

PII: S0017-9310(96)00273-6

TECHNICAL NOTE

Mesure et contrôle par électrochimie d'une convection d'origine solutale à une interface entre deux liquides en présence ou non d'un champ magnétique

F. DEBRAY, L. DAVOUST, Y. FAUTRELLE et J. ETAY

EPM-MADYLAM ENSHMG BP 95, 38402 St Martin D'Hères Cedex, France

(Reçu 12 février 1996 et sous forme finale 28 juin 1996)

INTRODUCTION

L'électrochimie s'intéresse depuis près de deux siècles aux réactions chimiques et aux phénomènes hydrodynamiques associés dont une interface solide-liquide peut être le siège. 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 [1]. Cette technique permet, à partir de la mesure des transferts de masse à une interface entre une goutte de mercure et une solution environnante de déterminer la concentration des solutés en présence. Au fil des ans la polarographie s'est imposée comme une méthode d'analyse incontournable permettant, grâce notamment aux progrès récents en électronique de détecter des espèces chimiques en solutions à des concentrations de l'ordre de 10^{-9} mol l⁻¹ [2]. Curieusement, le succès de cette électrochimie particulière réalisée à une interface entre deux liquides n'a pas donné naissance à une nouvelle branche de l'électrochimie à part entière. La méthode polarographique s'est donc constamment perfectionnée sans pour autant essaimer.

S'il est un domaine où la connaissance des mécanismes physiques gouvernant les transferts de masse aux interfaces est essentielle c'est bien celui du génie des procédés. Les réactions chimiques et les transferts de masse associés sont le plus souvent localisés aux interfaces, quel que soit le procédé considéré. Dans le cas d'une interface en mouvement, les approches analytiques ont bien souvent du mal à classer l'importance relative des phénomènes physiques dont l'interface est le siège. Ainsi, c'est dans un contexte de recherche industrielle que Debray *et al.* [3, 4] ont développé une méthode de mesure électrochimique originale permettant la mesure des transferts de masse résultant de l'agitation d'une interface entre deux liquides. Cette méthode, dont le principe est détaillé dans [3], a été appliquée à la mesure des coefficients de transfert de masse dans des cas de brassage pneumatique et électromagnétique [4, 5] d'une interface métal liquide-électrolyte. De cette façon les auteurs ont comparé l'efficacité des deux procédés de brassage. Reprenant l'idée d'utiliser une électrode liquide dans la méthode du courant limite diffusionnel, Cognet *et al.* [6] ont réalisé récemment des expériences où la méthode est appliquée successivement à une électrode de gallium à l'état liquide puis à l'état solide (le point de fusion du gallium est: $T_f = 29.8^\circ\text{C}$). Ces expériences ont mis en évidence des différences de comportements qu'ils n'ont pu expliquer.

La méthode électrochimique peut aussi être utilisée pour étudier les instabilités hydrodynamiques interfaciales. L'originalité de ce travail réside dans le fait que la méthode éle-

ctrochimique est à la fois l'outil de mesure et le moteur de l'instabilité hydrodynamique. Après avoir brièvement rappelé le principe de la méthode de mesure, et l'installation expérimentale mise en oeuvre, nous présentons les résultats de transferts de masse obtenus dans le cas d'un régime souvent appelé à tort régime diffusif et qui est de fait un régime de convection naturelle d'origine solutale.

PRINCIPE

La méthode utilisée étant d'étaillée dans [3, 4] nous nous bornerons à en résumer les caractéristiques essentielles. La Fig. 1 donne le schéma de la cellule électrochimique cylindrique que nous avons utilisée. Les expériences ont été menées avec de l'indium métal qui possède une vitesse de transfert d'électrons élevée. Le régime diffusionnel limite est donc facilement atteint. La solution aqueuse utilisée est une solution de chlorure de sodium de concentration 2 mol l⁻¹. Sa résistivité, de l'ordre de 0.1 $\Omega\cdot\text{m}$, permet d'assurer que la migration ionique n'influence pas la valeur du courant diffusionnel observé. Afin d'être analysé, le courant d'oxydation est enregistré sur une centrale d'acquisition non représentée sur la Fig. 1.

Pour chacune des expériences, dont nous présentons les résultats, la procédure expérimentale suivante a été respectée:

- nettoyage de la surface de mercure à l'acide nitrique;
- recouvrement par la phase aqueuse;
- introduction de l'indium dans la cellule;
- homogénéisation de l'amalgame par un brassage d'argon d'une durée de 5 min;
- attente de 30 min avant l'imposition de la différence de potentiel à l'interface.

RESULTATS

Le résultat typique obtenu est représenté sur la Fig. 2. Il s'agit de la mesure de l'évolution du courant de transfert résultant de l'imposition au temps $t = 0$ s d'une différence de potentiel par rapport à la tension mesurée à courant nulle (tension d'abandon) de 300 mV.

Sur cette courbe, deux types de comportements de courant de transfert se succèdent

- $0 < t < 50$ s: décroissance rapide du courant de transfert.
- $t > 50$ s: décroissance plus lente de ce courant.

NOMENCLATURE

A_{In}	masse atomique de l'indium [kg mol^{-1}]	t_a	temps caractéristique d'amortissement par le champ magnétique [s]
B	champ magnétique [T]	t_c	temps correspondant au premier minimum local de la courbe du courant de transfert [s].
C_{In}	concentration de l'amalgame en indium [mol m^{-3}]		
D_{In}	coefficient de diffusion chimique de l'indium dans le mercure [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	Symboles grecs	
$E_{i=0}$	tension d'abandon [V]	δ	épaisseur de la couche limite solutale [m]
g	accélération de la gravité [m s^{-2}]	γ	tension interfaciale [N m^{-1}]
i	intensité du courant de transfert dû à l'oxydation de l'indium à l'interface [A]	ν	viscosité [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
R_{ac}	nombre de Rayleigh chimique	ρ_{Hg}, ρ_{In}	masse volumique du mercure et de l'indium [kg m^{-3}]
S	aire de l'interface réactive [m^2]	σ	conductivité électrique [$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$].
t	temps [s]		

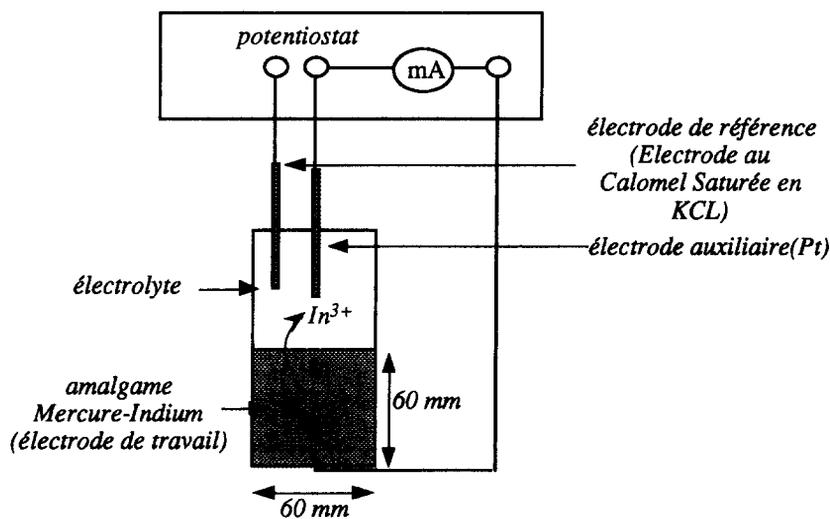


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental.

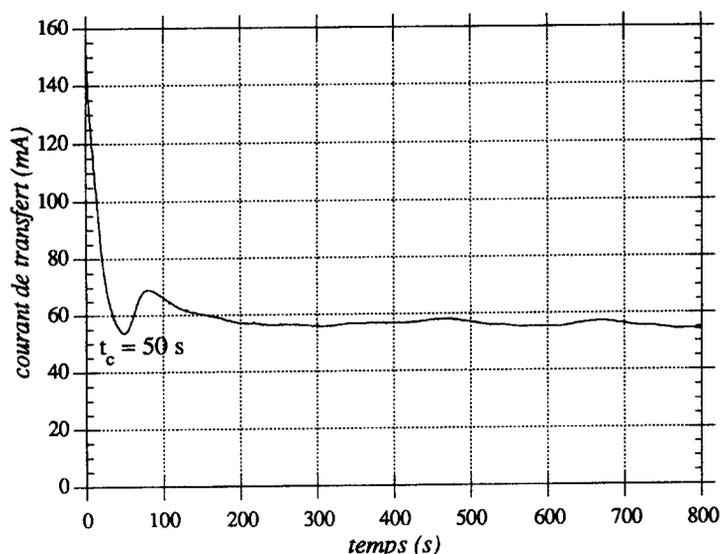


Fig. 2. Évolution typique du courant de transfert en fonction du temps $t = 0$ s correspond à l'imposition de la différence de potentiel à l'interface amalgame-électrolyte. Concentration initiale de l'amalgame en indium : $C_{In} = 17,75 \text{ mol m}^{-3}$ pH de la solution aqueuse = 7.

Ces deux zones sont séparées par un minimum local obtenu pour un temps que nous noterons désormais t_c . Ce minimum est suivi d'un rebond, il est significatif d'un changement de régime hydrodynamique dans l'amalgame liquide.

Ceci est expliqué de la façon suivante. L'oxydation de l'indium est une réaction dont la cinétique est rapide, aussi l'imposition du potentiel force la concentration d'indium à l'interface à s'annuler brutalement. Un régime purement diffusif s'établit alors. Il correspond à l'établissement de la couche limite solutale dans l'amalgame (Fig. 3). La loi de décroissance du courant de transfert est donc une loi de type diffusif c'est-à-dire $i \propto t^{-1/2}$. A partir du temps $t = t_c \approx 50$ s, le courant de transfert ne présente plus la signature d'un comportement diffusif. La deuxième zone est interprétée comme significative d'un mouvement convectif au sein de l'amalgame. En effet à long terme le courant de transfert suit approximativement une loi de décroissance exponentielle (non représenté ici). C'est la preuve d'une réaction du premier ordre liée à l'évolution de la concentration d'indium dans l'amalgame.

Quel est le mécanisme physique qui permet le passage d'un régime de type diffusif à un régime de type convectif?

Pour répondre à cette question, nous avons étudié l'évolution des courbes de transferts en fonction de la concentration initiale d'indium C_{In} dans l'amalgame. La Fig. 4 représente la superposition de résultats obtenus pour trois concentrations

différentes. Dans cette représentation le courant de transfert a été normalisé par la concentration initiale de l'amalgame.

D'après la Fig. 4 il apparaît que l'intensité du mouvement convectif augmente avec la concentration de l'amalgame tandis que le temps de déstabilisation diminue avec celle-ci. Notons que ces expériences sont parfaitement reproductibles en ce qui concerne la détermination du temps t_c . Par contre l'intensité du rebond de la courbe de transfert après le minimum dépend du pH de la solution aqueuse et ce phénomène n'a pas encore été étudié en détail. La Fig. 5 présente l'évolution de temps t_c défini précédemment en fonction de la concentration de l'amalgame C_{In} .

Une interpolation, par la méthode des moindres carrés, des 20 points expérimentaux est écrite en haut de la Fig. 5, et donne une loi d'évolution du temps caractéristique en $t_c \propto C_{In}^{-\alpha}$. Avec $\alpha = 0.67$.

INTERPRETATION

L'une des raisons du choix de l'indium comme métal à amalgamer est qu'il est connu pour sa faible tensio-activité vis à vis du mercure [7]. Nous écarterons donc en première approche l'idée de la présence d'un mouvement d'origine capillaire dans l'amalgame.

Comme il est indiqué sur la Fig. 3, la masse volumique de

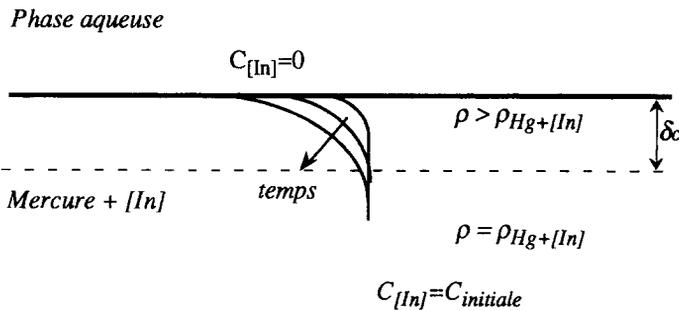


Fig. 3. Schéma de l'évolution temporelle de la concentration en indium dans le mercure.

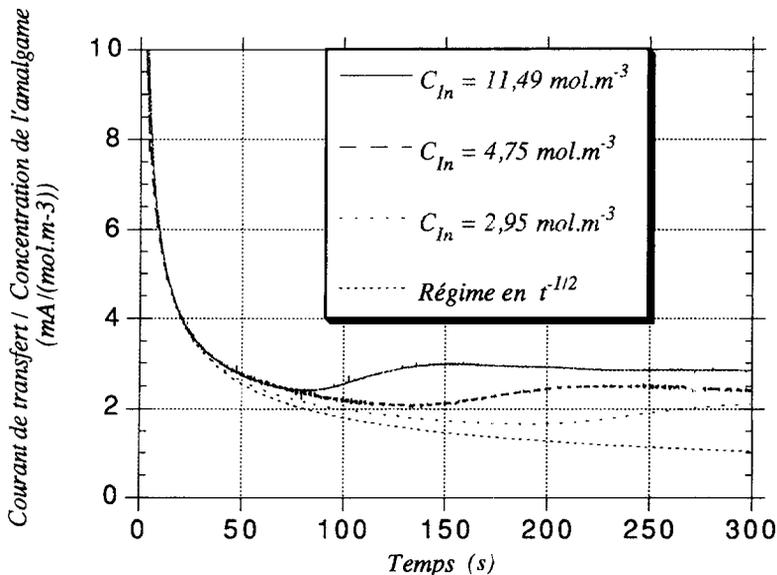


Fig. 4. Évolution du courant de transfert en fonction du temps pour 3 valeurs de C_{In} . Le courant de transfert est normalisé par la concentration initiale de l'amalgame.

l'amalgame est plus faible que la masse volumique du mercure pur. La couche superficielle, appauvrie en indium, présente une densité se rapprochant de celle du mercure. Le profil de stratification ainsi obtenu est donc potentiellement instable.

Pour prévoir le seuil d'instabilité de ce profil on utilise son analogie avec le problème de Rayleigh-Bénard thermique. On appelle δ l'épaisseur de la couche appauvrie en indium et on construit un nombre de Rayleigh chimique R_{ac} de la forme :

$$R_{ac} = g \frac{\left[\frac{1}{\rho_{in}} - \frac{1}{\rho_{Hg}} \right] A_{in} C_{in} \delta^3}{D_{in} v_{Hg}}$$

Cette expression suppose :

(1) que la moyenne des volumes molaires partiels permet d'estimer correctement la masse volumique de l'amalgame, ceci est justifié par Iida *et al.* [8] pour le cas d'un amalgame mercure-indium ;

(2) que les faibles concentrations utilisées autorisent un développement limité du premier ordre du rapport des masses et des volumes partiels constituant l'amalgame.

Le temps critique de déstabilisation t_c est lié à l'épaisseur critique δ_c par la relation $t_c = \delta_c^2 / D_{in}$. Ce temps peut aussi être exprimé en fonction du nombre de Rayleigh chimique critique R_{ac_c} :

$$t_c = \left[\frac{R_{ac_c} v_{Hg}}{g \left[\frac{1}{\rho_{in}} - \frac{1}{\rho_{Hg}} \right] A_{in} D_{in}^{+1/2}} \right]^{2/3} C_{in}^{-2/3}$$

La loi d'évolution de temps t_c est donc conforme à ce qui a été trouvé expérimentalement. La valeur du nombre de Rayleigh critique R_{ac_c} lié aux expériences qui ont été présentées est 220.

ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Nous avons voulu voir si la présence d'un champ magnétique modifiait le seuil d'instabilité du régime diffusif pur et la convection soluto-gravitaire liée à cette déstabilisation. En effet, toute composante d'un champ de vitesse non-parallèle à un champ magnétique appliqué voit son intensité diminuée par l'action des forces de Laplace. Cette propriété est

mise à profit pour contrôler la convection naturelle d'origine thermique ou solutale [9]. La Fig. 6 présente une comparaison entre les courants de transfert en présence ou non d'un champ magnétique uniforme vertical.

En présence du champ magnétique, la déstabilisation de la couche est retardée et le brassage convectif semble amorti. Ceci est logique si l'on considère que le temps caractéristique d'amortissement des fluctuations est dans notre cas de l'ordre de :

$$t_a \approx \frac{\rho}{\sigma B^2}$$

Ce qui donne en prenant en compte les caractéristiques de l'amalgame : $t_a = 0.35$ s. Ainsi l'amortissement par le champ magnétique sera effectif pour toutes les perturbations hydrodynamiques d'une durée supérieure à t_a . Nuançons ce résultat en soulignant que le champ magnétique appliqué ici présente une intensité faible limitant les effets d'amortissement. De plus dans ces expériences préliminaires nous ne nous sommes pas préoccupés d'un éventuel brassage électromagnétique des phases aqueuse et métallique qui serait dû aux forces de Laplace résultant de l'interaction entre le champ magnétique vertical et la composante horizontale du courant de transfert.

CONCLUSION

Nous avons montré que l'application d'une méthode électrochimique de mesure des transferts de masse à une interface mercure-électrolyte peut constituer un outil d'investigation original des phénomènes de convection naturelle. Nous avons étudié la déstabilisation d'un profil de stratification d'origine solutale. Un nombre de Rayleigh chimique a été défini et estimé pour l'amalgame mercure-indium. Les expériences avec un champ magnétique, bien que préliminaires, prouvent la possibilité de contrôle de ce type d'instabilités. Du point de vue des applications pratiques envisageables, nous pensons qu'à terme l'emploi simultané de la méthode du courant diffusif et des effets stabilisants du champ magnétique sur la convection solutale peut permettre de mesurer avec une grande précision les coefficients de diffusion chimique dans les alliages de métaux liquides. Toutefois les phénomènes magnétohydrodynamiques présents sont complexes. Leur maîtrise nécessite un travail complémentaire sur l'expérience qui a été présentée.

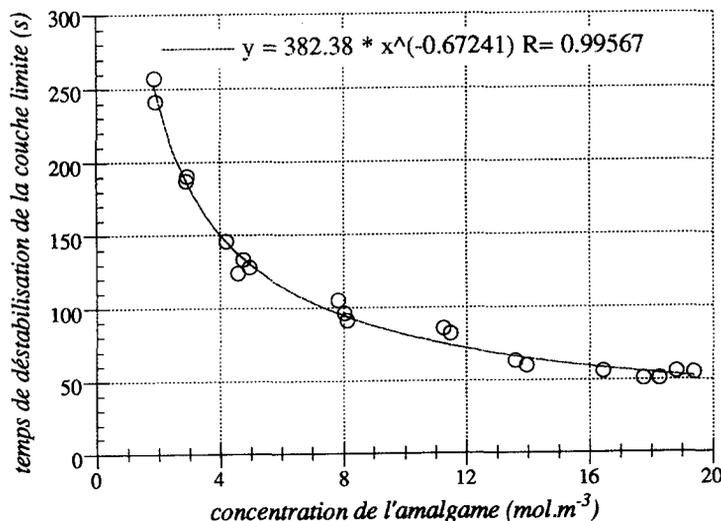


Fig. 5. Évolution du temps critique t_c en fonction de la concentration initiale en indium C_{in} .

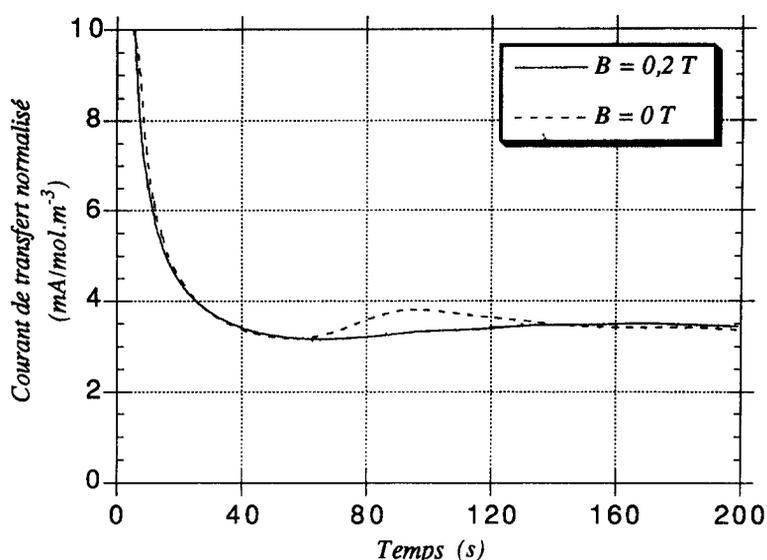


Fig. 6. Evolution du courant de transfert de masse en présence ou non d'un champ magnétique vertical et uniforme. Concentrations initiales: $B = 0.2 \text{ T}$, $C_{in} = 16.17 \text{ mol m}^{-3}$; $B = 0$, $C_{in} = 15.92 \text{ mol m}^{-3}$.

REFERENCES

1. Herovsky, J., Electrolysis with a dropping mercury cathode. Part 1: deposition of alkali and alkaline earth metals. *Philosophical Magazine GB*, 1923, **45**, 303.
2. Vittori, O., Les techniques de l'ingénieur: méthodes électrochimiques; la polarographie. P 2135 a., 1988, 7.
3. Debray, F., Fautrelle, Y. and Dalard, F., Measurement of mass transfer across a moving mercury-electrolyte interface by an electrochemical method. *Experiments in Fluids*, 1995, **19**, 353–358.
4. Debray, F., Déformation d'interface engendrées par une excitation électromagnétique basse fréquence et mesure des transferts de masse associés. Thèse de doctorat, INPG, Grenoble, France, 1994.
5. Debray, F., Fautrelle, Y., Burty, M. and Galpin, J. M., Surfaces wave and mass transfer across a moving mercury-electrolyte interface by an electrochemical method. *Magneto hydrodynamics*, 1996, **2**.
6. Cognet, G., Martemianov, S., Pascal, G. and Sobolik, V., Étude d'une interface liquide-liquide par la méthode électrochimique. *Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des sciences*, 1995, **320**, Série II b, 505–508.
7. Wilkinson, M. C., The surface properties of mercury. *Chemical Reviews*, 1972, **72**(6), 575–625.
8. Iida, T. and Guthrie, R. I. L., *The Physical Properties of Liquid Metals*. Clarendon Press, Oxford, 1988, Chapter 3, pp. 73–77.
9. Alboussière, T., Magnétohydrodynamique et ségrégation solutale en croissance Bridgman horizontale. Thèse de doctorat, INPG, Grenoble, France, 1994.