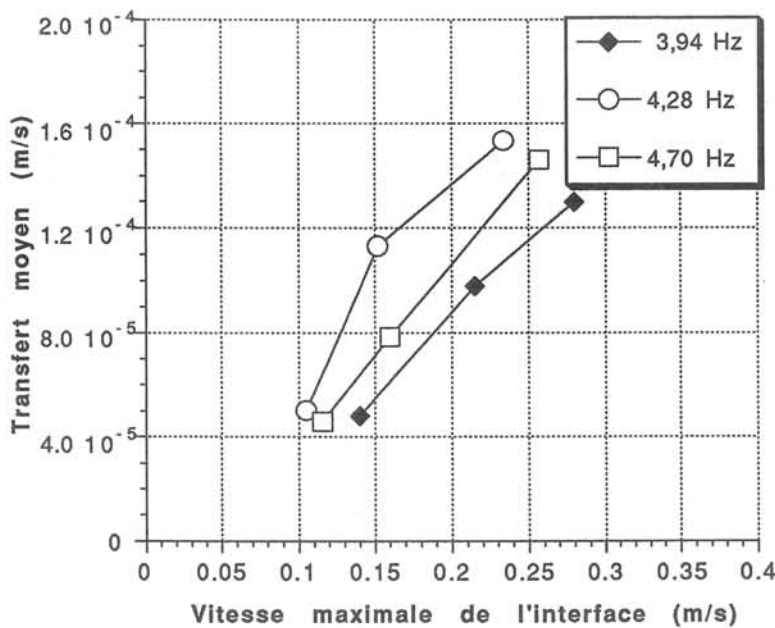
Pour le cas  $f_B = 4,28$  Hz, La conclusion est donc la suivante : supposer que seul le mode issu de la transition sous-harmonique est présent à l'interface conduit à une sous-estimation du gain d'aire réactive dûe à la présence à l'interface des modes issus de la transition avec combinaison adjacente. Les fluctuations de transfert présentées figure 3.17 sont donc exprimées en fonction d'un gain d'interface réactive sous-estimé, donnant une loi de variation plus forte que dans le cas bien défini d'une transition sous-harmonique à dépendance azimutale impaire (cas de l'excitation à 4,70 Hz).

### III.2.3.2 Valeur absolue du coefficient de transfert

En première approximation, les variations des fluctuations du coefficient de transfert peuvent donc être corrélées à une information de type "statique" (l'augmentation de l'aire interfaciale). Ceci n'est évidemment plus possible dans le cas où l'on s'intéresse à l'évolution du niveau moyen de transfert. Nous devons alors chercher le paramètre dynamique pertinent. C'est ici qu'apparaît le plus clairement l'intérêt d'avoir choisi des régimes de type sous-harmonique (ou à dominante sous-harmonique comme nous venons de le voir) pour ces expériences de transfert. Il est en effet aisé d'associer alors à chacun des couples de paramètres d'excitation ( $f_B$ ,  $I$ ) une vitesse caractéristique de l'interface définie comme suit :

$$V_i = 2 \pi f_B h,$$

$f_B$  étant la fréquence du champ magnétique et  $h$  la hauteur maximale de déformation de l'interface mesurée pour chacun des régimes d'excitation à l'aide de la sonde résistive. La figure 3.21 présente les variations du coefficient de transfert en fonction de la vitesse  $V_i$ .



**Figure 3.21** : Variation du coefficient de transfert en fonction de la vitesse maximale  $V_i$  de l'interface estimée à partir des mesures de déformation maximale de l'interface réalisées pour chacun des régimes à l'aide de la sonde résistive.

En posant :  $k \propto V_i^a$ , on trouve respectivement pour 3,94, 4,28 et 4,70 Hz :  $a = 1,46$ , 1,38, et 1,43. L'exposant plus faible trouvé dans le cas  $f_B = 4,28$  Hz milite en faveur de l'argumentation que nous avons développée au paragraphe III.2.3.1 sur le comportement spécifique des modes à symétrie azimutale paire. En effet, la mesure de la vitesse interfaciale

maximale est dans ce cas une information moins pertinente puisque la présence sous-jacente d'une transition avec combinaison rend la déformation de surface réelle difficile à évaluer.

Nous allons interpréter ces résultats à la lumière de ceux obtenus en configuration annulaire que nous présentons dans le paragraphe suivant.

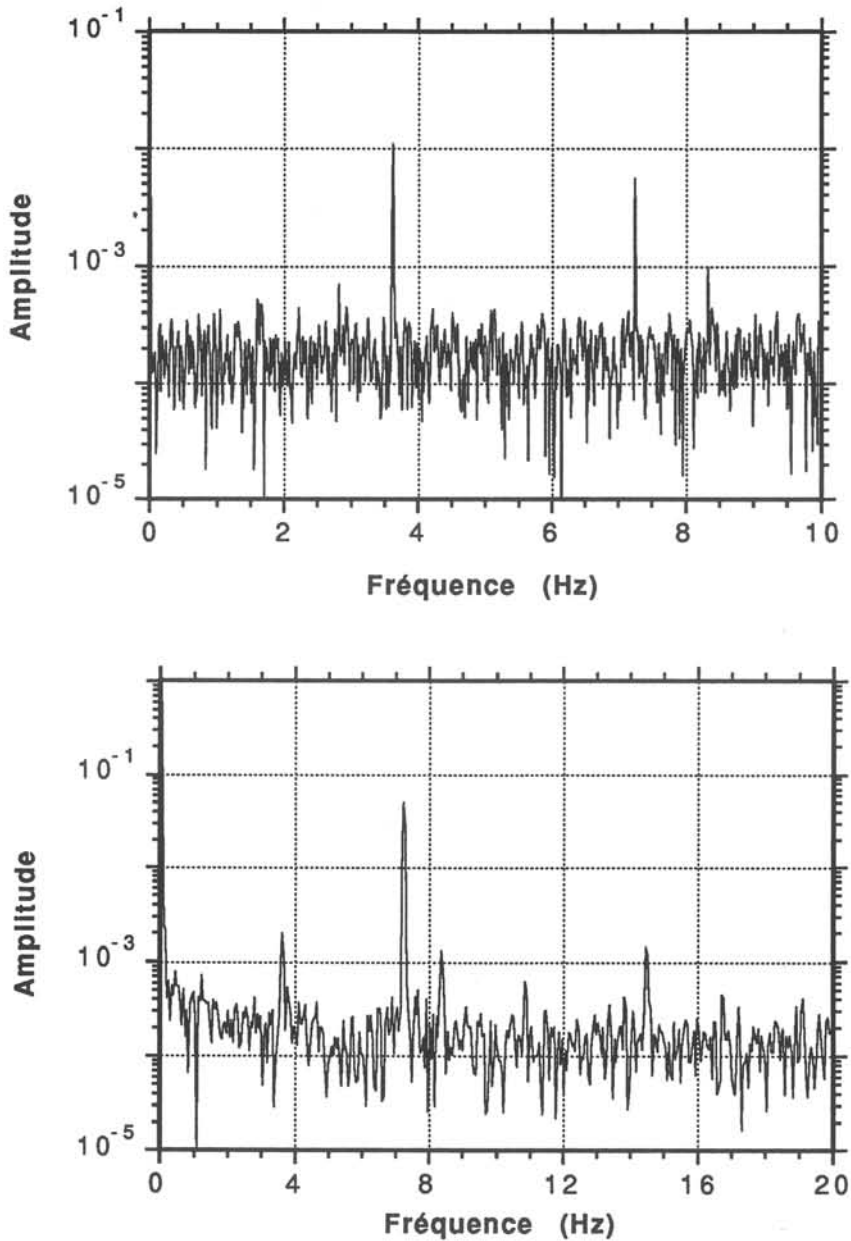
## IV TRANSFERT EN CONFIGURATION ANNULAIRE

Le but des expériences de transfert en géométrie annulaire est double. Premièrement, nous voulons obtenir une déformation de surface la plus simple possible afin de pouvoir relier sans ambiguïté la vitesse interfaciale au niveau de transfert absolu. Deuxièmement, nous voulons observer la traduction en termes de transfert de l'avènement d'une compétition de modes à l'interface.

### IV.1 Régime sous-harmonique et vitesse caractéristique d'interface

Contrairement au cas cylindrique, il est difficile de faire varier l'intensité du courant exciteur en conservant un même mode de déformation d'interface. Ceci est la conséquence de la coexistence, dans le diagramme de stabilité correspondant à la configuration annulaire, des langues d'instabilité d'origine sous-harmonique avec celles donnant lieu à des combinaisons de modes. Il est par contre possible d'obtenir, près du seuil d'instabilité, des déformations d'interface beaucoup plus simples que dans le cas cylindrique. Ainsi pour :  $f_B=3,613$  Hz et  $I=75$  A, nous obtenons à l'interface un mode (5,1) à faible déformation. La figure 3.22 montre les spectres de Fourier de transfert et de hauteur obtenus dans ces conditions d'excitation. On retrouve le même type de réponse à l'excitation que dans le cas sous-harmonique cylindrique. Cependant l'importance du pic à la fréquence  $f_B$  dans le spectre de transfert est beaucoup moins marquée que dans le cas cylindrique. Ceci est le résultat de notre choix expérimental d'utiliser une hauteur faible de mercure dans ces expériences ( $h_{Hg}=2$  cm). Ainsi le champ de vitesse dans l'ensemble du bain résulte de l'oscillation de la surface. L'amplitude maximale de déformation crête à crête de l'interface est mesurée à l'aide de la sonde résistive. On trouve :  $h_{c,c}=1$  cm pour  $I=75$  A. La valeur du rapport entre l'amplitude ( $a = \frac{h_{c,c}}{2}$ ) et la longueur d'onde azimutale caractéristique de la déformation de l'interface est alors faible. Ainsi :

$$r = \frac{a}{\lambda} = \frac{5a}{2\pi r_{\text{moyen}}}$$



**Figure 3.22** : Spectres de Fourier de hauteur interfaciale (haut) et de transfert (bas) obtenus en configuration annulaire pour  $f_B = 3,613$  Hz et  $I = 75$  A.

Ce qui équivaut dans notre configuration annulaire à  $r \cong \frac{1}{16}$ . Nous nous situons donc dans un domaine de perturbations faibles de l'interface. Ceci nous permet de supposer que la déformation est symétrique vis-à-vis du plan de l'interface au repos. On peut alors décrire cette déformation par la fonction suivante :

$$a(t) = a \sin\left(\frac{2\pi}{T_B} t\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$

avec :  
 $t$ (s) : temps  
 $T_B$ (s) : période du champ magnétique  
 $x$ (m) : abscisse suivant la direction azimutale curviligne

Le rapport  $r$  étant faible, on peut approcher la vitesse moyenne de l'interface par la double intégration suivante :

$$V_{\text{moy}} = a \frac{4}{\lambda} \int_0^{\lambda/4} \frac{4}{T_B} \int_0^{T_B/4} \left[ \frac{2\pi}{T_B} \cos\left(\frac{2\pi}{T_B} t\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \right] dt dx$$

$$V_{\text{moy}} = \frac{16}{4\pi^2} a \frac{2\pi}{T_B} = 0,4 V_i$$

Le raisonnement qui suit va montrer l'utilité de ce calcul.

#### IV.2 Niveau absolu de transfert et vitesse interfaciale

Nous nous proposons d'interpréter les résultats de transfert par référence à la corrélation de Davies. Les expériences menées sur la cuve cylindrique ont permis de mettre en évidence que, dans le cas d'une déformation sous-harmonique de la surface, la variation du coefficient de transfert en fonction de la vitesse d'interface était proche de :

$$k \propto V_i^{3/2}$$

Justifions ce résultat par une approche basée sur l'analyse dimensionnelle. A nombre de Schmidt élevé, on peut considérer que le facteur limitant le transfert d'Indium à l'interface est sa diffusion dans la couche limite de diffusion côté métal. Ainsi on peut supposer que le coefficient de transfert dépend d'une part des propriétés physiques de l'interface (c'est-à-dire la tension interfaciale,  $\gamma_i$  et le saut de masse volumique,  $\rho_i$ ) et d'autre part de facteurs dynamiques qui se réduisent au coefficient de diffusion de l'Indium côté métal ( $D_{In}$ ) et à la vitesse fluctuante caractéristique de l'écoulement aux abords de l'interface ( $V_0$ ). Ceci conduit à poser :

$$k \propto D^a \rho^b V_0^c \gamma^d$$

qui peut se réduire à la forme :

$$k \propto \left(\frac{D\rho V_0}{\gamma}\right)^a V_0$$

Une des hypothèses de départ était que le phénomène limitant le transfert est la diffusion de l'Indium dans la couche de diffusion. L'existence de cette couche de *diffusion instationnaire* adjacente à l'interface conduit à choisir :  $a = 1/2$ . On obtient alors :

$$k \cong \beta \left[\frac{D\rho}{\gamma}\right]^{1/2} V_0^{3/2}$$

Davies [19] parvenait à cette expression à l'aide d'un raisonnement semi-empirique. La comparaison de corrélations expérimentales obtenues par de nombreux auteurs lui permettait de donner au coefficient  $\beta$  la valeur 0,32. Le problème essentiel pour l'application de la formule précédente est l'estimation de la vitesse pertinente à injecter dans celle-ci. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier un régime hydrodynamique très simple en configuration annulaire, permettant d'estimer de façon précise la vitesse caractéristique de déplacement de l'interface. Ainsi pour  $f_B = 3,163$  Hz et  $I = 75$  A, le coefficient de transfert moyen calculé à partir de la valeur mesurée du courant de transfert est :

$$k = 2.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

D'autre part, la vitesse interfaciale que nous allons faire intervenir dans le modèle de Davies est la vitesse moyenne que nous avons définie au paragraphe précédent, c'est-à-dire :

$$V_{\text{moy}} = 0,4 V_i \text{ soit : } V_{\text{moy}} = 4,5 \text{ cm.s}^{-1}$$

En prenant :  $\rho_i = 12600 \text{ Kg.m}^{-3}$ ,  $D_{In} = 1,4.10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  et  $\gamma_i = 0,35 \text{ N.m}^{-1}$ , on trouve :  
 $k = \beta 6,87.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ , ce qui implique :

$$\beta \cong 0,29.$$

Cette valeur est proche de celle proposée par Davies. A ce stade, il est tentant d'utiliser la corrélation de Davies pour estimer les transferts dans les expériences menées sur cuve cylindrique. Nous allons donc calculer la vitesse moyenne de déformation de l'interface dans les cas d'excitation sous-harmonique de l'interface en configuration cylindrique. La déformation de surface liée à un mode de type  $(m,1)$  en configuration cylindrique s'écrit :

$$a(t, r, \theta) = a \sin\left(\frac{2\pi}{T_B} t\right) \sin(m\theta) \frac{J_m(\lambda_1 r)}{J_m(\lambda_1 R)}$$

où  $\lambda_1$  est tel que :  $J'_m(\lambda_1 R) = 0$ ,  $R$  étant le rayon de la cuve.

Cette expression implique notamment que la déformation est maximale aux bords de la cuve et que l'interface se rattache à la paroi suivant la normale à celle-ci. De la même façon que dans le cas annulaire on peut définir une vitesse moyennée spatio-temporellement par la formulation suivante :

$$V_{\text{moy}} = a \frac{4}{T_B} \int_0^{T_B/4} \frac{4m}{2\pi R} \int_0^{2\pi} \frac{1}{R} \int_0^R \left[ \frac{2\pi}{T_B} \cos\left(\frac{2\pi}{T_B} t\right) \sin(m\theta) \frac{J_m(\lambda_1 r)}{J_m(\lambda_1 R)} \right] r \, dr \, d\theta \, dt$$

$$\text{d'où } V_{\text{moy}} = \frac{4}{\pi^2} V_i \frac{1}{R^2} \int_0^R \frac{J_m(\lambda_1 r)}{J_m(\lambda_1 R)} r \, dr.$$

L'approximation numérique de la dernière intégrale permet d'obtenir les résultats suivants :

$$V_{\text{moy}} = 0,100 V_i \text{ pour le mode } (5,1)$$

$$V_{\text{moy}} = 0,097 V_i \text{ pour le mode } (6,1)$$

$$V_{\text{moy}} = 0,089 V_i \text{ pour le mode } (7,1).$$

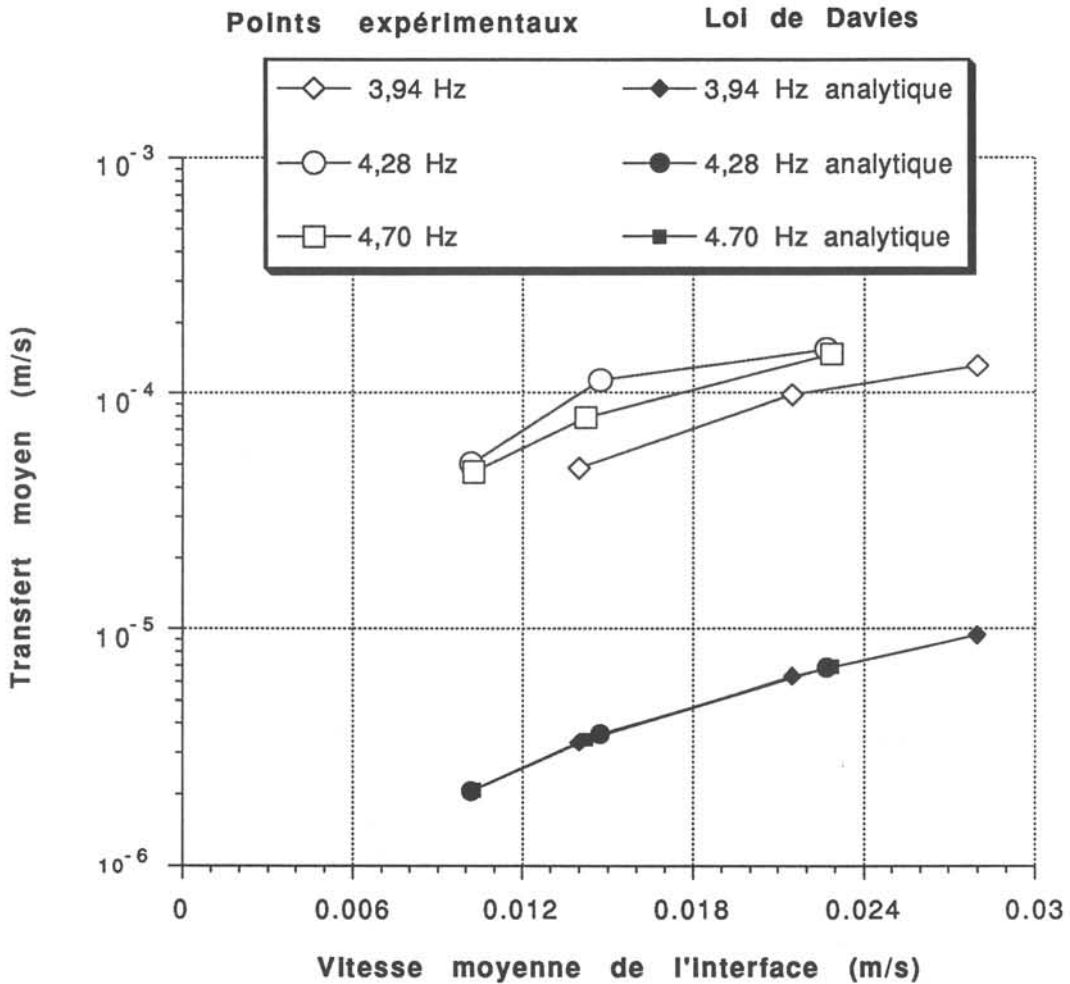
La figure 3.23 donne la loi de variation des transferts en fonction de cette vitesse moyenne de l'interface, ainsi que les transferts calculés analytiquement en injectant la vitesse moyenne de l'interface dans la loi de Davies. Les valeurs trouvées par la loi de Davies sont environ vingt fois inférieures à celles trouvées expérimentalement. Ainsi, si l'on veut ajuster la loi de Davies à nos résultats expérimentaux, il est nécessaire d'injecter dans celle-ci une vitesse égale à 50 % de la vitesse maximale d'interface, alors que le calcul analytique donne pour vitesse moyenne de l'interface une vitesse égale à environ 10% de la vitesse maximale. Nous pensons que cette différence importante provient de la sous-estimation de la vitesse moyenne de déformation de l'interface. Celle-ci possède à notre avis deux origines :

1- l'estimation de la vitesse moyenne est effectuée en supposant que seul le mode issue de la transition sous-harmonique est présent à l'interface. Or, les photographies des déformations d'interface de la figure 3.18 montrent à l'évidence que la réalité est bien plus complexe;

2- nous avons travaillé avec l'hypothèse que les déformations de l'interface sont similaires à celles d'une surface libre; or, cette supposition implique que l'amplitude des déformations soit maximale près des parois de la cuve; ceci est en fait irréaliste dans le cas d'une interface, la condition de frottement sans glissement devenant difficile à appliquer; les



observations photographiques montrent que l'interface glisse sur les parois mais que le maximum des déformations ne se situe pas à la paroi.



**Figure 3.23 :** Coefficient de transfert en fonction de la vitesse moyenne de déformation de l'interface calculée à partir des mesures de hauteurs résistives dans le cas de déformation de type sous-harmonique de l'interface en configuration cylindrique, et estimation des transferts à partir de la corrélation de Davies.

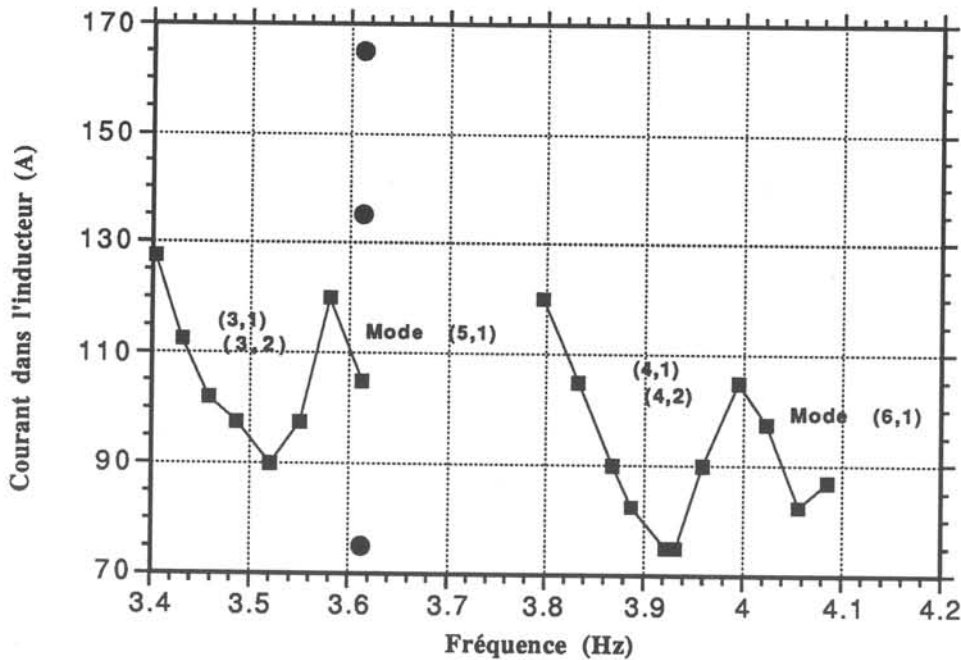
### IV.3 Conclusion

La confrontation des résultats de transfert obtenus en configuration cylindrique avec ceux issus de la configuration annulaire a permis de montrer que la corrélation de Davies pouvait servir de premier guide à l'interprétation de nos résultats de transfert. Cependant elle met en évidence le fait que la déformation d'interface sous-harmonique est influencée fortement par la présence du liquide recouvrant. Une estimation plus précise des lois régissant les transferts de masse aux interfaces en mouvement passe donc, dans notre cas, par une meilleure connaissance des lois de déformation de l'interface. Ceci pourrait faire l'objet d'une étude mi-

analytique mi-expérimentale qui introduirait, dans un modèle de déformation d'interface résonnante les conditions de glissement réelles de l'interface à la paroi, mesurées à l'aide de la sonde résistive. Cette information expérimentale nous semble absolument nécessaire pour faire aboutir ce projet, aucun modèle purement analytique n'étant à même de prédire précisément la dynamique d'un ménisque près d'une paroi.

#### IV.4 Transfert et transition par combinaison de modes

Nous détaillons les résultats de transfert obtenus pour une fréquence du champ magnétique :  $f_B = 3,613\text{Hz}$ . La place des points étudiés dans le diagramme de stabilité expérimental est donnée par la figure 3.24. La valeur de la fréquence a été choisie très proche de l'intersection de langues de stabilité de type sous-harmonique et de type avec combinaison, afin de mettre en évidence d'éventuels comportements complexes de l'interface. Le point situé en-dessous de la frontière de stabilité (3,613 Hz, 75 A) est celui dont le comportement a été détaillé précédemment. Le régime sous-harmonique avait pu être obtenu en jouant sur l'hystérésis caractéristique de nos transitions paramétriques. Rappelons que le diagramme de stabilité est obtenu à intensité croissante du courant exciteur.



**Figure 3.24** : Localisation des points expérimentaux dans le diagramme de stabilité expérimental de la cuve annulaire. La fréquence d'excitation choisie est proche de l'intersection d'une langue de stabilité de type sous-harmonique (le mode (5,1) caractérise alors la déformation de l'interface), et d'une de type avec combinaison de fréquences provoquant la compétition des modes (4,1) et (4,2).

Nous allons comparer les informations issues de la mesure locale de la déformation de l'interface avec celles provenant de la mesure du courant de transfert résultant de l'oxydation de l'Indium à l'interface. Les spectres de Fourier résultant des mesures résistives sont présentés figure 3.25 pour  $I = 135$  et  $165$  A.

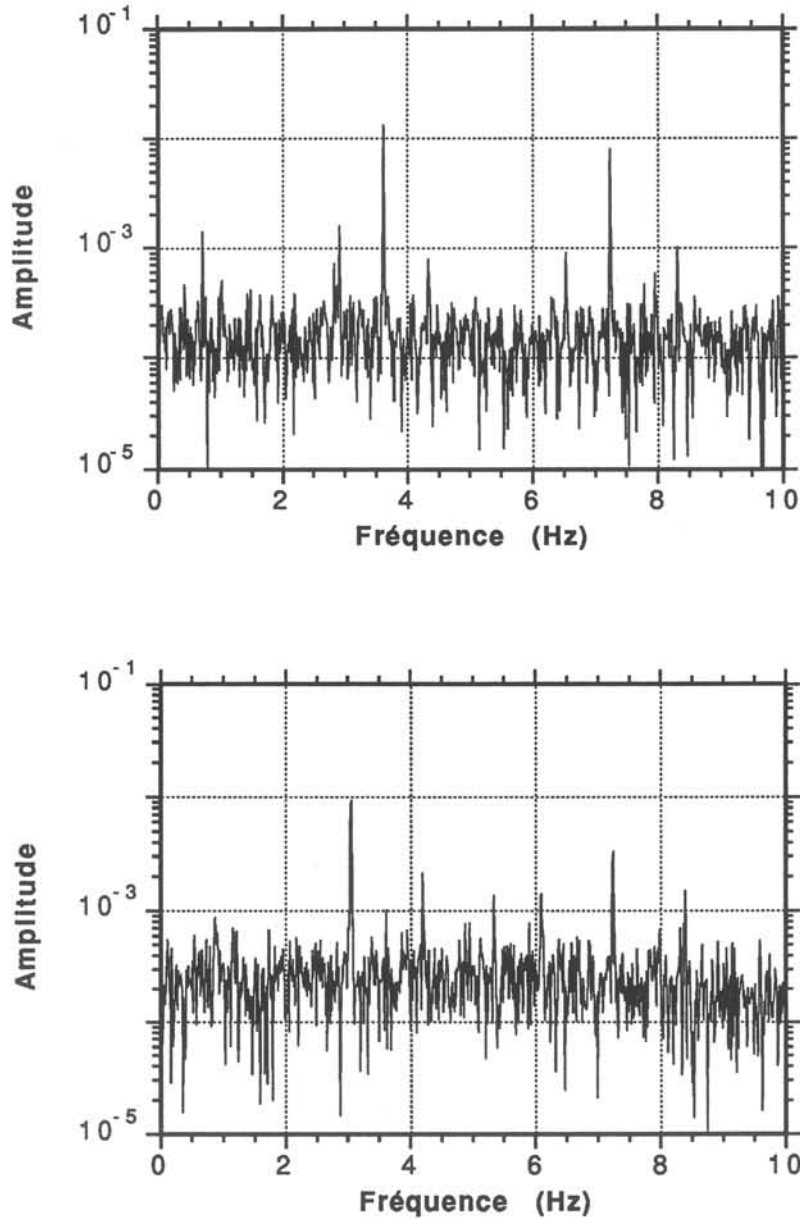


Figure 3.25 : Spectres de Fourier des déformations de l'interface obtenus à partir des mesures résistives pour  $f_B = 3,613$  Hz.  $I = 135$  A (haut) et  $165$  A (bas).

Pour  $I = 135$  A, on retrouve, dominant, un pic à la fréquence du champ magnétique traduisant la réponse sous-harmonique de l'interface vis-à-vis de l'excitation de la partie pulsante des forces de Laplace (apparition du mode (5,1)). Deux pics de moindre importance, aux fréquences  $f_1 = 3,06$  Hz et  $f_2 = 4,18$  Hz, encadrent le pic sous-harmonique. On trouve à l'aide du tableau de fréquence de la configuration annulaire (confère Tableau 1.1 des fréquences à la page 20) :

$$f_1 + f_2 = 2 f_B \cong 2 (f_{4,1} + f_{4,2}).$$

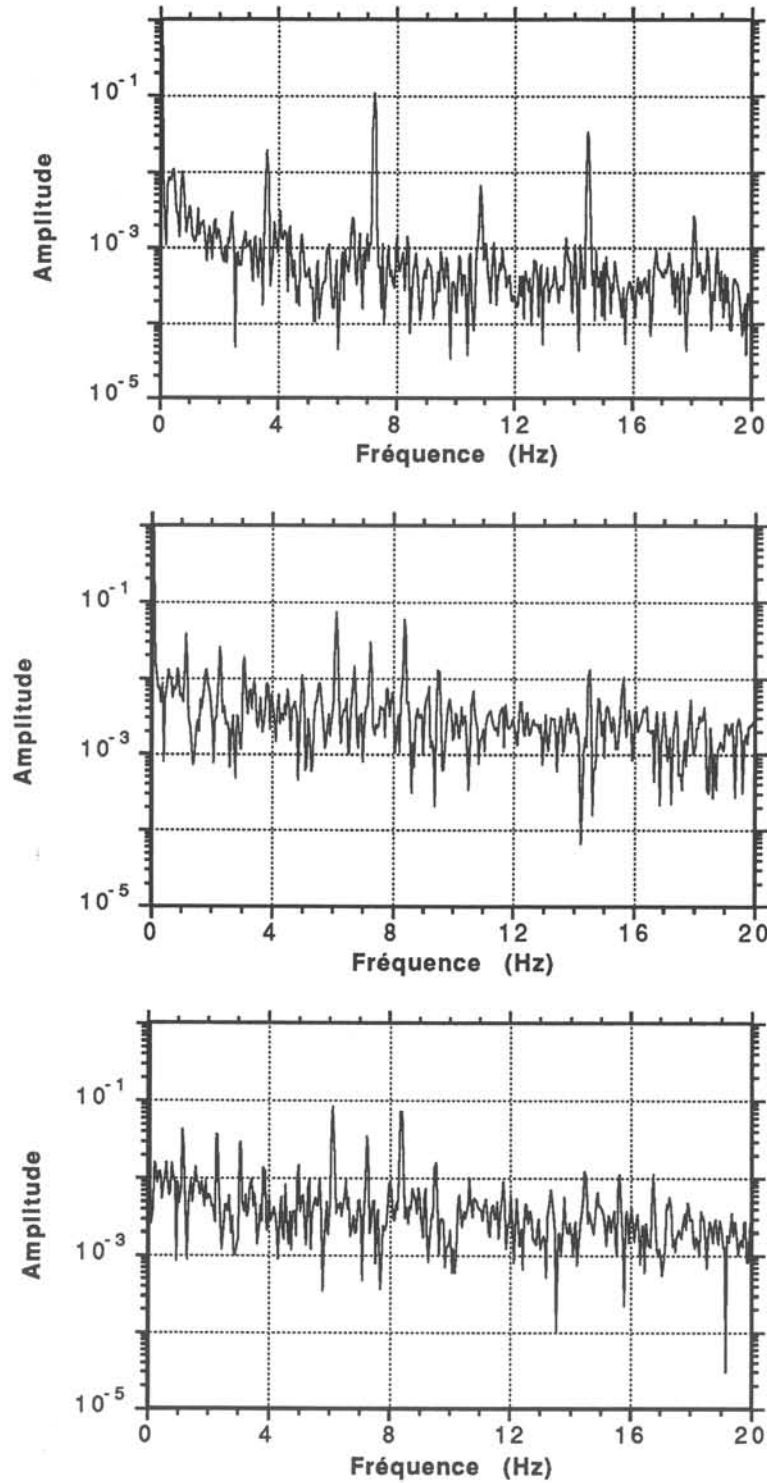
Nous observons donc sur le spectre de Fourier la coexistence d'un pic traduisant une transition sous-harmonique et d'un couple de pics révélant l'avènement d'une transition par combinaison de modes. Correspondant à la condition d'excitation,  $I = 135$  A, nous présentons figure 3.26 deux spectres de Fourier du courant de transfert. Ces spectres ont chacun été obtenu pour une durée d'acquisition de 21 secondes. On observe des pics correspondant aux fréquences doubles de celles observées sur les mesures de hauteur. L'interface a un comportement intermittent, c'est-à-dire qu'il présente tantôt un spectre caractéristique d'une transition de type sous-harmonique, tantôt un spectre plus complexe qui traduit la présence à l'interface d'une compétition de modes. Ainsi, la coexistence réellement simultanée des modes azimutaux 4 et 5 n'est pas observée. Nous pensons une nouvelle fois (confère paragraphe III.2.3.2) que cela est dû aux ruptures de symétrie trop importantes qu'exigerait une telle compétition de modes.

Pour  $I = 165$  A, le spectre de Fourier des mesures de hauteur traduit la seule présence à l'interface de la compétition des modes (4,1) et (4,2). On retrouve ce comportement dans le spectre de transfert, mais l'information supplémentaire réside dans la présence des deux pics situés respectivement aux fréquences  $f_1 = 4,95$  Hz et  $f_2 = 9,52$  Hz encadrant le pic à la fréquence  $2f_B = 7,23$  Hz. On constate, en se reportant aux tableaux des fréquences propres du chapitre I, que ces fréquences sont telles que :

$$f_1 + f_2 = 4f_B \cong 4 (f_{3,1} + f_{3,2})$$

L'augmentation du désordre entre les spectres de Fourier obtenus pour  $I = 135$  A et  $I = 165$  A, qui se traduit par une élévation de la partie continue du spectre, semble donc trouver son origine dans l'apparition de cette nouvelle compétition de modes. Ce comportement, qui ne pouvait pas être détecté par la simple mesure locale de la déformation de l'interface, semble mettre en évidence une route vers le chaos tout à fait originale.

Nous allons essayer, pour conclure sur ces résultats, de les situer par rapport aux scénarii de transition vers le chaos spatio-temporel observés classiquement dans les systèmes à géométrie confinée.



**Figure 3.26** : Spectres de transfert obtenus pour  $f_B = 3,613$  Hz.  $I = 135$  A (haut et milieu) et  $I = 165$  A (bas). Pour chacun des fichiers correspondants : 2048 données,  $f_{acq} = 100$  Hz.

#### IV.5 Chaos hamiltonien et excitation électromagnétique basse fréquence

Les travaux de Ruelle-Takens (1974) renouvelèrent la vision que possédaient jusqu'alors les physiciens sur l'émergence du chaos. Ainsi, les théoriciens furent poussés à passer au crible les expériences étudiant l'émergence du chaos spatio-temporel, notamment dans des géométries confinées. Ces expériences proviennent en grande part des travaux réalisés sur le développement des instabilités secondaires en convection thermique de Rayleigh-Benard. Trois scénarii distincts semblent actuellement se dégager de ces compilations de résultats [26] :

- 1- Une cascade de transitions sous-harmoniques;
- 2- L'apparition d'un comportement quasi-périodique;
- 3- l'observation d'un comportement intermittent.

Le premier scénario se traduit par l'enrichissement progressif en sous-harmonique du spectre de Fourier du signal (fluctuations de température dans le cas de la convection thermique). Le deuxième fait apparaître un régime de transition bi-périodique aux fréquences incommensurables entre elles. Le dernier se traduit par l'apparition, dans le signal issu de la mesure, de brèves bouffées turbulentes, la fréquence d'apparition de ces bouffées augmentant lorsque l'on augmente la valeur du paramètre critique gouvernant la première instabilité (Nombre de Rayleigh critique dans le cas de la convection thermique cellulaire de Rayleigh-Benard).

Dans le cas de l'excitation paramétrique de surface, nous avançons que le premier scénario ne peut être pertinent à cause de la gamme de fréquence du champ magnétique que nous avons utilisée. Ainsi, après une transition sous-harmonique, une nouvelle transition du même type exigerait de pouvoir trouver des modes de surface ou d'interface dont les fréquences propres seraient telles que :

$$f_{m,n} = \frac{f_B}{2}$$

De tels modes n'existent pas dans la gamme de fréquence  $< 10$  Hz que nous utilisons. La question est alors de savoir comment le système va dissiper l'énergie supplémentaire apportée par le champ magnétique lorsque l'on continue à augmenter l'intensité de celui-ci. L'avènement de transitions avec combinaison de modes est un élément de réponse à cette question. On retrouve alors le scénario de type 2 évoqué ci-dessus, c'est-à-dire la présence simultanée, dans le spectre de Fourier caractéristique de l'expérience, de deux fréquences incommensurables entre elles. L'observation de ce scénario semble délicate dans le cas des expériences de Rayleigh-Benard. Cela est dû au caractère local de la plupart des mesures effectuées dans ce cas. En déplaçant les sondes de mesure de la température, on s'aperçoit en effet que l'une ou l'autre des fréquences devient prépondérante. Ainsi, en effectuant uniquement des mesures

locales, l'expérimentateur peut ne pas observer la cause de l'augmentation du désordre en fonction du paramètre critique. Nous pensons donc qu'en géométrie confinée une information globale est nécessaire pour une étude précise des chemins possibles vers le chaos. Dans notre cas, la mise en place d'une mesure des transferts aux interfaces aura permis d'obtenir des informations nouvelles sur les transitions de type avec combinaison de modes. En effet la mesure locale était par essence insuffisante dans ce cas puisque les maxima de déformation correspondant à chacun des modes avaient des localisations différentes. La méthode de mesure de transfert nous a aussi permis de mettre en évidence des comportements intermittents de l'interface soumise à l'excitation électromagnétique (cf. figure 3.26).

Bien que la relation hydrodynamique-transfert soit loin d'être clairement établie, nous pensons que l'observable transfert de masse pourrait être utilisé dès maintenant avec succès pour l'étude d'autres types d'instabilités hydrodynamiques, notamment celle de Faraday.

## CONCLUSION

L'instabilité électromagnétique basse fréquence peut générer, sous certaines conditions d'excitation, de fortes déformations à la surface d'un métal liquide.

Les travaux antérieurs à cette thèse, grâce à une double approche expérimentale et théorique, permirent d'identifier les déformations de surface observées à différentes transitions, prédites par l'analyse linéaire de la stabilité d'une surface de métal liquide soumise à un champ électromagnétique basse fréquence. Cette identification restait néanmoins incomplète. Ainsi, l'avènement de la transition dite par combinaison de fréquences, spécifique de l'excitation électromagnétique basse fréquence n'avait pas été observée.

Afin d'aller plus loin dans la connaissance de ce type d'instabilité, il était indispensable de se doter d'outils métrologiques nouveaux permettant une étude plus fine des déformations de surface. Nous avons donc mis au point deux méthodes de mesure :

1- une méthode utilisant une sonde résistive en fibres de carbone qui permet la mesure continue des déformations d'une surface libre ou d'une interface, et qui fournit une information locale;

2- une méthode globale qui permet d'associer, à un type de déformation d'interface donné, un coefficient de transfert de masse.

En ce qui concerne la première méthode, nous avons testé sa réponse en fréquence. L'article présenté en annexe 1 montre que la sonde est capable de suivre des déformations de surface jusqu'à des fréquences caractéristiques de l'ordre de 20 Hz. Ce résultat constitue une avance métrologique importante, car les sondes résistives commerciales principalement réalisées en acier inoxydable ne donnent pas de résultats valables au-delà de quelques Hz.

La méthode de mesure des transferts de masse a été validée par son application à l'étude de deux types de régimes hydrodynamiques sur une cuve à mercure, à savoir :

- un régime quasi-diffusif;
- un régime convectif obtenu par un brassage pneumatique.



Grâce à cette étude, présentée au cours du chapitre II de ce mémoire, nous avons d'une part vérifié la bonne reproductibilité de nos mesures et d'autre part montré que les lois de variation du coefficient de transfert de masse en fonction du débit de gaz injecté étaient en accord avec celles prédites par la corrélation de Davies. Cette corrélation a été largement validée grâce aux mesures réalisées par les métallurgistes, que ce soit sur des maquettes de taille réduite ou sur des poches d'affinage de taille industrielle.

L'application de ces deux nouvelles méthodes de mesure à l'étude des instabilités électromagnétique basse fréquence a permis d'obtenir les résultats suivants :

- la méthode résistive a permis de montrer la pertinence de l'analyse linéaire de la stabilité, développée par GFS, pour décrire l'instabilité électromagnétique basse fréquence. Ainsi, l'existence des trois types de transition, à savoir harmonique, sous-harmonique, et par combinaison de fréquences, a été vérifiée que ce soit en configuration cylindrique (cf. article de l'annexe 1), ou en configuration annulaire (cf. article de l'annexe 2). En ce qui concerne le dernier type de transition, il s'agit des premières observations de ce comportement de surface spécifique de l'excitation électromagnétique basse fréquence. La précision des spectres de Fourier des déformations de surface obtenues par mesure résistive a permis de mettre en évidence expérimentalement la forme des langues d'instabilité dans le plan des paramètres excitateurs (fréquence et intensité du champ magnétique appliqué), et de la comparer à celle prédite par l'analyse linéaire (cf. chapitre I paragraphe IV).

- grâce aux mesures de transferts de masse interfaciaux, nous avons prouvé l'efficacité de l'excitation électromagnétique basse fréquence pour promouvoir les transferts de masse aux interfaces liquide-liquide. Ce résultat fait l'objet d'une annexe confidentielle jointe à ce mémoire. En ce qui concerne l'étude des instabilités proprement dites, la mise en relation des mesures résistives de hauteurs interfaciales avec les mesures de transfert a permis de montrer la pertinence de la loi de Davies pour prédire les transferts de masse aux interfaces, à condition d'injecter dans cette loi la vitesse moyenne de déplacement de l'interface. Cette corrélation montre d'une part que les transferts de masse se font par l'intermédiaire d'une couche de diffusion instationnaire côté métal et d'autre part que les petites échelles de longueur, liées à la valeur de la tension interfaciale, possèdent une forte aptitude aux transferts (cf. Chapitre III).

Des questions restent néanmoins en suspens : ainsi, l'origine de la simplification du comportement dynamique de l'interface pour les fortes intensités de courant exciteur reste actuellement inexpliquée. D'autre part, afin de faire de la méthode électrochimique de mesure des transferts une méthode totalement fiable, nous devons en connaître les limitations en

fréquence. Ainsi, les perspectives de notre travail peuvent être présentées par les trois points suivants :

1- Afin d'interpréter l'origine du régime de surface monopériodique pour les fortes intensités du courant excitateur, nous proposons la démarche suivante : ces observations résultant d'une excitation d'interface et non de surface libre, il faut reprendre l'analyse linéaire de la stabilité dans ce cas. La forme des langues d'instabilité dans le plan des paramètres excitateurs intensité-fréquence du champ magnétique montrera alors si ce régime peut être prédit par l'analyse linéaire de la stabilité. Si tel n'est pas le cas, c'est que ce régime résulte de phénomènes strictement non-linéaires. Une des pistes de travail peut alors être de reconsidérer l'hypothèse selon laquelle l'interaction entre le champ de vitesse et le champ magnétique ne modifie pas la valeur des courants électriques induits dans la cuve. Ainsi, nous pensons que pour les hautes valeurs de l'intensité il est possible que localement cette interaction ne soit pas négligeable donnant lieu à des strictions électromagnétiques d'effet variable suivant la longueur d'onde de déformation d'interface considérée.

2- La méthode de mesure des transferts pourrait être dès maintenant appliquée à l'étude d'une autre instabilité de type paramétrique, celle de Faraday. Nous pensons que grâce à ce type d'instabilité plus simple (où les premières instabilités sont toujours de type sous-harmonique) il sera possible de connaître les limitations en fréquence de la méthode électrochimique de transfert. D'autre part, on peut obtenir par l'expérience de Faraday, des déformations d'interface proches de celles obtenues par l'excitation électromagnétique basse fréquence. La comparaison des résultats de transfert obtenus pour les deux types d'excitation permettra alors de dissocier la contribution au transfert du brassage moyen électromagnétique de celle provenant des déformations de l'interface. Enfin, quel que soit le type d'instabilité paramétrique considéré, nous pensons que notre méthode est particulièrement adaptée à l'étude des régimes loin du seuil de stabilité de l'interface, là où l'emploi des méthodes de mesure optiques deviennent inefficaces à cause des fortes pentes de déformations.

3- En utilisant la configuration annulaire et en jouant sur l'hystérésis caractéristique de nos transitions, nous avons montré que l'on peut obtenir des régimes de déformation d'interface très bien définis et mesurer les transferts associés. Ces mesures pourraient aider à valider des codes de calcul de transfert aux interfaces. En effet, dans le domaine de la simulation des transferts de masse aux interfaces (que ce soit en métallurgie ou en océanographie pour l'évaluation des transferts de gaz carbonique à l'interface océan-atmosphère) le manque de données expérimentales se fait actuellement cruellement sentir.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Galpin, J.M. (1991)**  
*Etude du couplage entre un métal liquide et un champ magnétique alternatif à basse fréquence.*  
Thèse de doctorat INPG.
- [2] **Galpin, J.M.; Fautrelle, Y. (1992)**  
*Liquid metal flows induced by low frequency alternating fields.*  
J. Fluid Mech. 239, 383-408.
- [3] **Galpin, J.M.; Fautrelle, Y.; Sneyd, A. (1992 )**  
*Parametric instability in low frequency magnetic stirring.*  
J. Fluid Mech. 239, 409-427.
- [4] **Miles, J.; Henderson, D. (1990)**  
*Parametrically forced surface waves.*  
Ann. Rev. Fluid Mech. 22, 143-165.
- [5] **Faraday, M. (1831)**  
*On the forms and states assumed by fluids in contact with vibrating elastic surfaces.*  
Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 121, 319-340.
- [6] **Benjamin, T.B.; Ursell, F. (1954)**  
*The stability of the plane free surface of a liquid in vertical periodic motion.*  
Proc. R. Soc. London Ser. A225, 505-515.
- [7] **Douady, S. (1990)**  
*Experimental study of the Faraday instability.*  
J.Fluid.Mech. 221, 383-409
- [8] **Ciliberto, S.; Gollub, J.P. (1985)**  
*Chaotic mode competition in parametrically forced surface waves.*  
J. Fluid Mech. 158, 381-398.

- [9] **Taberlet, E.; Fautrelle, Y. (1985)**  
*Turbulent stirring in an experimental induction furnace.*  
J. Fluid Mech. 159, 409-431.
- [10] **Porter, W.F.; Richardson, F.D.; Subramanian, K.N. (1967)**  
*Some studies of mass transfer across interfaces agitated by bubbles.*  
A.W.D. Hills ed., Institution of Mining and Metallurgy, London, 79-111.
- [11] **Wilkinson, M.C. (1972)**  
*The surface properties of Mercury.*  
Chemical Reviews, Vol. 72, n°6, 575-625.
- [12] **Tamamushi, R. (1980)**  
*A note on the rate of Aquometal ion/metal amalgam electrode reaction.*  
J. Electroanal. Chem., 109, 353-356.
- [13] **Guminski, C. (1989)**  
*Review. Selected properties of simple amalgams.*  
J. of Materials Science, 24, 2661-2676.
- [14] **Pourbaix, M. (1963)**  
*Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °c.*  
Paris. Gauthier-Villars Editeurs.
- [15] **Haiou, H.; Guang, Y.; Wenjun, Y. (1992)**  
*A study on the influence of the mass transfer of oxygen in liquid steel on oxygen sensor response.*  
Solid State Ionics 52, 297-301
- [16] **Debray, F. (1991)**  
*Fréquences propres des cuves acier-laitier et de leurs modèles.*  
Rapport d'avancement Cifre-Irsid.
- [17] **Bard, A.J.; Faulkner, R.L. (1975)**  
*Electrochimie. Principes, méthodes et applications.*  
Chapitre 12, 548-615

- [18] **Grahame, D.C. (1947)**  
Chemical Review. 41, 441.  
Citée par [17].
- [19] **Davies, J.T. (1972)**  
*Turbulence phenomena.*  
Academic Press. Chap. 4, 175-189. Chap. 5, 225-229.
- [20] **Levich, V.G. (1962)**  
*Physicochemical Hydrodynamics.*  
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.
- [21] **Asai, S.; Muchi, I. (1986)**  
*Fluid flow and mass transfer in gas stirred ladles.*  
Scaninject IV, Lulea, Su de
- [22] **Burty, M. (1989)**  
*Contribution   l'étude du brassage pneumatique de métaux liquides en poche de traitement et des transferts métal-laitier.*  
Thèse INPG.
- [23] **Riboud, P.V.; Vasse (1986)**  
Rapport externe IRSID, Pcm 86 RE 1061.
- [24] **Lamb, H (1932)**  
*Hydrodynamics.*  
Camb. at the Univ. Press. 6 ième  dition. Chap IX, 370-372.
- [25] **Coccario, B.; Faetti, S.; Nobili, M. (1991)**  
*Capillarity effects on surface gravity waves in a cylindrical container : wetting boundary conditions.*  
J. Fluid Mech. 231, 325-343.
- [26] **Manneville, P. (1991)**  
*Structures dissipatives chaos et turbulence.*  
Collection Aléa-Saclay.



**ANNEXE 1 : FREE SURFACE DEFORMATION FREQUENCIES  
OF AN ELECTROMAGNETICALLY EXCITED  
MERCURY LAYER**

**Article accepté pour publication dans la revue : Experiments in Fluids.**

**F. DEBRAY**

IRSID

Voie Romaine BP 320

57214 MAIZIERES LES METZ - FRANCE

**Y. FAUTRELLE**

Laboratoire MADYLAM

ENSHMG BP 95

38402 ST MARTIN D'HERES CEDEX - FRANCE

**ABSTRACT** : Local measurements of the free surface frequencies of a mercury cylindrical layer submitted to a low frequency vertical magnetic field have been achieved using a new resistive probe.

The results confirm the linear analysis which predicts two types of classical transitions (harmonic and subharmonic) and a specific electromagnetic transition occurring with a combination of frequencies.

## **1 INTRODUCTION**

The instability of a liquid free surface under an oscillatory body force has been first observed by Faraday (1831). He noticed free surface oscillations whose frequency was half that of the oscillations of the vessel. That phenomenon, the so-called parametric resonance, has been studied by many authors. See for example the review by Miles & Henderson (1990). Parametric resonance of a liquid free surface has also been encountered in other situations. Free surface instability may be generated by means of a normal alternating electric field (Briskman & Shaidurov (1968)).

Another type of parametric resonance has been found by Galpin & Fautrelle (1992) and Galpin & al. (1992) hereinafter referred to as GF & GFS. They consider the case where a



liquid metal is placed in a coil supplied with single phase alternating currents. In the low frequency case, the magnetic field interacts with the induced electric current to generate a purely oscillating electromagnetic body force. The Lorentz forces have been shown to be responsible for free surface instability. GFS have studied theoretically the stability of a liquid metal free surface under the influence of a low frequency alternating magnetic field. The liquid was contained in a cylindrical vessel located in a uniform vertical magnetic field.

They show first that a system of forced standing axisymmetric waves of frequency  $2\omega_B$  is established,  $\omega_B$  being the magnetic field frequency (It must be recalled that the alternating part of the Lorentz forces oscillates at twice that of the magnetic field frequency). Secondly, they show that non-axisymmetric modes may be unstable and that three transitions may occur, namely :

1- a weak transition which occurs when the applied frequency of the magnetic field is such that :

$$\omega_B = \frac{\Omega_{(m,n)}}{k} \quad (k = 2, 3, \dots);$$

where  $\Omega_{(m,n)}$  is the eigenfrequency of a surface mode having  $m$  and  $n$  maxima respectively in the azimuthal and radial direction : unstable modes grow with frequencies  $2n\omega_B$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) ;

2- a strong transition occurring when :

$$\omega_B = \Omega_{(m,n)} ;$$

the instability is of subharmonic type because the surface mode oscillates at half the frequency of the electromagnetic forces in analogy with the Faraday problem;

3- a strong transition which occurs for a combination of modes having the same azimuthal wavelength but two different radial wavelengths. The eigenfrequencies are such that :

$$\omega_B = \frac{\Omega_{(m,n1)} + \Omega_{(m,n2)}}{2k} \quad (k = 1, 2, 3 \dots); \quad (1)$$

it is then expected to observe simultaneously two frequencies  $\Omega_{(m,n1)}$  and  $\Omega_{(m,n2)}$  related by (1). It is noteworthy that those frequencies are not natural multiples of the fundamental  $2\omega_B$ . That is an originality with respect to the classical Faraday problem.

The theoretical stability boundary obtained by GFS is very complex. Indeed, the stability diagram consists in an infinite number of tongues of instability corresponding to the three previous transitions, and some of them may be very close.

GF have performed mercury experiments in the same configuration. A 200 mm-diameter mercury pool is located in an alternating magnetic field created by a solenoidal coil.

For growing values of the magnetic field strength, they observe three main wave regimes, namely :

- 1- a so-called type I regime which consist in a superimposition of axisymmetric waves oscillating at  $2\omega_B$  ;
- 2- a system of non-axisymmetric waves oscillating at  $2\omega_B$  (type II regime) ;
- 3- large amplitude non-axisymmetric waves oscillating at  $\omega_B$  (type III regime).

The type II and type III regime may be identified with the transitions 1 and 2 discussed earlier. Transition 2 has been observed by GF in the mercury experiments as well as transition 1 although no precise evidences were found in the latter case. However, transition 3 has not been observed in GF. The reason is that the authors were unable to perform instantaneous measurements of the free surface height. Thus, the odd frequencies were difficult to detect by means of the simple contact probe they used.

The general aim of this paper is to measure carefully the free surface characteristic frequencies with the help of a new resistive probe in order to check the theoretical predictions especially those concerning transition 3. The experiments have been achieved in a cylindrical mercury pool located inside a solenoidal coil. The paper is organized as follows. First, the principle of our resistive measurement is given and the experimental set up is described. Then, frequency measurements are presented and discussed in the light of the linear theoretical analysis performed by GFS.

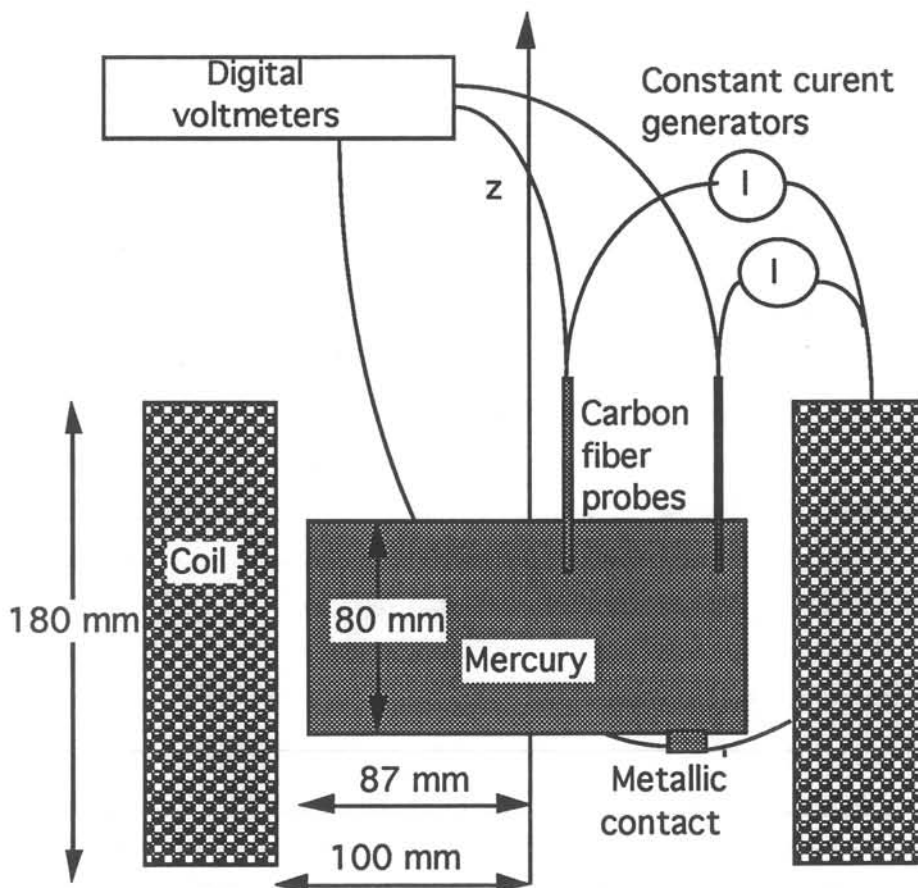
## 2 EXPERIMENTAL METHOD

### 2.1 Experimental design

The experimental laddle consists of a plexiglass cylindrical tank filled with mercury surrounded by a 360-turn induction coil supplied with single phase electrical current with various frequencies in the range 2-10 Hz. The radius is  $r=87$  mm, the height of mercury being  $h=80$  mm. The coil intensity may be varied from 0 to 170 A. Thus, the maximum value of the magnetic field strength is 0.25 T. When dealing with free surface amplitude measurement several methods may be used. (See for example Asch (1987)). As far as the Faraday experiment is concerned, the measurements always deal with low amplitude of the free surface deformation ( some few millimeters ) and accordingly low slope deformation. Thus optical methods are widely used. For example Ciliberto & Gollub (1985) used digital image-processing methods to determine the time dependent amplitudes of competing surface modes. Dealing with our mercury experiments we have to focus our attention on higher time

dependent amplitudes. For instance in the case of a strong transition type 2 or type 3 the typical free surface deformation is 10 mm high. The associated wavelength is 15 mm. Hence the slope of the deformation is very high discouraging the use of an optical method.

In order to find the three types of transition predicted by the theory, we use a resistive probe to follow the time-evolution of the amplitude of the free surface deformation. The resistive probe consists of a cylinder of pyrolised carbon fibers with diameter  $d=0.3$  mm. One end of this cylinder is immersed in the mercury, the other is connected to a constant current generator. The ground of this generator is connected to the bottom of the mercury pool. The probe resistance is  $5 \Omega$  per cm so we may neglect the resistance of the mercury in the electric circuit. Thus, the height of the deformation is linearly related to the variation of electrical potential at the upper end of the probe. This has been checked by a step by step dipping of the probe in the mercury. So by means of a Fourier transform we are able to find the typical free surface deformation frequencies. Fig. 1 shows the experimental set up used to make our measurements simultaneously in two points of the surface.



**Figure 1 :** Experimental set-up.

The two probes are located on a vessel diameter. The outer one is at 10 mm from the vessel wall and the distance between the probes is 25 mm. As we will see in the third section two point measurements are necessary in order to clearly detect the type 3 transition.

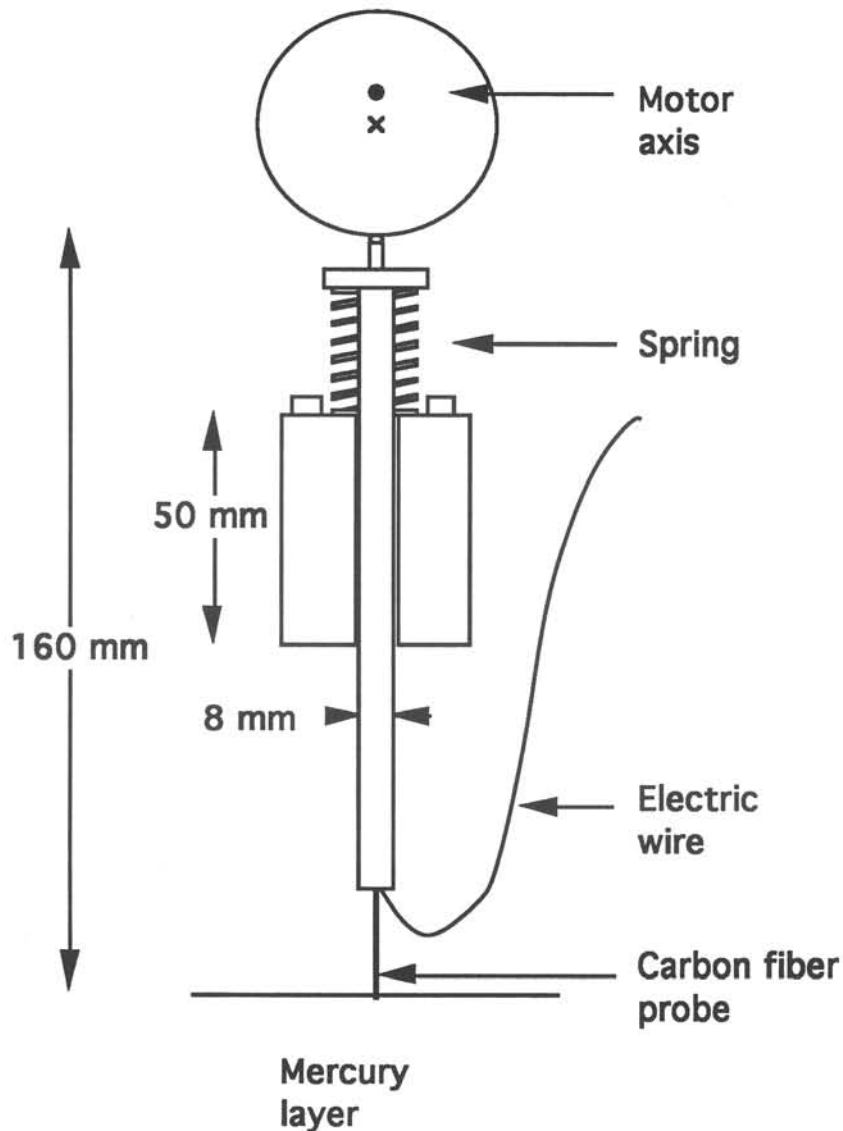
The reason for using a carbon fiber probe is the following : preliminary tests have been achieved with metallic probes. As a result we can classify the behaviour of one metal or alloy with respect to mercury into two main classes.

The first one includes, metal or alloy which amalgamate with mercury as Platinum for example. In this case the contact between the mercury and the amalgam is excellent but without complex specific surface treatment the mercury dissolves the metallic probe.

The second class is represented for instance by stainless steel which does not amalgamate with mercury. Classical resistive probes for industrial measurements are generally made with stainless steel. But those classical measurement methods are ineffective for free surface phenomena with characteristic frequencies above a few Hz. Indeed when using mercury we obtain a very random contact due to the existence of oxide at the free surface. It is then impossible to follow phenomena with characteristic frequencies of order of 10 Hz, as in our case. So we had the idea to use a slightly porous carbon media. It does not amalgamate with mercury and it seems that the mercury can be captured at the surface of the probe giving a good electrical contact.

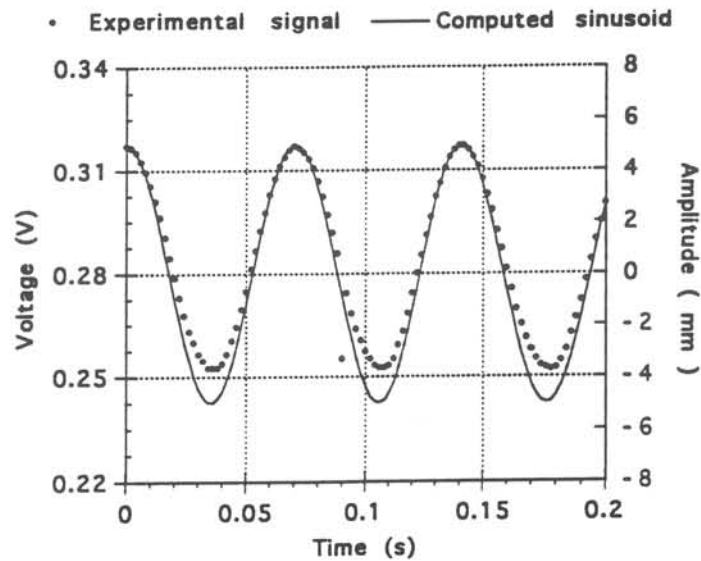
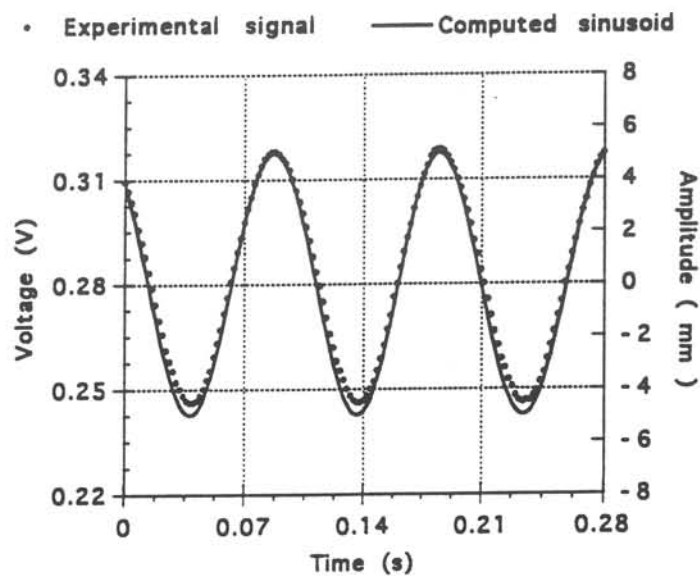
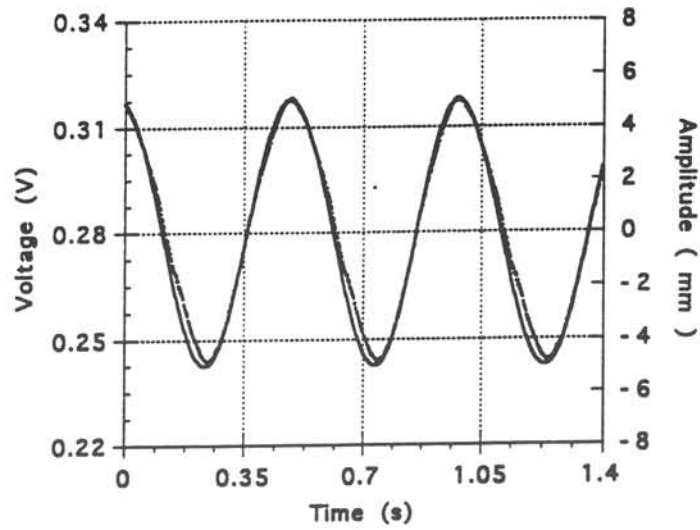
## **2.2 Specifications of the probe**

A calibration facility has been used in order to test the specifications of the carbon fiber probe. A sketch of the device is given in Fig. 2. We forced the probe to a vertical sinusoidal motion in the mercury by means of an eccentric which can be rotated in the range 0 to 20 Hz. In order to have a perfect sinusoidal reference motion even at high frequencies the probe and its holder must be as light as possible. Its weight including the wire was 4.7 g. The gap between the probe holder and its guide is 0.1mm. The guide is 50 mm long. The tilted angle is then in the order of 1/1000 rad. Hence the error on amplitude measurements due to this angle is negligible.



**Figure 2 :** Calibration device. Calibration experiments have been achieved for two values of the throw : 5 mm and 2.5 mm. No specific behaviour was found. The results display in this paper are those obtain with the larger one giving a crest to crest amplitude of 10 mm.

Fig. 3 shows a comparison between the theoretical and experimental responses of the probe for three values of the forcing frequency 2, 10 and 14 Hz. The throw is 5 mm. Fig.4 displays the corresponding power spectra. Because of the finite dimension of our vessel reflection of surface waves occurs and spectra display harmonics of the forced frequency. At 10 Hz the experimental signal fits well the theoretical sinusoidal motion. Because of the very high mercury density, wetting problems arise at higher frequencies. At 14 Hz the experimental signal is clipped by about half a millimeter. We emphasize that another important parameter for a good test of the probe specifications is the cleanliness of the mercury free surface. A mercury free surface has a tendency to oxidize with air. Fig. 5 shows a comparison at 18 Hz between the probe response when the surface is clean and when it is oxidized. The probe response to the sinusoidal forced motion becomes clearly non-symmetric when the surface is



**Figure 3 :** Comparison between theoretical and experimental responses of the resistive probe for a throw of 5 mm. Top  $\omega=2$  Hz, middle  $\omega=10$  Hz and bottom  $\omega=14$  Hz. In the three cases three periods taken out of a 16384 data file. The sample frequency is 500 Hz.

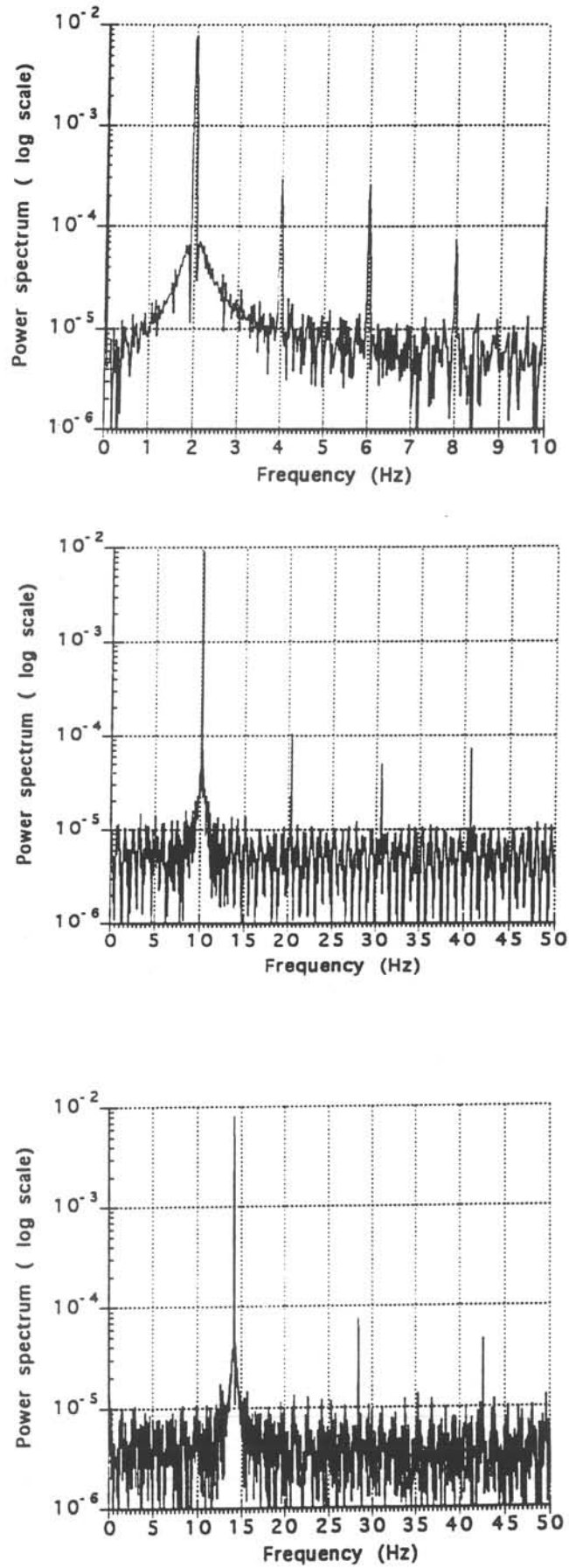
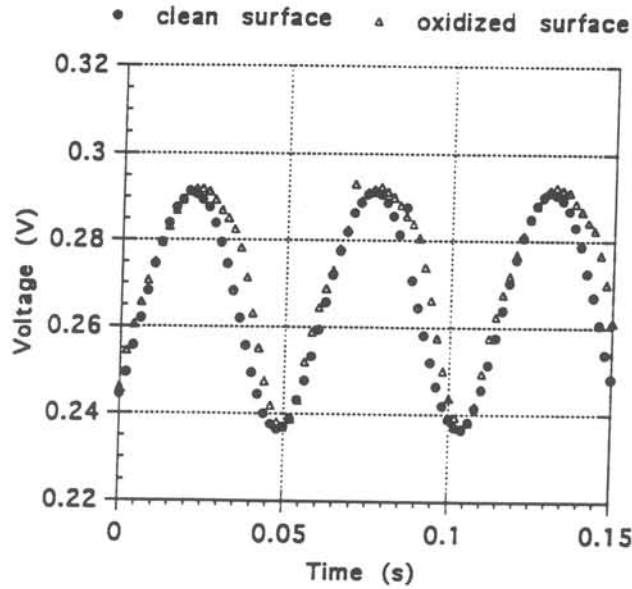


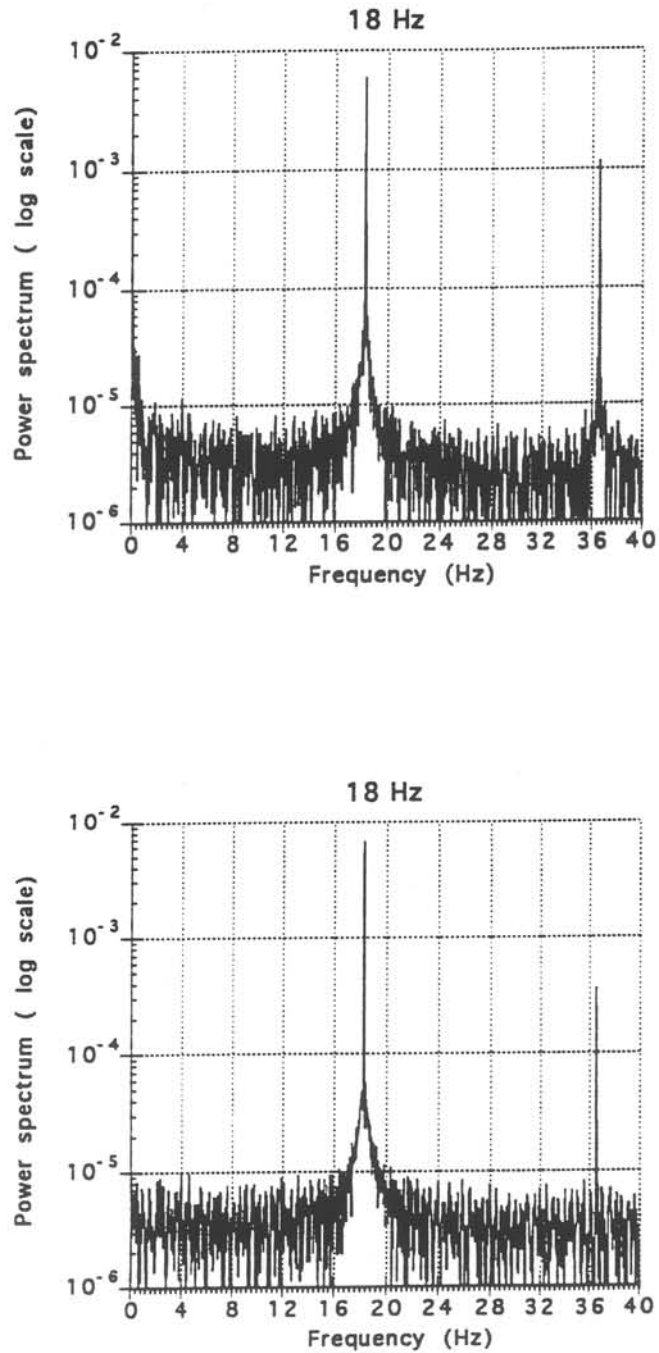
Figure 4 : Power spectra corresponding to Fig. 3. Top  $\omega=2$  Hz, middle  $\omega=10$  Hz and bottom  $\omega=14$  Hz.



**Figure 5** : Comparison of the probe responses when the free surface of mercury is oxidized and when it is clean. Note the time delay at the dipping of the probe in the mercury.

oxidized. The main feature is the time delay when the probe is dipped into the mercury due to the skin of oxide with high resistivity. The conclusion is that we have to be very careful to keep the mercury surface clean in order to reduce the time delay at the dipping of the probe. The harmonics of the forced frequency will be erroneously reinforced because of the non-symmetric probe response as seen on Fig. 6. For a clean surface and frequencies lower than 10 Hz the relative error on our amplitude measurements are always smaller than 5%. Those results are sufficiently accurate because we want to study phenomena with characteristic frequencies between 0 to 10 Hz.





**Figure 6** : Power spectra corresponding to Fig.5. Top oxidized surface, bottom clean surface. The non symmetric response for the oxidized surface erroneously reinforced the harmonics of the forced frequency in the amplitude spectrum. In both cases  $\omega=18$  Hz.

### 3 EXPERIMENTAL RESULTS

Several measurements were performed in order to find the three types of transitions predicted by the theory. We present here the results obtained with three values of the magnetic field frequency :  $\omega_B=3.06, 3.46$  and  $4.58$  Hz. Each value has been carefully chosen to display one type of transition. In fact, in most of the cases it is very difficult to interpret the spectral content of the free surface motion because transitions of different types may occur together.

Before presenting the results, we recall that the eigenfrequencies of a cylindrical layer of mercury are given by :

$$(2\pi \Omega_{m,n})^2 = (\rho g + \gamma (\frac{\lambda_n}{r})^2) \frac{\lambda_n}{\rho r} \tanh(\lambda_n \frac{h}{r});$$

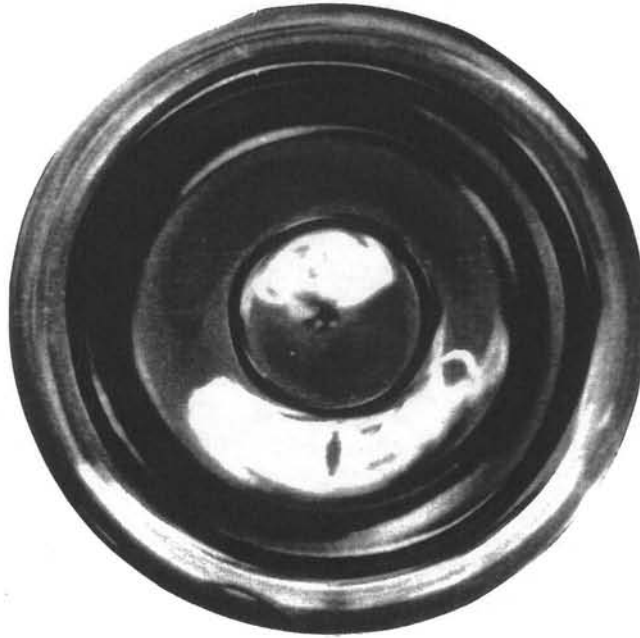
where  $m$  and  $n$  are respectively the azimuthal and radial wave number,  $g$  is the gravity field ( $9.81 \text{ m.s}^{-2}$ ),  $r$  is the radius of the vessel,  $h$  is the height of mercury,  $\rho$  is the density ( $13600 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  $\gamma$  is the surface tension ( $0.5 \text{ n.m}^{-1}$ ) and  $\lambda_n$  the  $n^{\text{th}}$  zero of the first derivative of  $m$  order bessel function of the first kind. The values of those frequencies are given in Table I.

**Table I** : Eigenfrequencies of a cylindrical layer of mercury :

$m \setminus n$	1	2	3	4	5
0	3.32	4.53	5.53	6.43	7.30
1	2.22	3.93	5.03	5.98	6.86
2	2.95	4.42	5.47	6.39	7.27
3	3.48	4.86	5.87	6.79	7.67
4	3.92	5.26	6.25	7.17	8.05
5	4.32	5.63	6.62	7.54	8.43
6	4.69	5.98	6.97	7.90	8.81
7	5.04	6.32	7.32	8.26	9.18
8	5.37	6.66	7.66	8.61	9.55
9	5.69	6.98	8.00	8.97	9.92
10	5.99	7.30	8.33	9.32	10.30
11	6.29	7.61	8.67	9.67	10.67
12	6.59	7.93	9.00	10.03	11.05
13	6.88	8.24	9.34	10.38	11.43
14	7.17	8.55	9.67	10.74	11.81
15	7.46	8.87	10.01	11.10	12.19

### 3.1 Weak harmonic transition

In the Faraday experiment the surface is at rest before the first instability occurs. However, in our experiment the free surface is not at rest prior to the instability because there is always a pattern of standing concentric waves which are directly forced by the alternating part of the Lorentz force and which oscillate with this force at twice the magnetic field frequency. A photograph of the concentric free surface waves prior to instability is presented in Fig. 7.



**Figure 7** : Photo of the directly forced concentric regime prior to instability at  $\omega_B=3.06$  Hz and  $I=52$ A. The waves oscillate at twice the magnetic field frequency.

Fig. 8b presents the superposition of the power spectrum for the two probes at  $\omega_B=3.06$  Hz and for a coil current  $I=105$  A. The dominant peak frequency is at 6.12 Hz. The observed surface mode should be (6,2) whose eigenvalue is close to  $2\omega_B$ . ( $\Omega_{6,2}=5.98$  Hz, cf. Table I). The photo of Fig. 8a confirms the existence of 6 maxima in the azimuthal direction although the number  $n$  of maxima in the radial direction is more difficult to determine due to the presence of the forced axisymmetric waves. We conclude that this azimuthal mode occurs by means of a harmonic transition at the frequency of the alternating part of the Lorentz forces,  $2\omega_B$ .

### 3.2 - Subharmonic transition

We now study the free surface behaviour for  $\omega_B=3.46$  Hz with the same coil current. We obtain the growth of a non axisymmetric mode with fewer azimuthal maxima than those for the previous harmonic case. This new dominant surface mode has clearly 3 maxima in the azimuthal direction (photo Fig. 9a). We see on the corresponding spectrum of Fig. 9b that the dominant frequency is  $\omega_B$ . Table I indicates that the eigenfrequency of the mode (3,1) is very close to  $\omega_B$  :  $\Omega_{3,1}=3.48$  Hz. The two lower peaks in the spectrum are first and second harmonics of the fundamental  $\omega_B$ . The importance of the first harmonic is also a consequence

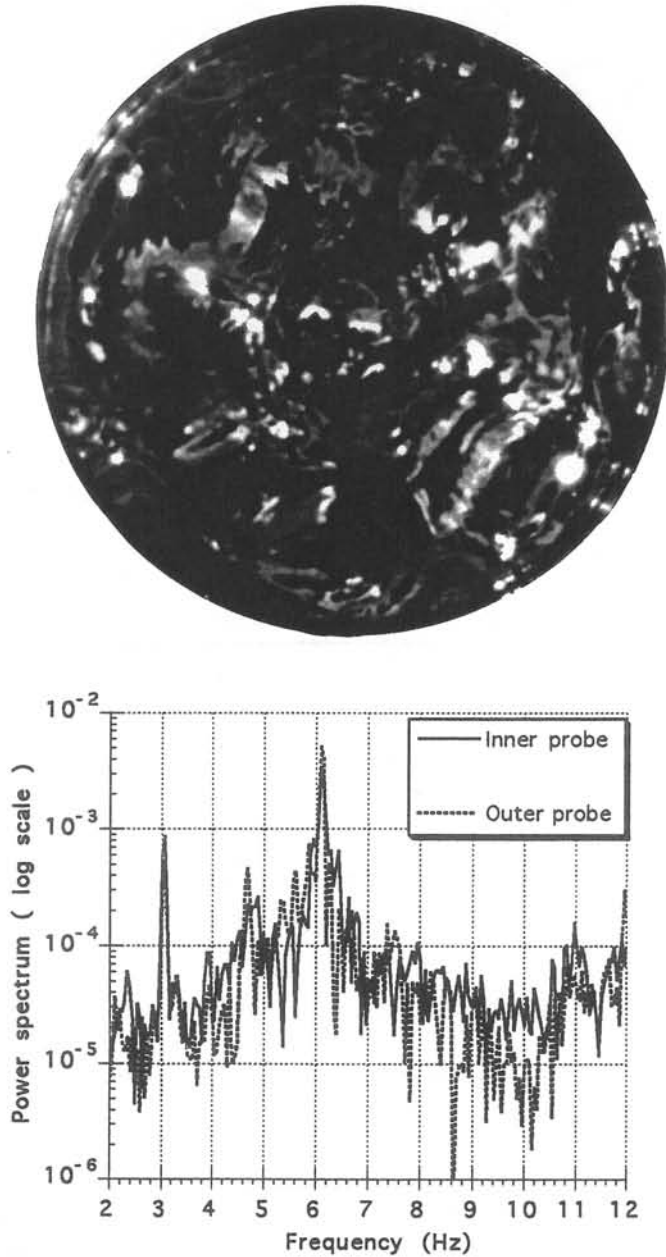


Figure 8 : Photo (8a) and corresponding power spectrum (8b) of the free surface at  $\omega_B=3.06$  Hz and  $I=105$  A.

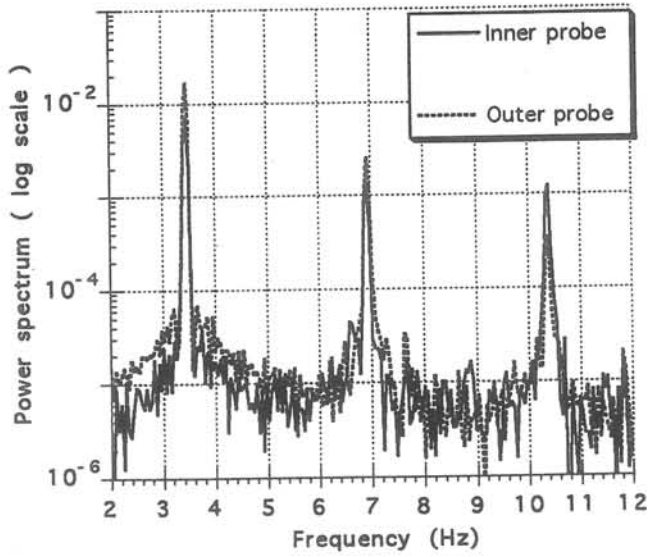


Figure 9 : Photo (9a) and corresponding power spectrum (9b) of the free surface at  $\omega_B=3.46$  Hz and  $I=105$  A.

We have thus clearly observed the subharmonic transition predicted by the linear analysis.

### 3.3 - Mode combination transition

We now deal with the applied frequency  $\omega_B=4.58$  Hz with a coil current intensity fixed at  $I=75A$ . The wave pattern is shown in Fig. 10a. The spectrum of Fig. 10b exhibits three dominant peaks whose frequencies are  $\omega_1=3.83$  Hz,  $\omega_2=4.58$  Hz and  $\omega_3=5.33$  Hz. The wave configuration shown in Fig 10a is obviously complex. However, the analysis of modal content is simpler in the azimuthal direction. It is observed that the surface pattern contains two dominant non-axisymmetric type of modes having  $m=4$  or  $m=6$ . Hence, two out of the four azimuthal maxima present in the center are divided into two branches, giving six maxima following the azimuthal direction near the wall.

As for  $m=6$ , Table I indicates that the eigenfrequency of the mode (6,1) theoretically is  $\Omega_{6,1}=4.69$  Hz. It is likely that the peak corresponding to  $\omega_2=\omega_B=4.58$  Hz is a trace of the subharmonic instability of the mode (6,1).

As for  $m=4$ , the modes whose eigenfrequencies are the closest to  $\omega_1=3.83$  Hz and  $\omega_3=5.33$  Hz are respectively (4,1) and (4,2). Their theoretical eigenfrequencies are respectively  $\Omega_{4,1}=3.92$  Hz and  $\Omega_{4,2}=5.26$  Hz. It must be noticed that  $\omega_1$ ,  $\omega_3$ ,  $\Omega_{4,1}$  and  $\Omega_{4,2}$  are related by :

$$\omega_1 + \omega_3 = \Omega_{4,1} + \Omega_{4,2} = 2\omega_B$$

Thus, the appearance of such modes may be identified to a transition 3 as described in section 1. This is what we call a mode combination transition occurring with two frequencies which are not natural multiples of the fundamental  $2\omega_B$ .

It is interesting to have a closer look at the differences between the spectra of each probe. Thus we can notice that for the near-wall outer probe as far as the combination transition is concerned the frequency  $\omega_1=3.83$  Hz dominates. As for the probe located at the inner radius the frequency  $\omega_3=5.33$  Hz dominates. This is because the maxima of the mode (4,1) the eigenfrequency of which is  $\Omega_{4,1}$  are located near the wall of the pool. For the mode (4,2) which oscillates near  $\Omega_{4,2}$  there are two maxima following the radius, and then the inner probe detects the presence of the inner maximum. This shows that combination transitions are not easy to observe on a cylindrical configuration because localization of the free surface mode maxima depends drastically on the radial wave number  $n$ . The other difficulty is that we have to control very carefully the value of the excitation frequency in order to detect clearly the type 3 transition. For example in this case if we increase the excitation frequency by 0.1 Hz the subharmonic transition is reinforced and it is impossible to observe the coupling of modes displayed here by the four maxima in the azimuthal direction. That difficulty is a

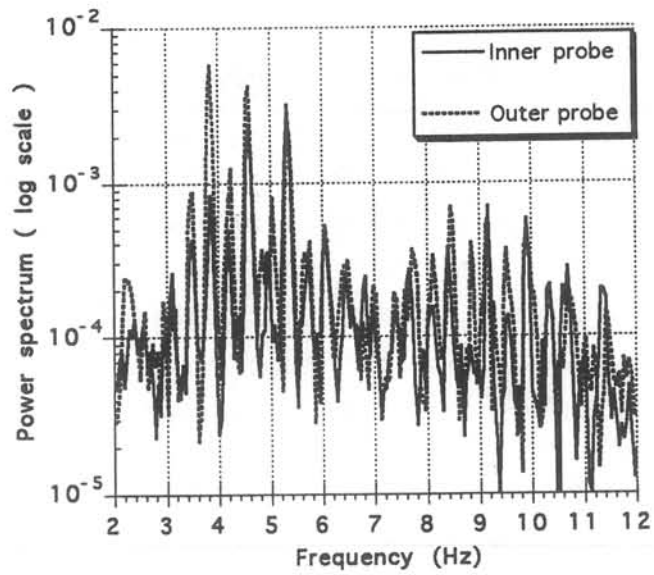
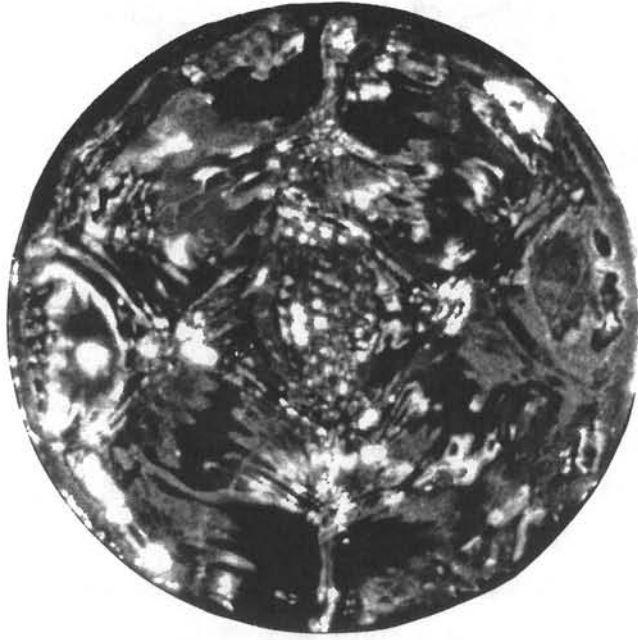


Figure 10 : Photo (10a) and corresponding power spectrum (10b) of the free surface at  $\omega_B = 4.58$  Hz and  $I = 75$  A.

consequence of the complexity of the stability diagram obtained by GFS as discussed in section 1.

We return to the first frequency  $\omega_B=3.06$  Hz used to display the weak harmonic transition. We find in Table I two eigenfrequencies with corresponding surface modes having the same azimuthal wavenumber and such as  $\Omega_1+\Omega_2\cong 2\omega_B$ . These are respectively the mode (1,1) with frequency  $\Omega_{1,1}=2.22$  Hz and the mode (1,2) with frequency  $\Omega_{1,2}=3.93$  Hz. But as seen on Fig. 8a the free surface motion is governed by a harmonic transition. Even if we try to increase the intensity of the coil current the characteristic spectrum will remain the same. Thus for an applied frequency  $\omega_B=3.06$  Hz we do not observe the same type of electromagnetic transition which occurs at  $\omega_B=4.58$  Hz. To explain this difference we have to recall the approximations used by GFS to carry on the linear analysis of this parametrically excited system.

For the sake of simplicity they neglect the forcing due to the concentric waves pattern. That approximation is valid, provided the rate  $1/2m$  is small. So experimentally they have focused their attention only on the modes with many azimuthal maxima. This is no longer true in the case of a hypothetical mode combination transition at  $\omega_B=3.06$  Hz for which the azimuthal dependence of the competing modes would be equal to  $m=1$ . Experimentally the influence of the forcing due to the concentric waves pattern clearly inhibits the growth of low azimuthal dependence perturbations.

#### 4 CONCLUSION

The use of a carbon fiber resistive probe for free surface amplitude measurements has been successful. We were able to detect in a complex free surface motion the superposition of two competing surface mode producing a type 3 transition. Despite the large amplitudes of the surface modes this work confirms the efficiency of the linear analysis in understanding this electromagnetically excited parametric instability. Our results have clearly pointed out the existence of a type of resonance which occurs by eigenfrequency combination. Such a transition is of great theoretical interest because in addition with the subharmonic transition we are now able to study surface-mode competition having different azimuthal wavenumber in the linear regime. This is an originality with respect to the Faraday problem where competition of surface modes can only be obtained at the intersection of two subharmonic tongues of instability in the stability diagram.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank the referees for their helpful comments during the revision which help to make appear clearer the aim of this paper.



**REFERENCES**

- Asch, G. 1987 : Capteurs de vitesse, débit, niveau de fluides. In: Les capteurs en instrumentation industrielle. (ed. Dunod). pp. 568, 572. Paris : Bordas.
- Briskman, V.A.; Shaidurov, G.F. 1968 : Parametric instability of a fluid surface in an alternating field. Soviet Physics Doklady. 13, 540-542.
- Ciliberto, S.; Gollub, J.P. 1985 : Chaotic mode competition in parametrically forced surface waves. J. Fluid Mech. 158, 381-398.
- Faraday, M. 1831 : On the forms and states assumed by fluids in contact with vibrating elastic surfaces. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 121, 319-340.
- Galpin, J.M.; Fautrelle, Y. 1992 : Liquid metal flows induced by low frequency alternating fields. J. Fluid Mech. 239, 383-408.
- Galpin, J.M.; Fautrelle, Y.; Sneyd, A. 1992 : Parametric instability in low frequency magnetic stirring. J. Fluid Mech. 239, 409-427.
- Miles, J.; Henderson, D. 1990 : Parametrically forced surface waves. Ann. Rev. Fluid Mech. 22, 143-165.

**ANNEXE 2 : ELECTROMAGNETICALLY DRIVEN PARAMETRIC INSTABILITY  
IN AN ANNULAR LAYER**

**Article publié dans la revue : Applied Scientific Research 51 : 31-36, 1993**

**F.T.M. Nieuwstadt (ed.), Advances in Turbulence IV.**

**1993 Kluwer Academic Publisher. Printed in the Netherlands.**

**Auteurs :**

**F. DEBRAY**

**IRSID**

**Voie Romaine BP 320**

**57214 MAIZIERES LES METZ - FRANCE**

**I. LAGARDE & Y. FAUTRELLE**

**Laboratoire MADYLAM**

**ENSHMG BP 95**

**38402 ST MARTIN D'HERES CEDEX - FRANCE**



# Electromagnetically Driven Parametric Instability in an Annular Layer

F. DEBRAY

*IRSID Voie Romaine BP 320  
57214 MAIZIERES LES METZ - FRANCE*

and

I. LAGARDE and Y. FAUTRELLE  
*Laboratoire MADYLAM ENSHMG BP 95  
38402 ST MARTIN D'HERES - FRANCE*

**Abstract.** Local measurements of the free surface amplitude of an annular layer of mercury submitted to a low frequency vertical magnetic field are performed. The results confirm the linear analysis which predicts two types of classical transitions (harmonic and sub-harmonic) and a specific electromagnetic transition occurring with a combination of frequencies.

**Key words:** free surface instability – parametric resonance – electromagnetic excitation

## 1. Introduction

The instability of a free surface under an oscillatory body force has been first observed by Faraday (1831). He noticed free surface oscillations whose frequency was half that of the oscillations of the vessel. That phenomenon, the so-called parametric resonance, has been studied by many authors (see for example the review of Miles & Henderson, 1990). Parametric resonance of a liquid free surface has also been encountered in other situations. Free surface instability may be generated by means of a normal alternating electric field (Briskman & Shaidurov, 1968).

Another type of parametric resonance has been found by Galpin & Fautrelle, (1992) Galpin, Fautrelle & Sneyd (1992), hereinafter referred to as GF and GFS. The free surface instability is created by oscillating Lorentz forces acting on a liquid metal.

The general aim of the present paper is to consider a situation analogous to that studied by GFS. They have studied theoretically the stability of a liquid metal free surface under the influence of a low frequency alternating field. The liquid was contained in a cylindrical vessel located in a vertical uniform magnetic field. They show first that a system of forced standing axisymmetric waves of frequency  $2\omega$  is established,  $\omega$  being the magnetic field frequency (half that of the electromagnetic forces). Secondly non-axisymmetric modes may be unstable and three transitions may occur, namely :

forces). Secondly non-axisymmetric modes may be unstable and three transitions may occur, namely :

- 1 - a weak transition which occurs when the applied frequency is such that  $\omega = \frac{\Omega_i}{k}$  with  $k = 2, 3, \dots$  : unstable modes grow with frequencies  $2n\omega$ ,  $n = 1, 2, \dots$  ;
- 2 - a strong transition occurring when  $\omega = \Omega_i$  ; instability is then subharmonic ;
- 3 - a strong transition which occurs for combination of eigenfrequencies such that  $\omega = \frac{\Omega_i + \Omega_j}{2k}$ ,  $k = 1, 2, 3, \dots$  ;

Transition 2 has been clearly observed by GF in mercury experiments. Transition 1 seemed to correspond to their so-called type II regime although no precise evidences were found. However, transition 3 has not been observed in GF. The present paper is devoted to analyze experimentally the various transitions predicted by GFS. The experiments have been achieved in a mercury pool located inside a solenoidal coil. We use an annular vessel in order to weaken the strong subharmonic transition as it is suggested by GFS. So we may expect to observe transition 3 occurring with a combination of frequencies.

## 2. Apparatus

The experimental laddle consists of a plexiglass annular tank filled with mercury surrounded by a 360-turn induction coil supplied with single phase electrical current with various frequencies in the range  $2 - 10Hz$ . The inner and outer radius are respectively  $r_{in} = 50$  mm and  $r_{out} = 90$  mm. The height of mercury is  $h = 20$  mm. In order to find the three types of transition predicted by the theory we use a resistive probe to follow the time-evolution of the amplitude of the free surface deformation. The resistive probe consists of a cylinder of carbon fibers with diameter  $d = 0.3mm$ . The probe resistance is about  $5\Omega$  per cm so we may neglect the resistance of the mercury in the electric circuit. Thus the height of the deformation is directly related to variation of the electrical potential at the upper end of the probe and by means of a Fourier transform we find the typical free surface deformation frequencies.

## 3. Experimental results

### 3.1. HARMONIC TRANSITION

Non-symmetric modes set up with an oscillating frequency equal to  $2\omega$ . Their amplitude are generally small. An experimental evidence is obtained for example with  $\omega = 3.9Hz$  and  $I = 85A$ . The spectrum of Fig.1 exhibits a sharp peak at 7.8 Hz. The observed azimuthal mode is (8,2) (see Table I) whose eigenvalue is very close to  $2\omega_B$ . The photo 1.a confirms the existence of 8 maxima following the azimuthal direction of the pool.

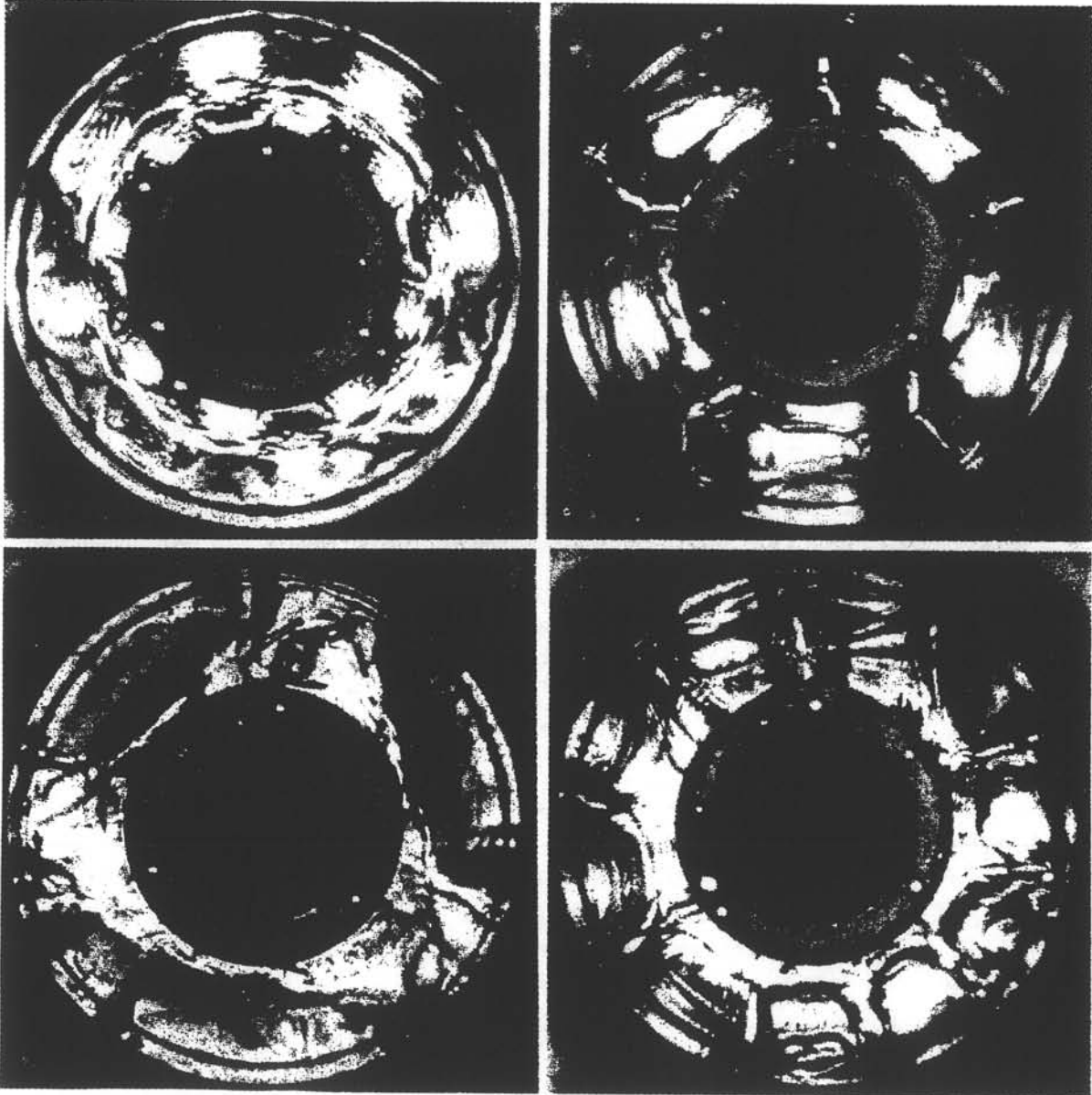


Fig. 1. Photos of the free surface. From left to right and top to bottom : a -  $\omega = 3.9Hz$   $I = 85A$ , b -  $\omega = 3.9Hz$   $I = 130A$ , c -  $\omega = 3.86Hz$   $I = 110A$ , d -  $\omega = 2.74Hz$   $I = 160A$

### 3.2. SUBHARMONIC TRANSITION

Keeping on with the same frequency and increasing the coil current ( $I = 130A$ ) we find another non-symmetric mode with only five maxima in the azimuthal direction (photo 1.b). As shown in the spectrum of fig.2 this standing wave oscillates with a frequency close to  $3.9Hz$ . Table I confirms that the eigenfrequency of the mode (5,0) is just about  $3.9Hz$ . Therefore this azimuthal mode occurs by means of a subharmonic transition.

TABLE I

Eigenfrequencies of the annular layer.

$\frac{n}{m}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0.000	1.043	1.979	2.759	3.391	3.908	4.346	4.727	5.071
1	4.414	4.453	4.574	4.761	4.995	5.264	5.553	5.856	6.167
2	6.540	6.554	6.599	6.672	6.773	6.900	7.050	7.222	7.415
3	8.418	8.427	8.457	8.505	8.573	8.659	8.763	8.885	9.023
4	10.348	10.355	10.378	10.417	10.470	10.539	10.623	10.722	10.835

### 3.3. MODE-COMBINATION TRANSITION

The working frequency of the magnetic field is now  $\omega = 3.86Hz$  and the intensity of the coil current  $I = 110A$ . The spectrum of fig.3 exhibits two dominant frequency peaks whose values are such that  $\Omega_1 + \Omega_2 = 2\omega$ .

The frequencies  $\Omega_1, \Omega_2$  are respectively close to the eigenfrequencies of the mode (3,0) and (3,1). So a transition occurs for combination of eigenfrequencies corresponding to standing wave patterns having the same azimuthal dependence but a different number of maxima in the radial direction (photo 1.c). It means that the surface oscillates with two dominant frequencies which are not multiple of the fundamental  $2\omega$ .

We emphasize that since the maximum input current is 160 A, it is impossible in our experiment to excite the surface mode (3,0) by means of a classical subharmonic transition. The photo 1.d shows what the free surface deformation looks like when we apply a magnetic field with frequency  $\omega = 2.74Hz$  with  $I_{max} = 160A$ . We see that a surface mode with 10 maxima in the azimuthal direction is excited. Referring to Table I we understand that this mode is excited by means of a harmonic transition. So with the maximum current input we are still under the threshold of the subharmonic transition which could have lead to the azimuthal mode (3,0).

### 3.4. AMPLITUDE OF THE MODES

Fig.2,3,4 also give typical time-evolution of the free surface for each of the three transitions obtained. Near the instability threshold, the time-evolution of the free surface amplitude is regular in the harmonic and subharmonic regimes. This is shown in fig.2 and 3. The fig.4 shows that the third type of transition leads to a strongly disturbed free surface. As seen in  $t_1 = 17.8s$  and  $t_2 = 18.9s$  this azimuthal mode competition leads to intermittent peaks whose amplitude is twice or more the mean amplitude. It is noticeable that we observe in that case a much more disturbed free surface motion as compared to those obtained with classical subharmonic transition.

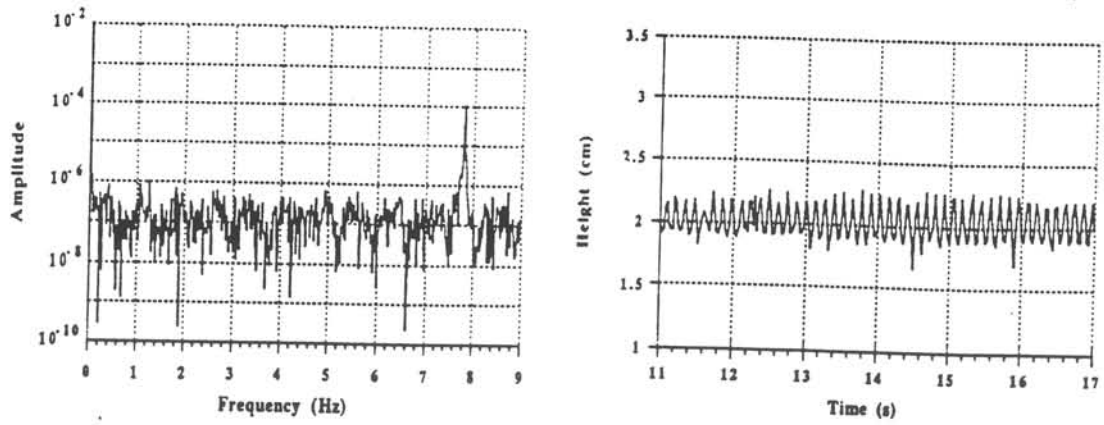


Fig. 2. Frequency spectrum and Free surface amplitude for  $\omega = 3.9 Hz$  and  $I = 85 A$

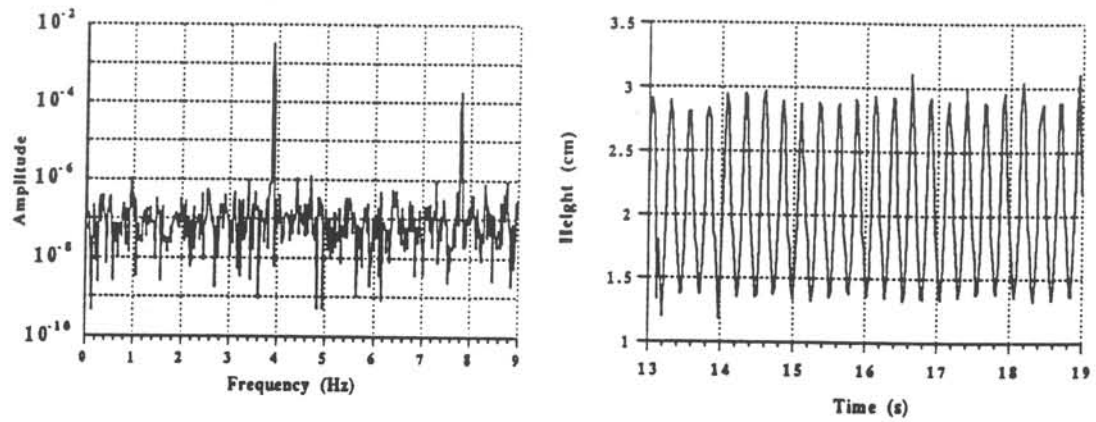


Fig. 3. Frequency spectrum and Free surface amplitude for  $\omega = 3.9 Hz$   $I = 130 A$

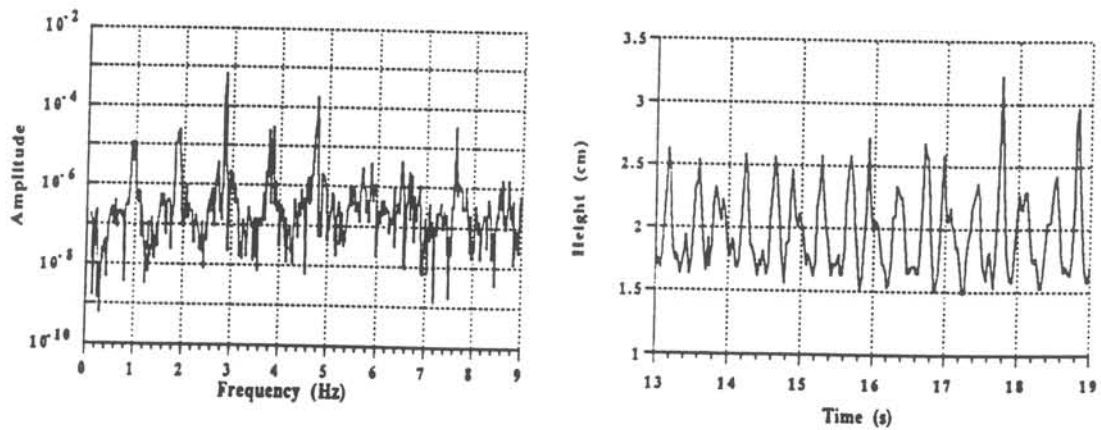


Fig. 4. Frequency spectrum and Free surface amplitude for  $\omega = 3.86 Hz$   $I = 110 A$



#### 4. Conclusion

Our results have clearly pointed out the experimental existence of another type of resonance which occurs by eigenfrequency combination. Such transition, which does not exist in the classical Faraday experiment, leads rapidly to a disorganized surface motion.

#### References

1. Briskman and Shaidurov : 1968, 'Parametric instability of a fluid surface in an alternating field', *Soviet Physics Doklady*, **vol.13 no.6**, pp 540-542.
2. Galpin and Fautrelle : 1992, 'Liquid metal flows induced by low frequency alternating fields', *JFM*, **vol.239** , pp 384-402.
3. Galpin, Fautrelle and Sneyd : 1992, 'Parametric instability in low frequency magnetic stirring', *JFM*, **vol.239** , pp 409-427.
4. Miles and Anderson : 1990, 'Parametric forced surface waves', *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **vol.22** , pp 143-165.

### ANNEXE 3 : REACTION D'OXYDO-REDUCTION AUX INTERFACES POUR LA MESURE DE COEFFICIENTS DE TRANSFERT.

#### I PRINCIPE

Un métal est amalgamé dans le mercure puis extrait de celui-ci par la phase aqueuse oxydante placée en recouvrement. L'Indium fait partie du petit groupe de métaux dont la solubilité dans le mercure est forte. Ceci offre la possibilité de mener l'étude des transferts chimiques pour une large gamme de concentration initiale de l'amalgame. Porter & al; [19] menèrent dès les années soixante de nombreuses expériences d'oxydo-réduction sur maquette mercure-phase aqueuse. Ils s'appliquèrent à étudier l'influence du bullage sur le coefficient de transfert de l'Indium à l'interface. A cette fin, ils mirent en oeuvre deux types de réactions à l'interface mercure-phase aqueuse :



Les crochets correspondent à l'amalgame et les parenthèses à la phase aqueuse. La réaction (1), à cause de la faible solubilité de l'acétate de mercure en phase aqueuse ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  pour un  $\text{pH} = 3,4$ ), ne permet pas d'atteindre des conditions de contrôle par le métal de la réaction. Ainsi, dans la suite de notre discussion nous ferons référence uniquement à la réaction (2). Pour cette réaction Porter & al. utilisèrent différents solvants. Dans le cas où les ions ferriques provenaient d'une solution de chlorure ferrique la méthode de mesure employée était alors la suivante :

- prélèvement d'échantillons dans la phase aqueuse
- réduction des ions ferriques en ions ferreux
- détermination de la concentration en ions  $\text{In}^{3+}$  par méthode polarographique.

L'inconvénient majeur de cette méthode est la discontinuité des mesures. D'autre part les conditions initiales sont difficilement reproductibles puisque l'oxydation de l'Indium a lieu dès la mise en présence de la phase aqueuse et de l'amalgame. Malgré ces difficultés, ils purent, par

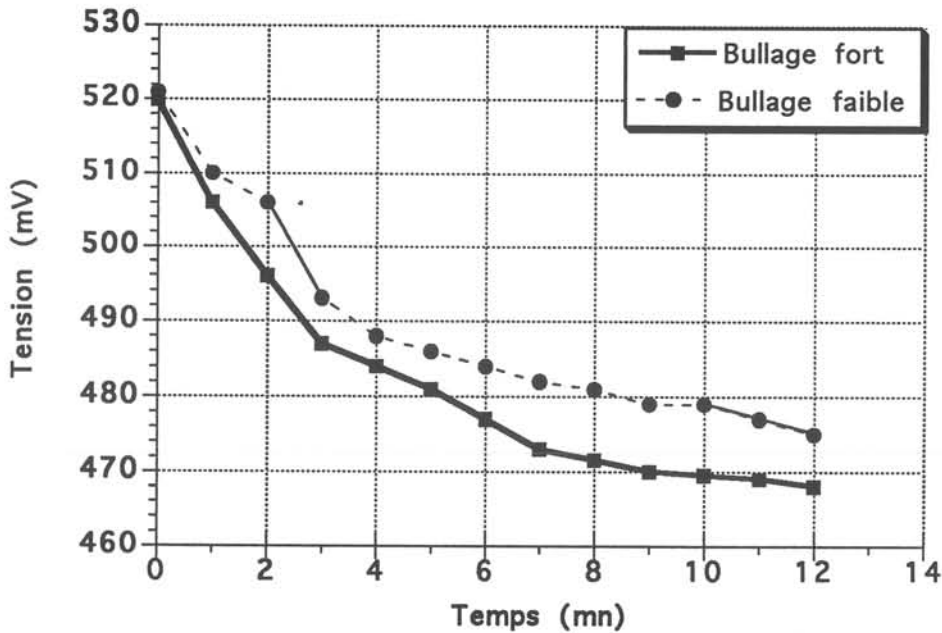
cette méthode, estimer les coefficients d'échange dans le métal en fonction des différents paramètres du bullage. Nous avons mis en oeuvre la réaction (2) à l'interface mercure-phase aqueuse de notre dispositif. Nous avons utilisé une méthode de mesure continue utilisant les informations du potentiel électrique pris par une électrode de Platine immergée dans la phase aqueuse .

## II LA MESURE EN CONTINU

Le potentiel électrique pris par une électrode plongée dans une solution contenant des ions ferriques dépend de la concentration relative entre ions ferreux et ferriques dans cette solution. Ainsi, dans le cas de la réaction d'oxydation de l'Indium par les ions ferriques, la proportion d'ions ferreux dans la phase aqueuse augmente au cours du temps. La loi de Nernst doit ainsi nous permettre de réaliser une mesure en continu de l'enrichissement progressif de la solution aqueuse en ions ferreux. La stoechiométrie de la réaction doit nous permettre de remonter à l'évolution de la concentration en ions  $\text{In}^{3+}$ .

## III RESULTATS OBTENUS

La figure 1 présente les résultats que nous avons obtenus pour deux valeurs différentes de débits de gaz dans la cuve.



**Figure1** : Evolution, en fonction du temps de la tension entre une électrode de platine et une électrode de référence (ECS) durant la réaction d'oxydation de l'Indium par les ions Ferrique de la solution aqueuse recouvrante.

Ces premiers résultats sont en fait difficilement exploitables car peu reproductibles. En effet la mise en contact des deux phases devant se faire rapidement, il est impossible de déterminer de façon précise le temps zéro de la réaction. Une autre difficulté concerne la mise en oeuvre. Celle-ci est lourde puisqu'elle oblige le renouvellement des deux phases pour chaque nouvelle expérience.

Ces "échecs" préliminaires ont en fait été particulièrement instructifs puisqu'ils nous ont poussés à développer une méthode originale de mesure en continu des transferts de masse à une interface liquide-liquide. La présentation de cette méthode fait l'objet du chapitre II de ce mémoire.





**AUTORISATION DE SOUTENANCE**

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992 relatifs aux Etudes Doctorales

Vu les Rapports de présentations de :

**Monsieur Joël SOMMERIA**

**Monsieur José-Eduardo WESFREID**

**Monsieur François DEBRAY**

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de  
**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble**, spécialité  
"Energétique Physique".

**Fait à Grenoble, le 2 Mars 1994**

**Roger MORET**

Vice-Président  
de l'INPG  
Relations Extérieures

