



HAL
open science

Equilibre et transferts en milieux poreux

Jean-François Daïan

► **To cite this version:**

| Jean-François Daïan. Equilibre et transferts en milieux poreux. 2012. hal-00452876v2

HAL Id: hal-00452876

<https://hal.science/hal-00452876v2>

Preprint submitted on 8 Jun 2012 (v2), last revised 28 Mar 2014 (v5)

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.

ÉQUILIBRE ET TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX

Première partie :

États d'équilibre

Jean-François Daïan

Maître de conférences
à l'Université Joseph Fourier
(1978-2006)
Chercheur bénévole au LTHE

Juin 2012

SOMMAIRE

Un sommaire plus détaillé est donné en tête de chaque chapitre.

Première partie : États d'équilibre

NOMENCLATURE DE LA PREMIÈRE PARTIE.....7

Les milieux poreux et tout ce qui peut s'y passer 9

S'IL FAUT ABSOLUMENT DÉFINIR LES POREUX..... 9

Y A-T-IL UNE SCIENCE SPÉCIFIQUE DES POREUX ? 10

DE L'HÉTÉROGÈNE À L'HOMOGÈNE 11

TOUT EST POREUX OU PRESQUE..... 13

DE QUOI PARLERONS NOUS ?..... 14

Chap. 1 Les fluides à l'équilibre dans l'espace poreux. Le comportement capillaire 19

1 L'ESPACE POREUX ET SA REPRÉSENTATION20

1.1 COMPLEXITÉ DE L'ESPACE POREUX 20

1.2 LA DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE 21

1.3 LA « DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORE », LE SCHÉMA DES PORES CYLINDRIQUES. ... 22

2 LA PRESSION CAPILLAIRE ET L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE INTERFACIAL.

LOI DE LAPLACE.....23

2.1 L'OCCUPATION DIPHASIQUE DE L'ESPACE POREUX 23

2.2 LA CAPILLARITÉ : MOUILLAGE ET TENSION INTERFACIALE 23

2.3 LA LOI DE LAPLACE. LA PRESSION CAPILLAIRE..... 24

2.4 LA SATURATION. LES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES 26

2.5 LES FLUIDES ET LA COHÉSION DES MILIEUX GRANULAIRES 28

3 ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR : LA LOI DE KELVIN

.....30

3.1 LE COUPLE CAPILLAIRE LIQUIDE VOLATIL-GAZ INERTE..... 30

3.2 LA PRESSION PARTIELLE DE LA VAPEUR. LA LOI DE KELVIN 31

3.3 LES ISOTHERMES DE SORPTION. LE DOMAINE CAPILLAIRE ET CELUI DE L'ADSORPTION..... 33

3.4 VARIABLES D'ÉTAT ET VARIABLES « CONTINGENTES » 34

Chap. 2 Interfaces, équilibre des solutions, gel en poreux : aspects thermodynamiques..... 35

1	INTERFACES, ADSORPTION	38
1.1	FILMS INTERFACIAUX	38
1.2	L'INTERFACE CAPILLAIRE	38
1.3	FILMS DE MOUILLAGE ET ADSORPTION	40
1.4	INTERSECTION DES INTERFACES, ANGLE DE MOUILLAGE.....	43
1.5	THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ET DE L'ADSORPTION	44
2	LES SOLUTIONS EN POREUX : POTENTIEL CAPILLAIRE ET POTENTIEL OSMOTIQUE	54
2.1	L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS.....	54
2.2	LES BARRIÈRES OSMOTIQUES	55
3	LE GEL DU LIQUIDE INTERSTITIEL.....	56
3.1	L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE	56
3.2	LE PROCESSUS DE GEL. THERMOPOROMÉTRIE.....	58
	ANNEXE. REPÈRES DE THERMODYNAMIQUE.....	61
A.1	LA PRESSION DANS LES FLUIDES.....	61
A.2	LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE, LES FONCTIONS D'ÉTAT.....	67
A.3	ÉQUILIBRE DIPHASIQUE D'UN CORPS PUR.....	71
A.4	THERMODYNAMIQUE DES MÉLANGES.....	72
A.5	L'EXPRESSION DES FONCTIONS D'ÉTAT	74
	 Chap. 3 Comportement capillaire et porométrie : investigations expérimentales	 79
1	LES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES	81
1.1	CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES ET MORPHOLOGIE DE L'ESPACE POREUX	81
1.2	DÉPLACEMENTS DE LIQUIDES IMMISCIBLES	89
1.3	LE COUPLE LIQUIDE-GAZ.....	95
1.4	LA FORME VAN GENUCHTEN	96
1.5	ORDRES DE GRANDEUR.....	97
1.6	LE CAS DES MATÉRIAUX DÉFORMABLES	98
2	MÉTROLOGIE DE LA CAPILLARITÉ	99
2.1	MESURE DE LA PRESSION CAPILLAIRE. TENSIOMÈTRE.....	99
2.2	MESURE DE LA SATURATION.....	101
2.3	CHOIX ET TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS	109
3.	DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE ET INTERPRÉTATION DES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES.....	116
3.1	DRAINAGE ET IMBIBITION A L' AIR LIBRE	116
3.2	LA PLAQUE DE PRESSION (DE RICHARDS).....	119
3.3	LA POROMÉTRIE AU MERCURE	121
3.4	IMAGERIE DE L'ESPACE POREUX ET DES FLUIDES INTERSTITIELS.....	126
	 ANNEXES ET EXERCICES.....	 128
A.1	CARACTÉRISTIQUE CAPILLAIRE ET HYDROSTATIQUE.....	128
A.2	CARACTÉRISTIQUE CAPILLAIRE D'UN MATÉRIAU À POROMÉTRIE GROSSIÈRE.....	129
A.3	ÉGOUTTAGE ET CENTRIFUGATION.....	131
A.4	DISTRIBUTIONS POROMÉTRIQUES ET ÉQUILIBRE HYDROSTATIQUE SUR SITE	134
A.5	BARRIÈRE CAPILLAIRE	138
A.6	LE DEVENIR DE L' AIR OCCLUS DURANT L'IMBIBITION.....	139
A.7	LA NUCLÉATION AU DRAINAGE.....	143
A.8	NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE LA THÉORIE DE LA PERCOLATION.....	145

Chap. 4 Sorption et porométrie : investigations expérimentales 149

1 MÉTROLOGIE DE LA SORPTION	150
1.1 MESURE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR	150
1.2 CONTRÔLE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES ISOTHERMES DE SORPTION	154
2 ISOTHERMES DE SORPTION : INTERPRÉTATION	158
2.1 COMPORTEMENT CAPILLAIRE ET ADSORPTION	158
2.2 ADSORPTION PURE : L'INTERPRÉTATION BET ET LA SURFACE SPÉCIFIQUE	159
2.3 CONDENSATION CAPILLAIRE : L'INTERPRÉTATION BJH	162
3 EFFETS THERMIQUES, CHALEUR D'ADSORPTION, EFFETS OSMOTIQUES	166
3.1 L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	166
3.2 LA CHALEUR D'ADSORPTION	166
3.3 L'INFLUENCE DES ESPÈCES DISSOUTES	166
ANNEXES ET EXERCICES	167
A.1 SÉCHAGE À L'ÉTUVE D'UN MATÉRIAU HYGROSCOPIQUE : ÉTUDE SIMPLIFIÉE	167
A.2 CINÉTIQUE D'ÉQUILIBRAGE DANS UNE ENCEINTE À CONDITIONNEMENT OSMOTIQUE	169
A.3 POROMÉTRIE BJH	171
A.4 POROMÉTRIE MERCURE ET MODÈLE BJH	172
A.5 DÉTERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION	175

Seconde partie : transport, transferts, couplages

NOMENCLATURE DE LA SECONDE PARTIE	180
--	------------

Chap. 5 Transport et transfert : des phases homogènes aux milieux poreux 185

1 PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT : DES APPROCHES COMPLÉMENTAIRES ..	188
1.1 PROCESSUS DE TRANSFERT ET COUPLAGES	188
1.2 MILIEUX CONTINUS ET POINT DE VUE MOLÉCULAIRE	189
2 FORMULATIONS USUELLES POUR LES PHASES HOMOGENES	192
2.1 ÉCOULEMENT D'UN FLUIDE VISQUEUX	192
2.2 DIFFUSION ISOTHERME	194
2.3 CONDUCTION THERMIQUE. LOI DE FOURIER	198
3 TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX, MACROSCOPISATION	199
3.1 LA DÉMARCHÉ GÉNÉRALE DE LA MACROSCOPISATION	200
3.2 CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA MACROSCOPISATION	202
3.3 CONDITIONS DE VALIDITÉ DE LA MACROSCOPISATION	204
3.4 OBTENTION DES LOIS DE TRANSFERT MACROSCOPIQUES	209
4 MILIEUX POREUX : BILANS ET LOIS DE TRANSFERT ÉLÉMENTAIRES	212
4.1 RÈGLES DU JEU	212
4.2 FILTRATION D'UN FLUIDE SATURANT L'ESPACE POREUX : LOI DE DARCY	215

4.3 DIFFUSION MOLÉCULAIRE ISOTHERME EN PHASE GAZEUSE OU LIQUIDE SATURANT L'ESPACE POREUX	218
4.4 CONDUCTION THERMIQUE EN MILIEU COMPOSITE.....	222
ANNEXES	223
A.1 MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES PHASES HOMOGÈNES : L'APPROCHE MILIEU CONTINU	223
A.2 BILANS THERMODYNAMIQUES. APERÇU DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES.....	230
A.3 TRANSFERTS EN POREUX : L'APPROCHE DE LA TPI.....	237
A.4 TROIS EXEMPLES DE MACROSCOPISATION PAR PRISE DE MOYENNE VOLUMIQUE.....	242
A.5 ÉCOULEMENTS INERTIELS : LOI DE DUPUIT-FORCHHEIMER.....	251
A.6 TRANSFERT DES MATIÈRES DISSOUTES. DISPERSION HYDRODYNAMIQUE.....	254
A.7 COMPOSITES ET LOIS DE MÉLANGE.....	257
A.8 CONTRAINTE VISQUEUSE. LOI DE POISEUILLE	262
A.9 APERÇU DES TRANSFERTS HORS D'ÉQUILIBRE	264

Chap. 6 Transport isotherme dans l'espace poreux..... 273

1 LOIS DE TRANSPORT DANS L'ESPACE POREUX OCCUPÉ PAR UNE OU DEUX PHASES : COMPLÉMENTS	275
1.1 DIFFUSION ET FILTRATION EN POREUX OCCUPÉ PAR DEUX FLUIDES IMMISCIBLES.....	276
1.2 DISTRIBUTION POROMÉTRIQUE ET TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE. EFFETS KNUDSEN ET KLINKENBERG.....	281
1.3 TRANSPORT AVEC CHANGEMENT DE PHASE. TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL.....	289
2 UNE CLASSIFICATION DES PROCESSUS DE TRANSPORT ISOTHERME. ÉQUATIONS CONSTITUTIVES. CONDITIONS AUX FRONTIÈRES	296
2.1 DÉFINITIONS GÉNÉRALES. VOCABULAIRE.....	296
2.2 FILTRATION SOUS ATMOSPHÈRE ISOBARE D'UN LIQUIDE CAPILLAIRE ÉVENTUELLEMENT VOLATIL.....	301
2.3 FILTRATION D'UN LIQUIDE VOLATIL ET DE SA VAPEUR PURE	310
2.4 ÉQUATIONS CONSTITUTIVES LINÉARISÉES	311
2.5 TRANSPORT D'UN GAZ OU COMPOSANT GAZEUX NON CONDENSABLE	312
2.6 TRANSPORT EN POREUX DES MATIÈRES DISSOUTES EN PHASE LIQUIDE.....	314
2.7 AUTRES PROCESSUS DE TRANSPORT ISOTHERME.....	316

ANNEXES ET EXERCICES.....	316
A.1 FILTRATION DIPHASIQUE. MACROSCOPISATION	316
A.2 TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE ET THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ	318
A.3 TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL : LA PART DE CHACUNE DES PHASE	329
A.4 TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL : L'ÉCLAIRAGE DE LA THÉORIE DU MILIEU EFFECTIF (TME)	338
A.5 L'ÉCLAIRAGE DE LA THÉORIE AUTOCHÉRENTE (TAC)	345

Chap. 7 Transport isotherme en poreux : applications .. 355

1 TRANSPORT CAPILLAIRE.....	359
1.1 TRANSPORT ISOTHERME HORS GRAVITÉ	359
1.2 INFILTRATION CAPILLARO-GRAVITAIRE	363
2 SÉCHAGE ET SORPTION QUASI ISOTHERMES	372
2.1 SÉCHAGE (ET SORPTION) SOUS ATMOSPHÈRE ISOBARE	372
2.2 LE SÉCHAGE SOUS VAPEUR PURE.....	382

3 IDENTIFICATION EXPÉRIMENTALE ET ESTIMATION DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT	387
3.1 CLASSIFICATION DES PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX	387
3.2 CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE ET PERMÉABILITÉ.....	389
3.3 DIFFUSIVITÉ HYDRIQUE	397
3.4 TRANSPORT D'UN LIQUIDE VOLATIL : IDENTIFICATION DU RÔLE DE CHACUNE DES PHASES	399
3.5 COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET DE DISPERSION HYDRODYNAMIQUE.....	403
3.6 STRUCTURE POREUSE ET PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT	409
ANNEXES ET EXERCICES.....	417
A.1 ÉQUATIONS DE DIFFUSION ET DE DIFFUSION-CONVECTION	417
A.2 INFILTRATION GRAVITAIRE	425
A.3 CHANGEMENT DE PHASE ET TRANSFERT THERMIQUE	430
A.4 SÉCHAGE : ÉVALUATIONS QUANTITATIVES.....	432
A.5 SÉCHAGE SOUS ATMOSPHÈRE AMBIANTE : EXERCICES	442
A.6 MESURE DE LA PERMÉABILITÉ AU GAZ.....	450
A.7 EXPLOITATION DE L'ÉQUATION DE DIFFUSION LINÉAIRE	456
RÉCAPITULATION BIBLIOGRAPHIQUE.....	464

Chapitres en préparation

Chap. 8 Transfert thermique couplé au transport d'un liquide volatil interstitiel. Autres couplages. Applications

Chap. 9 Structure poreuse et transport : l'éclairage de la Théorie de la percolation

NOMENCLATURE DE LA PREMIÈRE PARTIE

* Les notations dont le nom est marqué * peuvent être employées avec différentes significations. En général, le contexte écarte tout risque de confusion.

Notation	Unité SI	nom	Référence chap-§, [Équation]
A, B, C, \dots		constantes indéfinies	
A	m^2	aire d'une interface *	II-1.5.1
A	$m^{-1} (m^2/m^3)$	surface spécifique d'un poreux *	IV-2.2.1
$A(d)$	$m^{-1} (m^2/m^3)$	distribution de la surface spécifique *	IV-2.3.1, [4.9]
a	-	activité chimique	II-A.5.4
c_v	$J K^{-1} mole^{-1}$, $J K^{-1} kg^{-1}$	chaleur spécifique à volume constant (molaire, massique)	II-A.2.4
c_p	$J K^{-1} mole^{-1}$, $J K^{-1} kg^{-1}$	chaleur spécifique à pression constante (molaire, massique)	II-A.2.4
d	m	diamètre de pore	
e	m	épaisseur du film adsorbé	IV-2.2.1, [4.5]
F	J	énergie libre	II-A-2.3, [2A.6]
G	J	enthalpie libre	II-A.2.3, [2A.7]
g	$J mole^{-1}$, $J kg^{-1}$	enthalpie libre spécifique *	
g	$m s^{-2}$	accélération gravitaire *	
H	J	enthalpie	II-A.2.3, [2A.5]
L_v	$J kg^{-1}$	chaleur de vaporisation massique	II-A.3.2
L_π	$J kg^{-1}$	chaleur d'adsorption à pression bidimensionnelle constante	II-1.5.7, [2.13]
L_{n_s}	$J kg^{-1}$	chaleur d'adsorption isostère	II-1.5.7, [2.14]
L_{sl}	$J kg^{-1}$	chaleur de fusion massique	II-3.1
M	$kg mole^{-1}$	masse molaire	
N, N_i	$mole$	nombre de moles	II-A.2.1, II-A.4.1
n	$moles m^{-3}$	concentration molaire d'un gaz	II-A.1.1, II-A.1.2
n_s	$moles m^{-2}$	concentration molaire surfacique d'une interface	II-1.5.1, [2.5]
P	Pa	pression	II-A.1
P_c	Pa	pression capillaire	I-2.3, [1.1]
P_{int}	Pa	pression interne	II-A.1.2, [2A.3]
Q	J	chaleur	II-A.2.2
R	$J mole^{-1} K^{-1}$	constante des gaz parfaits	
R_c	m	rayon de courbure	I-2.3, [1.1]
S	$J K^{-1}$	entropie	II-A.2.2, [2A.4]
s	$J K^{-1} mole^{-1}$, $J K^{-1} kg^{-1}$	entropie spécifique (molaire, massique)	
T	K	température Kelvin	

U	J	énergie interne	II-A.1.1 ; II-A.2.2 [2A.4] II-A.4.1, [2A.13]
u	J mole ⁻¹ , J kg ⁻¹	énergie interne spécifique (molaire, massique)	
V	m ³	volume	
v	m ³ mole ⁻¹ , m ³ kg ⁻¹	volume spécifique (molaire, massique)	
W	J	travail	II-A.2.2
x, x_i	-	fraction molaire	II-A.4.1
α	-	angle de mouillage *	I-2 ; II-1.4
α	K ⁻¹	coefficient de variation thermique *	IV-1.1.1
ε	-	porosité	I-2.4.2
$\eta(d)$	-	distribution porométrique cumulative	III-1.1.2
Φ	J kg ⁻¹	potentiel thermodynamique	I-3.2 ; II-2.1.2, [2.16], [2.17]
φ	-	taux de saturation de la vapeur	I-3.2, [1.4]
μ	J mole ⁻¹	potentiel chimique *	II-A.4.1, [2A.13]
π	N m ⁻¹	pression bidimensionnelle....	II-3.3, [2.3], II-1.5.6
θ	-	fraction volumique liquide, saturation volumique	I-2.4.2
ρ	kg m ⁻³	masse volumique, concentration massique	
σ	N m ⁻¹	tension interfaciale (capillaire en part.)	I-2.3, [1.1] ; II-1.2 II-1.5.1
Ψ	Pa	potentiel capillaire	I-2.3, [1.1]
Ψ_{ls}	Pa	dépression cryogénique	II-3.1, [2.21]

INDICES inférieurs ou supérieurs	
a	ambiance, air
at	atmosphère standard
c	capillaire
g	gaz
l	liquide
lv	liquide-vapeur
m, n	mouillant, non mouillant *
os	osmotique
s	solide *
sl	solide-liquide
sv	solide-vapeur
v	vapeur
vs	vapeur saturante

Les milieux poreux et tout ce qui peut s'y passer

S'IL FAUT ABSOLUMENT DÉFINIR LES POREUX

Un milieu poreux se compose d'une *matrice solide* et de son complément géométrique, l'*espace poreux*. L'espace poreux peut être occupé par un ou des fluides.

On peut dès à présent distinguer ce qu'il est d'usage d'appeler poreux *granulaires* et poreux *consolidés*. Le poreux granulaire typique est l'empilement de billes de verre ou de grains de sable. Dans la roche calcaire ou le béton qui peuvent être pris comme exemples de poreux consolidé, l'espace poreux est plutôt « creusé » dans la matrice solide. Le vocabulaire usuel est peu adéquat, car le mot « granulaire » se réfère à la morphologie, désignant l'absence de connexité de la phase solide, tandis que le mot « consolidé » évoque la cohésion du poreux. Dans le calcaire ou le béton, la cohésion est celle de la phase solide, découlant de sa connexité. Encore qu'en ce qui concerne le béton au moins, l'examen microscopique révèle qu'il s'agit moins de véritable connexité que d'enchevêtrement structuré d'éléments solides. De leur côté, les empilements granulaires peuvent aussi présenter une cohésion, qui provient dans ce cas des forces intergranulaires et surtout de l'interaction des grains avec les fluides interstitiels qui jouent le rôle de colle. La connexité de l'espace poreux est évidemment totale pour les empilements granulaires. En revanche, dans les poreux dits consolidés, l'espace poreux peut être constitué en partie de cavités non connectées entre elles qu'on appelle *porosité fermée*, voire en totalité dans le cas des mousses et autres produits expansés.

La physique des poreux se consacre cependant moins à leur structure qu'aux phénomènes très variés dont ils peuvent être le théâtre. Les fluides qui habitent l'espace poreux peuvent être liquides ou gazeux, voire susceptibles de produire une phase solide additionnelle en gelant ou par précipitation d'un composant dissous. Ils peuvent être chimiquement purs ou non, contenir des particules minérales ou organiques, voire des micro-organismes vivants. Des réactions chimiques peuvent se produire dans les fluides ou au sein de la matrice solide. Des interactions physico-chimiques entre la matrice et les fluides peuvent avoir lieu.

Parler d'*espace poreux* ne dispense pas d'avoir à affronter la définition du mot « *pore* », qu'on trouve dans l'expression si fréquemment employée « à l'échelle du pore » et dans la classification usuelle qui distingue les *micropores*, *mésopores*, et *macropores*. Définir le pore comme le constituant élémentaire de l'espace poreux est un sérieux problème de topologie. À supposer qu'il soit résolu, on pourra attribuer une taille à l'objet ainsi défini, et délimiter la gamme des tailles de ce qu'on appellera « pore », selon un critère à définir.

Ce qui définit le pore est inséparable des phénomènes dont il est susceptible d'être le théâtre. Il n'est pas difficile d'assigner une limite inférieure à la taille des micropores : c'est la taille des plus petites molécules de fluide qui peuvent s'y loger, ou la portée typique des forces de Van der Waals. Disons pour fixer les idées les 3 Angström de diamètre de la molécule d'eau.

Un pore de cette taille mériterait plutôt le nom de *site d'adsorption* employé par les chimistes. On reste dans le domaine des *micropores* tant qu'il s'agit de cavités ne pouvant contenir que quelques unités des petites molécules de fluide, disons jusqu'à 3 nanomètres. Ces populations réduites de molécules ne méritent pas le nom de *phase fluide*, leur étude relève de la *dynamique moléculaire*. Les propriétés du fluide auxquelles ces molécules appartiennent ordinairement, la viscosité ou la tension interfaciale par exemple, n'ont plus cours dans de tels pores. La notion même de pression devient problématique, et les forces intermoléculaires exercées par la paroi solide jouent un rôle essentiel dans le comportement des populations de molécules de fluide.

On entre dans le domaine des *mésopores* quand la taille est suffisante pour abriter une véritable phase liquide. Le liquide contenu dans ces pores est qualifié de *capillaire*, c'est à dire que son état (sa pression) est directement lié à la *tension interfaciale* du liquide qui règne à l'interface avec l'atmosphère environnante et à la forme de celle-ci. L'expression de *corps capillaro-poreux* employée notamment par Luikov s'applique aux poreux dans lesquels le comportement des fluides est principalement déterminé par la capillarité, ce qui correspond grossièrement aux corps mésoporeux. Le confinement des liquides dans les mésopores entraîne aussi, en liaison avec la capillarité, un abaissement significatif de la pression de la vapeur par rapport à la pression de vapeur saturante à l'état libre.

C'est encore aux chimistes étudiant l'adsorption qu'on doit d'avoir fixé une limite entre méso et *macropores*, qui est de l'ordre de 50 ou 100 nanomètres (0.1 μm). C'est à partir de cette taille de pores que, pour les fluides couramment utilisés pour la caractérisation des poreux par adsorption (azote ou argon à basse température, eau, ...), la pression de la vapeur au contact du liquide qui y est confiné devient pratiquement indiscernable de la pression de vapeur saturante. La capillarité garde ses droits dans les macropores et continue à déterminer la pression du liquide, mais la vapeur en contact n'est plus affectée significativement. Dans d'autres domaines que la chimie, l'eau étant le liquide le plus usuel, ce même critère lié à la pression de vapeur permet de distinguer les poreux *hygroscopiques*, composés pour une part non négligeable de mésopores et de micropores, donc capables de fixer (pour ne pas choisir entre *absorber*, *sorber* et *adsorber*) plus ou moins d'eau liquide en présence d'une atmosphère ambiante humide non saturante. Au contraire, les corps non hygroscopiques, composés uniquement de macropores, restent quasiment secs tant qu'on n'y introduit pas d'eau liquide par infiltration.

Cette définition des macropores ferait bondir les pédologues et les agronomes qui nomment ainsi les pores millimétriques voire centimétriques provenant de la fissuration de dessèchement, ou façonnés par les lombrics, courtilières, et autres taupes dans les sols. À partir de quelle taille cesse-t-on de parler de pores ? La limite supérieure pose plus de problèmes que la limite inférieure.

Y A-T-IL UNE SCIENCE SPÉCIFIQUE DES POREUX ?

Un poreux avec les fluides qu'il contient peut être en *équilibre* ou non. Équilibre s'entend à tout point de vue : mécanique, thermodynamique, thermique, chimique, électrique, avec les relations que cela implique entre les variables d'état. Hors de l'équilibre, le *transport*, ou les *transferts* sont potentiellement de toutes ces natures, avec tous les couplages imaginables : filtration, diffusion, thermomigration, osmose, électro-osmose... L'emploi de l'un ou l'autre des mots « transport » ou « transfert » n'est pas rigoureusement délimité. « Transport » évoque plutôt le mouvement de la matière fluide, tandis qu'on parlera plus volontiers de « transfert » s'il s'agit de chaleur. En ce qui concerne les phénomènes de diffusion

moléculaire, difficile de dire lequel des deux mots est le plus évocateur. L'une des revues de physique des poreux les plus connues, bien qu'elle s'intitule *Transport in porous media*, ne se prive évidemment pas de traiter de transferts thermiques.

Dès lors, peut-on parler d'une science des milieux poreux ? Les phénomènes d'équilibre ou de transfert sont l'objet des différentes branches de la physique (mécanique et chimie comprises naturellement) et particulièrement de la thermodynamique et de la mécanique statistique. Tout est-il dit une fois qu'on a formulé les grandes lois de la physique ? Qu'y a-t-il de particulier lorsque ces phénomènes ont lieu au sein d'un poreux ? Y a-t-il lieu d'en faire un objet d'étude spécifique ?

Ce qui distingue l'équilibre et les transferts en poreux des phénomènes qui sont l'objet général des sciences de la matière, c'est le rôle capital qu'y jouent les *interfaces* omniprésentes entre la matrice solide et les fluides qu'elle contient et entre ces fluides eux-mêmes, avec les interactions plus ou moins complexes qui en découlent. Il en est ainsi même lorsqu'on s'intéresse seulement au comportement mécanique de la matrice solide prise isolément : l'interface est le lieu, complexe dans sa géométrie, où s'annule la contrainte si l'espace poreux est vide, ou au moins change de nature s'il est occupé par un fluide. Si l'attention principale est portée au contraire sur les fluides interstitiels, les phénomènes spécifiquement interfaciaux comme la capillarité, l'adsorption moléculaire d'un composant gazeux, ou ionique en phase liquide, sont susceptibles de prendre une importance majeure du fait que chaque élément de volume de la matière poreuse peut contenir une surface solide considérable, d'autant plus grande que la matière solide est plus finement divisée. Dans le domaine du transport, ce qui différencie par exemple l'écoulement au sens ordinaire d'un fluide visqueux de la *filtration* en poreux, c'est que la surface solide à laquelle le fluide adhère en tout point ne joue plus en poreux le rôle d'une simple limite du domaine d'écoulement, mais au contraire, est intimement mélangée à tout le volume fluide en écoulement.

Il y a donc bien une démarche spécifique à adopter pour traiter des phénomènes d'équilibre et de transfert lorsqu'ils ont lieu au sein des poreux. L'objet de la physique générale est le plus souvent d'étudier ces phénomènes lorsqu'ils se produisent au sein de phases *homogènes*, au moins à l'échelle de l'élément de volume. Ce qu'on pourrait appeler une « science des poreux » vise à examiner l'influence spécifique sur ces mêmes phénomènes du mélange intime d'une phase solide et d'une ou plusieurs phases fluides (y compris le vide le cas échéant). Il est à noter que ce type de circonstance ne se rencontre pas exclusivement dans le cas des poreux. Les mousses et les émulsions ne comportent pas de phase solide, mais elles ont en commun avec les poreux d'être des mélanges intimes de différentes phases au sein du volume élémentaire, dans lesquels l'équilibre, les évolutions et les transferts sont fortement gouvernés par les phénomènes interfaciaux. Dans les suspensions concentrées, à l'inverse des poreux, c'est plutôt le fluide qui héberge le solide. Une argile gorgée d'eau franchit la frontière entre poreux et suspension, et la transition se traduit par un changement radical du comportement rhéologique.

DE L'HÉTÉROGÈNE À L'HOMOGÈNE

Il apparaît ainsi que le point central de « la science des poreux » est de passer de la petite échelle où l'on sait que la matière est divisée et composée de plusieurs phases, à une plus grande échelle où il serait possible d'oublier l'hétérogénéité constitutive. Est-il possible de passer de l'hétérogène à l'homogène en agrandissant l'échelle d'observation ? Peut-on traiter cette matière qu'on sait composite comme un *milieu homogène équivalent* dont il s'agit d'explicitier les lois de comportement en matière d'équilibre et de transfert ? Ce problème

central est, inséparablement, celui de l'*homogénéisation* (oubli des hétérogénéités) et de la *macroscopisation* (changement de l'échelle d'observation).

Il est à noter que la formulation des grandes lois de la physique classique est le résultat de l'homogénéisation, explicitée ou non, d'une réalité qui est essentiellement discrète à l'échelle moléculaire. La loi d'équilibre des gaz parfaits n'est autre que le résultat du bilan statistique de quantité de mouvement d'un très grand nombre de molécules. La densité de courant dans un conducteur représente le bilan macroscopique du mouvement désordonné d'innombrables électrons, de même que la densité de flux de masse d'une espèce dans un mélange gazeux au cours de la diffusion moléculaire. La démarche d'homogénéisation et de macroscopisation pour traiter d'équilibre ou de transferts en poreux n'est jamais qu'une étape supplémentaire dans la montée des échelles d'observation et la formulation de lois macroscopiques.

La macroscopisation ne pose pas de problème majeur pour l'étude des états d'équilibre en poreux. Les variables d'état définies par la thermodynamique pour les différentes phases homogènes gardent leur validité en milieu poreux. Cependant, les zones interfaciales telles que les couches moléculaires de transition ou adsorbées doivent être traitées comme des phases à part entière, nécessitant parfois la définition de variables d'état spécifiques comme les pressions bidimensionnelles. Les règles thermodynamiques fondamentales de l'équilibre restent l'uniformité des variables d'état au sein de chaque phase, et, pour chacune des espèces en présence, la conservation du potentiel thermodynamique lorsqu'on passe de l'une à l'autre des phases où elle est présente, y compris les phases interfaciales.

La véritable difficulté de la macroscopisation commence lorsqu'on étudie les transferts induits par des gradients des variables d'état et des potentiels. À ce point, on peut distinguer deux grands types de démarches pour parvenir aux lois de comportement qui gouvernent les transferts en poreux.

Le premier type de démarche consiste à affronter le problème de l'hétérogénéité et du mélange des phases, et à le traiter par *prise de moyenne volumique* ou par une méthode d'*homogénéisation*. « Prise de moyenne » et « homogénéisation » sont en fait inséparables dans toute démarche de macroscopisation, mais le premier de ces vocables est généralement associé à la théorie fondée par Stephen Whitaker (*averaging method*) tandis que le second fait plutôt référence à la technique du *développement asymptotique* due principalement à Sanchez-Palancia et Auriault. La prise de moyenne ne pose pas de problème majeur dans les conditions de l'équilibre où les grandeurs à moyenniser sont uniformes, au moins par phase. Le véritable problème, qui est loin d'être trivial, est d'opérer la moyenne dans les champs non uniformes des variables d'état et des flux qui prévalent dans le contexte des transferts.

La démarche de l'homogénéisation par prise de moyenne consiste à admettre qu'à l'échelle des domaines occupés par les différentes phases (« à l'échelle du pore » dit-on couramment), s'appliquent les lois fondamentales de transfert établies en mécanique et en physique des phases homogènes. Par exemple, la Loi de Fick pour la diffusion des espèces, ou la Loi de Stokes pour l'écoulement non inertiel d'un liquide visqueux. En appliquant les règles, non triviales, de la prise de moyenne, y compris les hypothèses qui conditionnent la légitimité de l'opération (séparabilité des échelles notamment), il est alors possible d'établir les lois de comportement macroscopiques du milieu continu équivalent et une expression formelle des coefficients de transfert correspondants. La méthode n'est complètement opérationnelle que si elle débouche sur la quantification des coefficients de transfert, ce qui nécessite entre autre une description statistiquement représentative de la micromorphologie des phases en présence.

L'autre grand type de démarche, dont on peut dire qu'elle contourne le problème central de l'hétérogénéité à petite échelle, est fondé sur la *Thermodynamique des processus irréversibles*. Le milieu est d'emblée traité comme continu, cependant, le mélange de plusieurs phases, y compris les couches interfaciales, au sein du volume élémentaire est pris en compte dans la définition des variables d'état et des potentiels. Au moyen des bilans de quantité de mouvement (principe de la dynamique), d'énergie et d'entropie (Principes de la Thermodynamique), on exprime formellement la production d'entropie engendrée par les processus de transfert de toutes natures. Chaque terme de la source entropique peut être écrit sous la forme du produit d'un *flux* et d'une *force* généralisés qui peuvent être scalaires, vectoriels ou tensoriels selon la nature du mécanisme de dissipation considéré. On postule alors que chacun des flux est linéairement lié à toutes des forces de même ordre tensoriel, sous réserve que l'écart à l'équilibre reste faible.

La démarche de la Thermodynamique des processus irréversibles est élégante et puissante de deux points de vue. En premier lieu, elle permet d'établir les principales lois de transport ou de transfert sans avoir à introduire (en apparence du moins) trop d'hypothèses en dehors des principes fondamentaux de la dynamique et de la thermodynamique. Ainsi, la loi de Darcy dans laquelle le *flux* est le flux massique d'une phase fluide et la *force* est le gradient de sa pression découle (ou semble découler) assez naturellement de l'expression de la source entropique. En second lieu, en posant par principe que chaque flux est lié à toutes les forces de même ordre tensoriel, la Thermodynamique des processus irréversibles met en évidence tous les couplages possibles, y compris l'intervention dans chacun des flux de forces motrices *a priori* inattendues. Ainsi par exemple, le transport de matière entraîné par un gradient de température (effet Soret), et le flux de chaleur entraîné par les moteurs usuels des flux de matière, les gradients de pression et de concentration (effet Dufour).

En revanche, la Thermodynamique des processus irréversibles ne nous apprend rien ou presque sur la valeur des coefficients de transfert et leur variation avec les variables d'état, ni sur l'importance réelle des couplages qu'elle met en évidence. Ainsi, les effets Soret et Dufour dont nous venons de parler sont à peine observables expérimentalement et on les néglige le plus souvent. Pour évaluer les coefficients de transfert et l'importance réelle des couplages autrement que par l'expérience, il faut en revenir finalement aux lois de comportement classiques des phases homogènes et à un modèle morphologique plus ou moins élaboré du poreux et des phases en présence.

TOUT EST POREUX OU PRESQUE

Après ce tour d'horizon, certainement très incomplet, de ce que peut être le milieu poreux vu par le physicien, il faut se demander sur quoi débouche dans la pratique cette éventuelle « science des poreux ».

Dans notre environnement naturel ou anthropique, la matière solide est le plus souvent poreuse. Rares sont les solides rigoureusement non poreux. Les sols et presque toutes les roches sont poreux, susceptibles de contenir de l'eau, rarement pure, et par conséquent d'être le siège de tous les phénomènes de transfert évoqués. Il n'est pas absurde de classer la matière végétale et animale dans la catégorie des poreux dans la mesure où de nombreux phénomènes de transfert comme la filtration et l'osmose jouent un rôle essentiel dans les processus vitaux comme la circulation de la sève par exemple.

De nombreux matériaux des bâtiments et des ouvrages, la brique, le béton, les terres de construction, les revêtements, les boiseries, sont poreux, ce qui influe sur leur comportement

mécanique, capital dans leur utilisation en construction. Ils sont aussi le siège de transferts de chaleur, d'humidité et d'espèces en solution de grande importance pour le confort de l'habitat et la durabilité des ouvrages. De même, le mobilier, les vêtements que nous portons sont en grande partie faits de matières poreuses où ont lieu de nombreux phénomènes de transfert déterminants pour leurs qualités d'usage.

Dans le domaine du génie chimique, les applications des phénomènes de transferts en poreux sont nombreuses. La séparation des espèces en phase gazeuse, particulièrement la séparation isotopique pour l'enrichissement de l'uranium, utilise la diffusion sélective en poreux. De nombreux procédés de purification de l'eau, notamment le dessalement de l'eau de mer sont basés sur l'ultrafiltration ou l'osmose inverse à travers des poreux sélectivement perméables. Les catalyseurs, essentiels dans l'industrie chimique pour la synthèse de nombreux composés, sont des solides microporeux dont on exploite la grande surface interne et la capacité d'adsorption des gaz. Quantité de procédés industriels mettent en jeu les transferts en poreux, à commencer par l'industrie du séchage, en particulier des produits alimentaires et du bois.

L'écoulement en poreux d'une ou plusieurs phases fluides, la filtration, est central dans des activités humaines aussi essentielles que l'exploitation des ressources en eau, du pétrole et du gaz naturel. Le vaste domaine de la physique des sols trouve des applications en hydrologie et en agronomie, laquelle comporte en outre une composante biologique essentielle. La géomécanique, étude du comportement mécanique des sols et des roches, occupe une place centrale en génie civil et dans l'estimation des risques naturels. La rhéologie des sols et roches ne découle pas exclusivement des propriétés de la matrice solide. Elle est largement tributaire de l'eau interstitielle et de sa filtration en premier lieu, mais aussi de bien d'autres aspects de la physique des poreux, en particulier les phénomènes interfaciaux qui sont à l'origine de la cohésion des sols.

DE QUOI PARLERONS NOUS ?

Balayer toute l'étendue de la « science des poreux » dont nous venons de donner un aperçu est une ambition que ne s'est donnée à notre connaissance aucun ouvrage publié. Tous délimitent leur propos du point de vue du type de poreux étudiés, de la nature des phénomènes d'équilibre et de transfert abordés, des méthodes d'approche conceptuelles des lois de comportement macroscopiques, des domaines d'application et des technologies visées. Dans les ouvrages qui visent principalement l'élaboration rigoureuse des lois de comportement macroscopiques, l'accent principal est mis sur la théorie, les fondements physiques, les outils mathématiques, avec parfois un haut degré d'abstraction¹. D'autres manuels se définissent à partir des champs d'application visés dans le domaine des sciences de la nature ou de la

¹ Pierre ADLER, *Porous media : geometry and transports*. Butterworth/Heinemann, 1992.

BEAR J. *Dynamics of Fluids in Porous Materials*, Elsevier, 1972.

Stephen WHITAKER, *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers (Collection : Theory and Applications of Transport in Porous Media). 1999

technologie, donnant la place principale aux méthodes d'investigation expérimentale, ce qui n'exclut pas parfois un large éventail des phénomènes en jeu¹.

Le présent manuel se range plutôt dans la seconde catégorie. Son ambition théorique est très modeste, il évite l'abstraction et s'efforce de faire appel au sens physique concret. Il s'adresse à des étudiants ou à des ingénieurs qui ne se destinent pas particulièrement à devenir des théoriciens des poreux, mais souhaitent intégrer la connaissance des poreux dans leur culture scientifique, ou les ont rencontrés à l'occasion d'un problème technologique. Tout en évitant le détail des développements les plus mathématiques et les plus abstraits des théories de la macroscopisation, on s'efforcera de donner une idée aussi juste et rigoureuse que possible des démarches mises en œuvre pour établir les grandes lois de comportement macroscopiques en milieu poreux. Cela ne répond pas seulement à une préoccupation de culture scientifique. Connaître l'origine d'une loi physique n'est pas un luxe superflu ni un supplément d'âme, pas même dans l'optique de la technologie. C'est le meilleur moyen de cerner son domaine d'application et ses limites, et d'éviter les contresens qui risquent de résulter d'une approche trop empirique. Dans le domaine des transferts en milieux poreux particulièrement, les pièges théoriques ne manquent pas.

On essaiera aussi d'illustrer les lois de comportement et équations constitutives en présentant quelques unes de leurs applications classiques. Il s'agira prioritairement de mettre en scène les lois de comportement dans des circonstances concrètes sans pour autant entrer dans les détails de nature technologique. Quelques applications seront présentées sous la forme d'énoncés de problèmes suivis d'une « solution » étendue. Ce n'est pas le goût de l'épreuve d'examen académique qui inspire ce choix, même si ces séquences du manuel en sont issues. Cette formule invite le lecteur à rompre de temps en temps s'il le souhaite avec une lecture studieuse et fastidieuse pour adopter une démarche de réflexion personnelle guidée par un questionnaire, sans que cet exercice vivifiant soit gâté par l'angoisse de la salle d'examen.

Le même esprit présidera à la présentation des procédés de *caractérisation expérimentale* des milieux poreux et de mesure des coefficients de transport. La *métrologie* des transferts en poreux est particulièrement délicate en raison de la complexité des phénomènes susceptibles de se produire dans le dispositif expérimental. Pour mesurer un coefficient de transport, on cherche à isoler le phénomène décrit par la loi dans laquelle il intervient. En milieu poreux, cette tâche est souvent rendue particulièrement délicate par les couplages dont il est difficile, voire impossible de s'affranchir. Dans le domaine des poreux tout particulièrement, la mise au point des procédés de caractérisation doit être placée sous le contrôle rigoureux de la maîtrise

¹ DULLIEN F.A.L. *Porous media : fluid transport and pore structure*. Academic press, 1992.

Olivier COUSSY, Jean-Marie FLEUREAU (ed.) *Mécanique des sols non saturés*. Hermès Science, Lavoisier, 2002.

Daniel HILLEL. *Fundamentals of soil physics*. Academic press, 1980.

J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI, *Chimie-Physique des phénomènes de surface*. Masson ed, 1971.

S.J. GREGG & K.S.W. SING, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 1982.

des phénomènes en jeu et d'une analyse minutieuse de la situation expérimentale. On s'attachera particulièrement, dans l'exposé des procédés expérimentaux, à attirer l'attention du lecteur sur ces difficultés et sur les pièges qui en découlent.

Du point de vue de l'immense variété des comportements à l'équilibre et des phénomènes de transfert en poreux, on s'efforcera dans cet ouvrage d'en donner autant que possible un aperçu complet, mais comme on l'a annoncé, tous ne feront pas l'objet de développements aussi détaillés. Certains seront traités de façon approfondie, tandis que d'autres seront simplement évoqués ou signalés afin de baliser les limites des développements principaux.

Ainsi, si on se réfère à la toute première définition du poreux que nous avons donnée, cet ouvrage privilégie sans ambiguïté l'espace poreux, les fluides qui s'y implantent et les phénomènes de transfert qui s'y produisent, au détriment de la matrice solide. Le comportement de la matrice solide, ses déformations et les contraintes qui s'y développent, sont le domaine traditionnel des mécaniciens des matériaux et en particulier des sols. Ceux-ci prennent en compte depuis l'origine l'influence des fluides interstitiels sur la rhéologie des sols, par exemple avec la distinction entre essais mécaniques drainés et non drainés ou l'étude des comportements en fonction de la teneur en eau. Ce domaine est en pleine évolution avec les développements récents de la *poromécanique*, initiée dans les années 1950 par les travaux de Maurice Biot. La jonction entre les approches traditionnelles des mécaniciens et celles des physiciens des transferts en poreux progresse de façon significative, en particulier sous l'impulsion de la théorie de l'homogénéisation qui contribue fortement à rationaliser la prise en compte de l'échelle intergranulaire dans la formulation des lois de comportement.

Sur un autre registre, un domaine qui reste en grande partie à explorer est celui des déformations et changements structuraux des poreux, particulièrement les argiles et matériaux cimentaires, le gonflement, le retrait et la microfissuration qui en découlent, en relation avec la capillarité et les autres phénomènes interfaciaux. Dans ce domaine se rencontrent les mécaniciens, les physiciens des transferts, les physiciens de la matière divisée, des interfaces, des interactions moléculaires et électrostatiques et de la dynamique moléculaire¹.

Tous ces aspects ne seront que mentionnés dans cet ouvrage qui est centré sur les transferts au sein des fluides interstitiels. L'essentiel des développements qu'on y trouvera sont fondés sur l'hypothèse d'une matrice poreuse mécaniquement et chimiquement inerte, ignorant les changements de structure et l'endommagement des matériaux qui peuvent parfois accompagner les phénomènes de transfert, en particulier la dessiccation. Il convient, particulièrement dans l'investigation expérimentale, d'avoir conscience des limites de validité de cette simplification, même s'il est bien souvent difficile de les définir par des critères quantitatifs.

¹ Henri VAN DAMME, *L'eau et sa représentation* in Mécanique des sols non saturés (Olivier Coussy et Jean-Marie Fleureau, ed.), Hermes Science, 2002.

J.N. ISRAELASCHWILI, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press (London), 1992.

L'exposé sera centré sur les phénomènes de transport et de transfert qui se produisent dans le cadre de l'*occupation diphasique* de l'espace poreux par deux fluides immiscibles qui s'y distribuent en suivant les lois de la capillarité. Cette situation intéresse en particulier les scientifiques de l'extraction du *pétrole* et du gaz naturel, chercheurs et ingénieurs, qui ont apporté une importante contribution à la conceptualisation de ces phénomènes¹. Les *hydrologues* et les mécaniciens des sols et des matériaux parlent plus volontiers pour désigner l'occupation diphasique de *poreux non saturés (en eau, cela va sans dire pour eux)*, l'autre phase, l'air, étant généralement ignorée ou traitée de façon marginale. La *Théorie de la percolation*, qui traite des réseaux aléatoires, est un outil mathématique qui a trouvé d'importantes applications dans la description et la conceptualisation de l'espace poreux et des phénomènes capillaires. Dans le chapitre final du manuel, on trouvera l'éclairage nouveau qu'apporte la théorie de la percolation sur les phénomènes abordés dans les pages précédentes.

Dans le cadre de l'occupation diphasique de l'espace poreux, le cas où l'une des phases est gazeuse, composée en totalité ou en partie de la vapeur du liquide, sera le sujet central de l'ouvrage. On dira que le poreux est occupé par un *liquide volatil* ou par une *vapeur condensable*, selon le type d'application visée. Cette situation élargit considérablement l'éventail des phénomènes physiques en jeu. La *thermodynamique* de l'équilibre diphasique y joue un rôle fondamental, ainsi que, du point de vue des transferts, la *diffusion* ou la *filtration en phase gazeuse*. De plus, dans les conditions non isothermes, apparaissent des couplages liés au rôle de la température dans l'équilibre liquide-vapeur. C'est la *thermomigration* engendrée par les gradients de température, et réciproquement, l'intervention du changement de phase dans le transfert de la chaleur.

¹ C. MARLE, *Les Écoulements polyphasiques en milieu poreux*. Technip, 1972

DULLIEN, ouvrage cité.

Chap. 1 Les fluides à l'équilibre dans l'espace poreux. Le comportement capillaire

1 L'ESPACE POREUX ET SA REPRÉSENTATION	20
1.1 COMPLEXITÉ DE L'ESPACE POREUX	20
1.2 LA DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE	21
1.3 LA « DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORE », LE SCHÉMA DES PORES CYLINDRIQUES. ...	22
2 LA PRESSION CAPILLAIRE ET L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE INTERFACIAL. LOI DE LAPLACE.....	23
2.1 L'OCCUPATION DIPHASIQUE DE L'ESPACE POREUX	23
2.2 LA CAPILLARITÉ : MOUILLAGE ET TENSION INTERFACIALE	23
2.3 LA LOI DE LAPLACE. LA PRESSION CAPILLAIRE.....	24
2.4 LA SATURATION. LES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES	26
2.4.1 La capillarité à l'échelle de l'élément de volume représentatif (EVR).....	26
2.4.2 La saturation volumique.....	27
2.4.3 Les caractéristiques capillaires	27
2.5 LES FLUIDES ET LA COHÉSION DES MILIEUX GRANULAIRES	28
3 ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR : LA LOI DE KELVIN	30
3.1 LE COUPLE CAPILLAIRE LIQUIDE VOLATIL-GAZ INERTE.....	30
3.2 LA PRESSION PARTIELLE DE LA VAPEUR. LA LOI DE KELVIN	31
3.3 LES ISOTHERMES DE SORPTION. LE DOMAINE CAPILLAIRE ET CELUI DE L'ADSORPTION	33
3.4 VARIABLES D'ÉTAT ET VARIABLES « CONTINGENTES »	34

Chap. 1 Les fluides à l'équilibre dans l'espace poreux. Le comportement capillaire

1 L'ESPACE POREUX ET SA REPRÉSENTATION

1.1 COMPLEXITÉ DE L'ESPACE POREUX

Comme on l'a indiqué en introduction, nous nous intéressons aux milieux poreux en fonction des fluides qui sont susceptibles d'occuper l'espace poreux et des phénomènes de transport et transfert qui les affectent. Lorsque deux (ou plusieurs) fluides immiscibles se partagent l'espace poreux, leur distribution spatiale est gouvernée par les phénomènes capillaires. On désigne par là les effets de la tension interfaciale qui règne dans les couches moléculaires qui constituent la frontière entre deux fluides ou entre un fluide et la paroi solide, et les propriétés de mouillage du solide qui en découlent. Il est donc clair que la morphologie de l'espace poreux est l'élément structurant de la distribution spatiale des phases fluides en son sein, avec tout ce qui en découle pour les phénomènes de transport et de transfert.

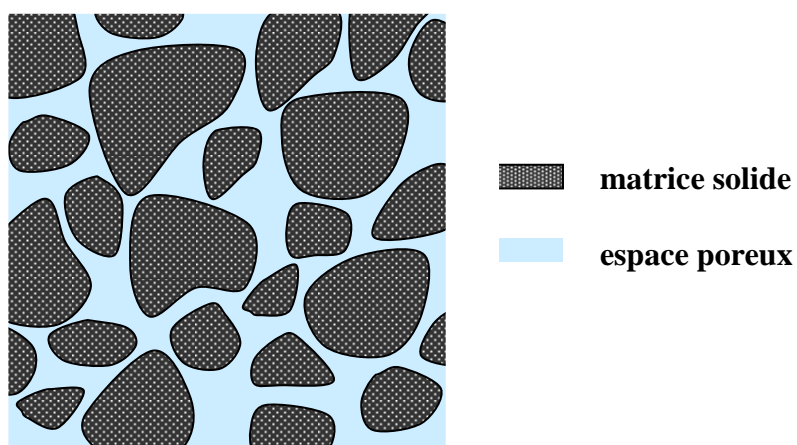


Fig. 1.1 Matrice solide et espace poreux

Le schéma proposé Fig. 1.1 ne donne qu'une bien faible idée de la complexité qui est celle de la plupart des matériaux (Fig. 1.2). Il faut avant tout remarquer que toute représentation bidimensionnelle d'un poreux est par nature biaisée. En effet, si la surface de la feuille de papier doit être partagée ne serait-ce qu'entre deux phases, le solide et le vide, l'une des deux seulement sera connexe. Nous privilégions l'espace poreux, et c'est naturellement lui que nous choisissons de représenter connexe. C'est pourquoi les représentations schématiques des poreux évoquent généralement plutôt un milieu granulaire, et même évitent de représenter dans le plan les contacts entre grains qui seraient fatals à la connexité de la représentation bidimensionnelle de l'espace poreux. Dans la réalité tridimensionnelle, il en va autrement. La matrice solide et l'espace poreux peuvent parfaitement être tous deux connexes. L'espace

poreux lui-même peut être partagé entre deux phases, voire plus, toutes simultanément connexes. Il faut donc s'habituer à lire les schémas comme des représentations symboliques, et non comme des coupes à travers l'espace tridimensionnel.

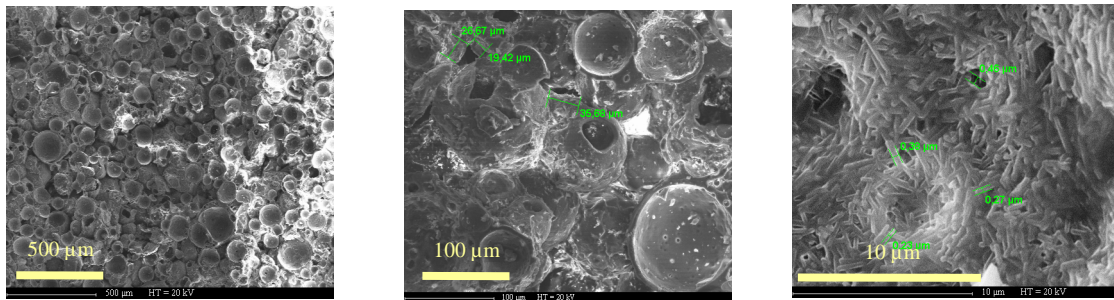


Fig. 1.2 Une brique spéciale observée à différents grossissements¹

1.2 LA DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE

Décrire la microstructure de l'espace poreux n'est pas une mince affaire. L'un des outils qui permettent d'en donner une représentation quantifiée à partir de l'image d'un échantillon est la *morphologie mathématique*². Alternativement, une image peut être analysée au moyen d'outils statistiques, notamment la *fonction d'autocorrélation*³. Ce sont des méthodes d'exploration d'une image, généralement une coupe du poreux obtenue par microphotographie optique d'une lame mince. Compte tenu de la remarque précédente, il est clair que l'analyse quantitative d'une image bidimensionnelle, aussi élaborée soit-elle, ne peut être opérationnelle que moyennant un procédé de reconstitution du milieu tridimensionnel. La morphologie mathématique peut également être appliquée en trois dimensions à l'analyse d'images tomographiques⁴. Ces divers procédés de caractérisation ont l'avantage de se tenir au plus près de la morphologie directement observée de l'espace poreux, mais cela se paie par la lourdeur de l'acquisition des données et du calcul de reconstitution. Et surtout, ces procédés

¹ Dalla Costa Céline, Transferts d'un traceur en milieu poreux consolidé et en milieu fissuré : expérimentations et modélisations. *Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1*, 2007

² Chassery, J.M. and Montanvert, A., *Géométrie Discrète en Analyse d'Images*. Hermès, Paris, 1991.

Coster, M. and Chermant, J.L., *Précis d'Analyse d'Images*. Presses du CNRS, Paris, 1989.

³ Quiblier, J.A., A new three dimensional modeling technique for studying porous media. *J. Colloid Interface Sci.*, 98: 84-102, 1984.

Thovert, J.F., Salles, J. and Adler, P.M. Computerized characterization of the geometry of real porous media : their discretization, analysis and interpretation. *Journal of Microscopy*, 170 : 65-79, 1993.

Liang, Z., Ioannidis, M.A., Chatzis, I. Geometric and topological analysis of three dimensional porous media : pore space partitioning based on morphological skeletonization. *J. Colloid Interface Sci.*, 221 : 13-24, 2000.

⁴ Romeu André Pieritz. Modélisation et Simulation de Milieux Poreux par Réseaux Topologiques. *Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble*, 1998.

trouvent leurs limites lorsque la morphologie est trop complexe et la distribution porométrique très étalée comme c'est le cas de nombreux matériaux.

1.3 LA « DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORE ». LE SCHEMA DES PORES CYLINDRIQUES.

Divers procédés d'investigation indirects, fondés sur l'exploration de l'espace poreux par un fluide sous pression contrôlée, visent à caractériser la microstructure par la « *distribution des tailles de pores* », laquelle peut s'étendre du nanomètre au millimètre, parfois au sein d'un même matériau. Le plus courant de ces procédés est la *porométrie par injection de mercure*. En réalité, comme on le verra dans les paragraphes suivants, ces procédés fondés sur la capillarité, donnent accès au *rayon de courbure* des interfaces capillaires du fluide utilisé pour explorer l'espace poreux. Il est naturellement abusif d'assimiler ce rayon de courbure au rayon du pore exploré par le fluide, notion qui au demeurant n'a pas de sens pour un pore de forme quelconque.

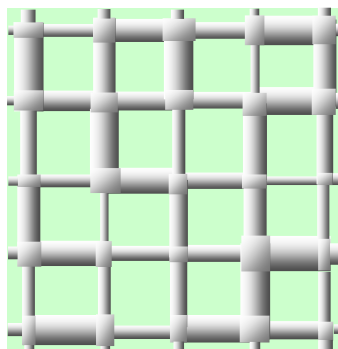


Fig. 1.3 Espace poreux représenté par un réseau bidimensionnel de pores cylindriques

Cependant, il faut bien reconnaître qu'en dehors des outils mathématiques sophistiqués, le moyen le plus simple de représenter *quantitativement* l'espace poreux, c'est d'en proposer un schéma construit à partir d'éléments cylindriques, défini par la distribution des diamètres. Ces *modèles de réseaux de pores* cylindriques de taille variable vont du faisceau de capillaires parallèles proposé il y a 80 ans par Kozeny aux réseaux de percolation les plus élaborés. Sur l'exemple de la figure 1.3, on voit qu'il n'y a qu'une lointaine ressemblance entre ce type de constructions, même dans leurs versions tridimensionnelles, et les structures spatiales qu'elles sont censées représenter. Néanmoins, la règle du jeu consiste à ajuster la distribution des diamètres de tube du réseau modèle de façon à ce que celui-ci se comporte quantitativement comme le poreux qu'il vise à représenter vis à vis des phénomènes capillaires en jeu dans la plupart des procédés d'investigation porométrique. Cet ajustement peut être réalisé de façon rudimentaire, en traduisant simplement le rayon de courbure capillaire mesuré en termes de diamètre de pores, ou découler par méthode inverse d'une simulation sur réseau prenant en compte les effets liés à l'interconnexion des éléments du réseau. La *Théorie de la percolation* qui fera l'objet du dernier chapitre de ce manuel apporte sur ce point un éclairage précieux pour le travail de reconstitution.

Par la suite, nous parlerons par commodité de *distribution des tailles de pores*, ou encore *distribution porométrique*, voire au besoin de *distribution des diamètres de pores*. Cette notion est un outil opérationnel indispensable, malgré les ambiguïtés qu'elle comporte sur ce que sont le pore et sa taille, et la référence implicite à une forme cylindrique.

2 LA PRESSION CAPILLAIRE ET L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE INTERFACIAL. LOI DE LAPLACE

2.1 L'OCCUPATION DIPHASIQUE DE L'ESPACE POREUX

L'espace poreux peut être totalement occupé par un fluide unique. C'est le cas par exemple dans les nappes phréatiques. Les hydrologues parlent alors de milieu poreux *saturé*. Du point de vue des états d'équilibre auxquels ce premier chapitre est consacré, il y a peu à dire sur les poreux saturés, sinon que la loi de l'hydrostatique s'applique au fluide et détermine la répartition spatiale de la pression. Les choses sérieuses commencent lorsque deux fluides immiscibles se partagent l'espace poreux (nous nous limiterons à deux). Ils peuvent être tous deux liquides, comme c'est le cas par exemple dans la récupération secondaire du pétrole, où l'on chasse le pétrole en injectant de l'eau dans la roche. L'espace poreux peut également être partagé entre un liquide et le vide, comme dans le cas de la porométrie par injection de mercure dans un poreux préalablement dégazé. L'un des deux fluides peut être un gaz, comme dans de très nombreuses situations dans le milieu naturel, où on a affaire au couple eau (plus ou moins pure) et air atmosphérique contenant de la vapeur d'eau sous pression partielle plus ou moins élevée. Dans les procédés industriels ou de laboratoire se déroulant sous vide partiel ou à température élevée, on peut trouver en présence dans l'espace poreux un liquide volatil et sa vapeur pure. Dans les deux derniers cas, nous sommes bien en présence de deux phases, mais le mot « immiscible » est discutable, en raison du changement de phase. C'est précisément à cette situation que sera consacré en grande partie ce manuel qui fait une large place aux effets du changement de phase en poreux et aux couplages associés.

2.2 LA CAPILLARITÉ : MOUILLAGE ET TENSION INTERFACIALE

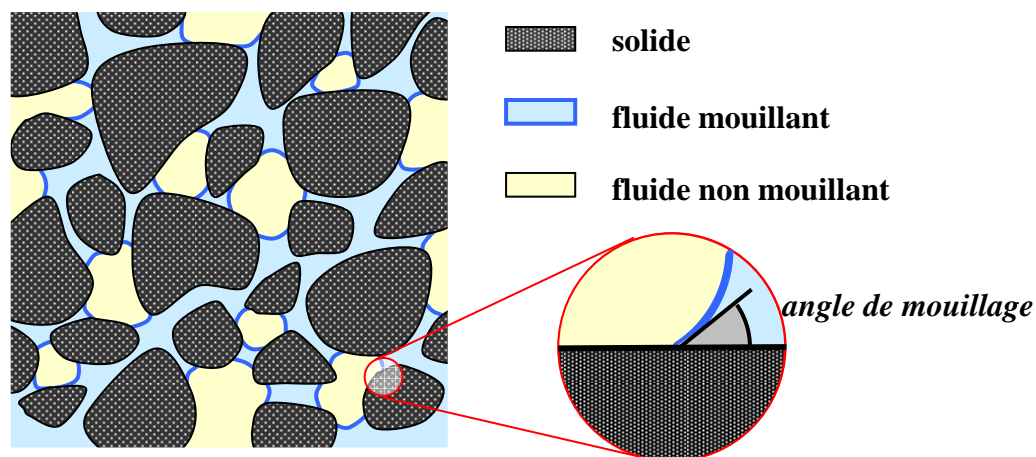


Fig. 1.4 Capillarité. Occupation diphasique de l'espace poreux

Dans les différents cas d'occupation diphasique de l'espace poreux évoqués ci-dessus, les deux fluides sont extrêmement divisés. Leur localisation dans l'espace poreux est déterminée par les phénomènes interfaciaux qui se manifestent de façon sensible à une échelle microscopique, appelés pour cette raison *capillarité*.

La première règle de la capillarité concerne le *mouillage* des parois solides par chacun des fluides. L'un des deux est appelé *mouillant*, l'autre *non mouillant*. Les interfaces entre les deux fluides font avec les surfaces solides un angle déterminé appelé *angle de mouillage*. Cet angle, aigu du côté du fluide mouillant, traduit l'affinité de chacun des deux fluides pour le solide et dépend de la nature chimique de chacune des phases en présence. Dans le cas du mouillage parfait, l'angle de mouillage est nul, et le raccordement des interfaces est tangent. Lorsque l'un des deux fluides est un gaz (ou le vide), le liquide est dans la plupart des cas le fluide mouillant. Dans le cas contraire qui est moins fréquent, on dit que la surface solide est *hydrophobe*, ou que le liquide est non mouillant. Un exemple remarquable est celui du mercure, dont le caractère non mouillant vis à vis de la plupart des solides est mis à profit pour explorer l'espace poreux en *porométrie au mercure*.

L'interface entre les deux fluides est quant à elle soumise au phénomène de *tension interfaciale*. Cette interface se comporte comme une membrane sous tension. La *tension interfaciale* σ (N m⁻¹) dépend essentiellement de la nature des deux fluides. Dans le cas du couple liquide-gaz et à plus forte raison du couple liquide-vide, la tension interfaciale est pratiquement une propriété intrinsèque du liquide. La tension interfaciale est une constante, contrairement à la tension élastique d'une membrane qui dépend de sa déformation. En conséquence, les effets de la tension interfaciale ne se manifestent que lorsque l'interface présente une courbure appréciable. Dans l'espace poreux, d'importantes courbures sont imposées à l'interface du fait du confinement des deux fluides entre les parois solides, joint à la condition d'angle de mouillage.

Nous reviendrons plus en détail au chapitre 2 sur les interactions moléculaires qui sont à l'origine des comportements capillaires.

2.3 LA LOI DE LAPLACE. LA PRESSION CAPILLAIRE.

Tout élément d'aire microscopique découpé sur l'interface entre les deux fluides occupant l'espace poreux doit être en équilibre mécanique sous l'effet des forces de tension interfaciale s'exerçant sur son périmètre et des forces de pression agissant de part et d'autre de sa surface. La figure 1.5 illustre cet équilibre dans deux cas simples : celui d'une interface hémisphérique s'appuyant tangentiellement sur un pore cylindrique, et celui d'une interface cylindrique s'appuyant tangentiellement sur les parois d'une fissure à parois planes parallèles. Plus généralement, une interface capillaire est nécessairement une surface gauche dont la courbure est constante. La concavité est toujours tournée vers le fluide non mouillant, sinon l'angle de mouillage au contact des parois solides ne peut être respecté, et le fluide mouillant sature l'espace poreux. Dès lors que la courbure interfaciale est non nulle, une différence de pression règne entre les deux côtés de l'interface. La pression dans le fluide non mouillant (indice n) est supérieure à celle qui règne dans le fluide mouillant (indice m). Cette condition se traduit par la *loi de Laplace* :

$$P_c = -\Psi = P_n - P_m = \frac{\sigma}{R_c} \quad [1.1]$$

La différence entre les pressions respectives, $P_c = P_n - P_m$, est appelée *pression capillaire*. Dans la plupart des applications qui seront traitées par la suite, il sera plus commode de définir la quantité opposée, qui est négative, notée Ψ et que nous conviendrons d'appeler *potentiel capillaire*. Cette dépression, qui peut s'exprimer en colonne d'eau, est aussi appelée *succion* par les physiciens des sols.

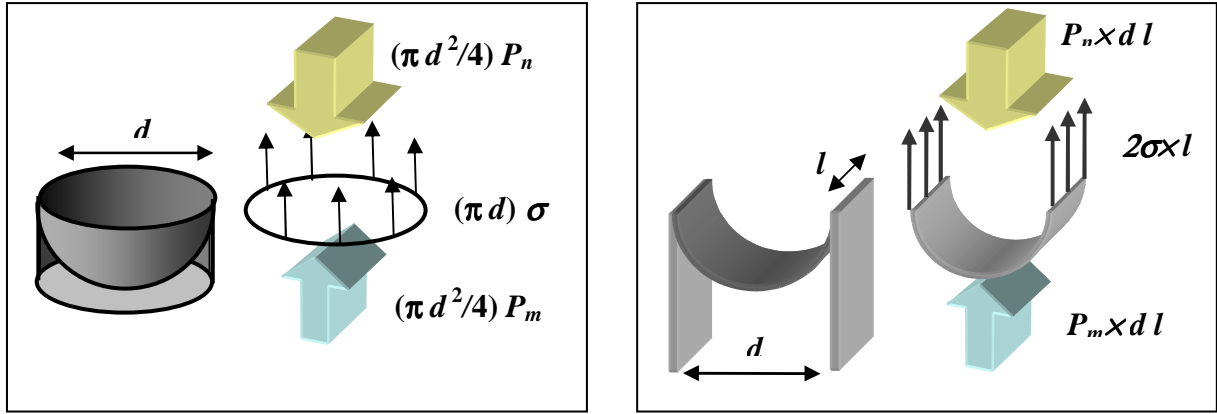


Figure 1.5 Interfaces capillaires a- sphérique ($R_c = d/4$) b- cylindrique ($R_c = d/2$). Loi de Laplace.

La courbure $1/R_c$ en un point d'une interface gauche est définie comme la somme algébrique des courbures des intersections de l'interface avec deux plans orthogonaux contenant la normale. En particulier (Fig. 1.5-a), pour une interface sphérique s'appuyant tangentiellement sur un cylindre de diamètre d , la courbure est $4/d$ et le rayon de courbure $R_c = d/4$. Cette relation est utilisée lorsqu'on modélise les pores par des cylindres. La loi de Laplace peut alors s'écrire :

$$P_c = -\Psi = P_n - P_m = \frac{\sigma}{R_c} = \frac{4\sigma}{d} \quad [1.2]$$

Dans le cas moins usuel de pores en forme de fissures dont l'ouverture est également notée d , l'interface est un cylindre de diamètre d , deux fois moins courbé que la sphère de même diamètre, dont le rayon de courbure est deux fois plus grand $R_c = d/2$.

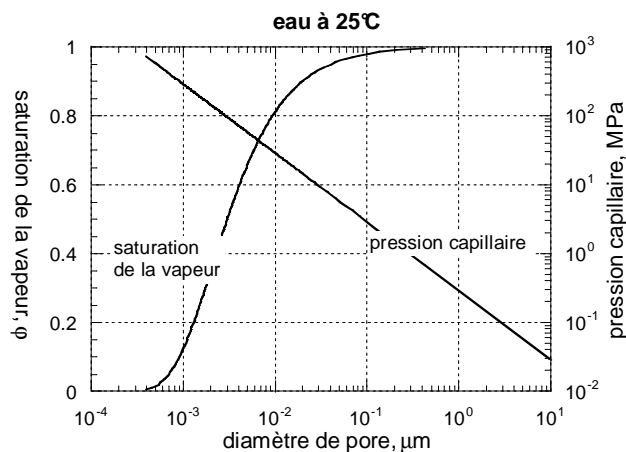


Figure 1.6. Effet de la courbure d'interface ($R_c = d/4$) sur la pression capillaire (Loi de Laplace) et sur le taux de saturation de la vapeur (Loi de Kelvin)

La figure 1.6 illustre pour l'eau à 25°C ($\sigma = 0,072$ N/m) l'effet sur la pression capillaire de la courbure d'interface, caractérisée par le diamètre du pore cylindrique sur lequel elle peut s'appuyer tangentiellement ($d = 4R_c$).

Dans la situation généralement admise par les physiciens des sols notamment, l'eau est en présence de l'air à la pression atmosphérique ambiante. La courbure d'interface a pour effet de porter le liquide contenu dans le milieu poreux à une pression inférieure à la pression gazeuse ambiante. Aux fortes courbures d'interface, c'est à dire lorsque le liquide est confiné dans des pores très fins, la loi de Laplace montre qu'il peut ainsi être porté dans un état de traction. Un tel état peut persister sans vaporisation du fait du confinement dans l'espace poreux (voir à ce sujet l'annexe Chap. 2, § A.1.3). On note sur la figure 1.6 que la mise en traction de l'eau capillaire en présence de l'atmosphère normale ($P_n = 0,1$ MPa) se produit dès que les interfaces sont confinées dans des régions de l'espace poreux de taille typique inférieure à $2 \mu\text{m}$ environ.

2.4 LA SATURATION. LES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES

2.4.1 La capillarité à l'échelle de l'élément de volume représentatif (EVR)

La condition d'équilibre mécanique, qu'on vient d'établir à l'échelle du pore, demande à être réexaminée à l'échelle de l'**élément de volume représentatif (EVR)** du poreux, notion qui sera précisée par la suite. Pour l'étude de l'hydrostatique en présence des phénomènes capillaires, on peut définir l'EVR comme un échantillon du poreux ayant la taille minimum requise pour être représentatif de la micromorphologie de l'espace poreux. En d'autres termes, l'EVR doit contenir un nombre suffisant de pores pour être statistiquement représentatif de la distribution des tailles de pores.

L'EVR sera cependant supposé suffisamment petit pour qu'on puisse négliger dans son volume les variations de pression hydrostatique dues à la gravité. Sous cette réserve, la loi de l'hydrostatique nous indique qu'à l'échelle de l'EVR, *la pression dans les phases connexes est uniforme*. La pression capillaire à l'interface entre deux fluides tous deux connexes est donc également constante. La courbure interfaciale imposée par la Loi de Laplace et l'angle de mouillage déterminent dès lors la forme de l'interface qui sépare les deux fluides, et partant leur distribution dans l'espace poreux à pression capillaire donnée¹.

Sur la figure 1.4, les interfaces sont symboliquement représentées par des arcs de cercle de même rayon pour donner une idée de la façon dont elles s'arrangent entre les parois. Mais il faut garder en tête qu'en trois dimensions, les interfaces ne sont pas des arcs, mais des surfaces gauches de courbure constante, propriété que ne vérifie pas leur section par un plan. De même, la représentation plane fausse l'image de la connexité des phases fluides, comme on l'a indiqué précédemment. Deux phases peuvent parfaitement être simultanément connexes dans un espace 3D, alors que c'est impossible dans un plan.

¹ On trouvera au chapitre 2 (§ 1.5.4) l'interprétation thermodynamique du comportement capillaire pour le cas du liquide capillaire en présence de sa vapeur. Il répond à un principe de minimisation de l'énergie libre capillaire.

2.4.2 La saturation volumique

Le volume de chacun des deux fluides délimité à l'intérieur de l'EVR par cette interface est fonction du niveau de la pression capillaire. Quantitativement, cela se traduit, pour un poreux donné, par une relation entre la pression capillaire P_c et la **teneur volumique en fluide mouillant θ** , ou plus brièvement **saturation volumique**. Il s'agit du volume de fluide contenu dans l'unité de volume de l'EVR. La figure 1.7 montre la courbe correspondante, appelée **caractéristique capillaire** ou, pour les physiciens des sols en particulier, **courbe de rétention**. La teneur volumique en fluide mouillant est bornée par la **porosité** du matériau, notée ε , et décroît lorsque la pression capillaire augmente. L'état de saturation d'un poreux peut aussi être caractérisé par le **degré de saturation** en fluide mouillant qui est le rapport θ/ε , compris entre 0 et 1. Par la suite, les vocables « degré de saturation », « saturation », « saturé » ... désigneront implicitement la quantité de fluide *mouillant* présent dans l'espace poreux.

Il est à noter que la notion de teneur volumique en fluide ou de saturation n'a de sens qu'à l'échelle de l'EVR, contrairement aux pressions dans les fluides ou à la pression capillaire qui peuvent être définies en chaque point d'une phase ou d'une interface. Par ailleurs, la saturation n'est pas une variable d'état au sens de la thermodynamique. La relation qui la lie à la pression capillaire n'est pas de nature thermodynamique, puisqu'elle dépend de la morphologie de l'espace poreux considéré.

2.4.3 Les caractéristiques capillaires

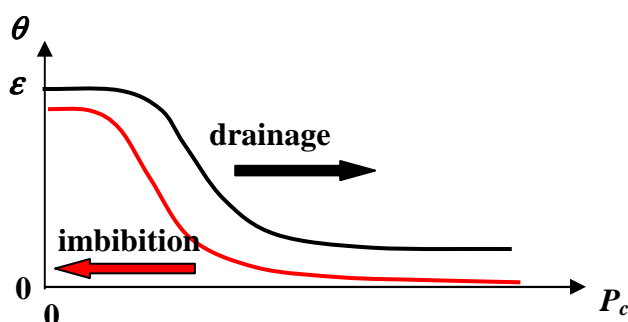


Figure 1.7 Caractéristiques capillaires

Sans entrer dans les détails concernant l'allure des caractéristiques capillaires sur lesquels nous reviendrons au chapitre 3, retenons la forme en S représentée sur la figure 1.7. Cette forme s'explique par le fait qu'à mesure que la pression capillaire augmente, l'interface capillaire trouve son équilibre dans des pores de plus en plus fins, comme l'indiquent la loi de Laplace sous la forme [1.2] et la figure 1.6. Le fluide mouillant se trouve chassé et confiné dans une partie de plus en plus réduite du volume de l'espace poreux constituée des pores les plus fins. La forme des courbes et la gamme des valeurs de la pression capillaire sur laquelle on observe la variation de la saturation reflètent l'étalement de la distribution porométrique sur l'échelle des diamètres. Pour les milieux à distribution porométrique très étendue, comme les sols argileux ou les matériaux cimentaires, les caractéristiques capillaires peuvent s'étaler entre des pressions capillaires très faibles et plusieurs centaines de bars. Dans ce cas, la caractéristique est en général rendue plus lisible par l'utilisation d'une échelle logarithmique de la pression capillaire, qui, selon la loi de Laplace s'identifie à une échelle logarithmique des diamètres de pores (fig. 1.6).

La relation entre la pression capillaire et la saturation pour un poreux donné n'est cependant pas univoque, comme l'indique la figure 1.7, car les contraintes géométriques imposées à l'interface capillaire ne donnent pas lieu à une solution unique. L'évolution de la saturation en fonction de la pression capillaire dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels le sens de l'évolution de celle-ci, l'histoire antérieure de la saturation du poreux, la structure de l'espace poreux et les phénomènes de piégeage auxquels elle donne lieu, la nature compressible ou non, volatile ou non des fluides en présence. Ces phénomènes complexes sont appelés *hystérésis capillaire*. Le point représentatif de la relation entre θ et P_c décrit une trajectoire comprise entre deux limites, qui sont les courbes de *drainage* à partir de la saturation en fluide mouillant ($\theta = \varepsilon$) et d'*imbibition* à partir de l'état saturé en fluide non mouillant ($\theta = 0$). La largeur du domaine d'hystérésis dépend de la composition porométrique et de la structure de l'espace poreux.

2.5 LES FLUIDES ET LA COHÉSION DES MILIEUX GRANULAIRES

Comme on l'a indiqué, cet ouvrage est principalement consacré au comportement des fluides dans l'espace poreux et non au comportement mécanique de la matrice solide. Donnons cependant à titre documentaire quelques indications sur le rôle essentiel des interfaces capillaires et des forces de tension qui y règnent dans la cohésion des poreux granulaires¹.

À l'état sec, les empilements granulaires comme par exemple les massifs de sable ne doivent leur comportement mécanique de solides, dans la limite des faibles contraintes, qu'aux frottements entre les grains. Les contraintes tangentielles qu'ils sont capables de supporter sans rupture ou effondrement sont dans ces conditions proportionnelles à la composante normale de la contrainte, comme les efforts tangentiels au contact entre deux surfaces solides (lois de Coulomb). La composante normale de la contrainte provient des sollicitations externes au massif, par exemple la gravité dans le cas d'un tas de sable. Les massifs granulaires secs sont en conséquence très précaires, en particulier, leurs parois ne peuvent être inclinées sur l'horizontale d'un angle supérieur à l'angle de frottement intergranulaire.

La cohésion est la capacité de supporter une contrainte tangentielle plus grande que celle qui est permise par le frottement intergranulaire en présence de la contrainte normale résultant des sollicitations extérieures. Dans les solides non granulaires, la cohésion provient des forces intermoléculaires, notamment les forces de Van der Waals, grâce auxquelles les molécules s'arrangent dans un réseau rigide, cristallin ou non, selon des critères d'énergie potentielle minimale. Dans les empilements granulaires, la cohésion n'apparaît qu'en présence d'un

¹ Ce paragraphe s'inspire des ouvrages suivants :

Henri Van Damme. *L'eau et sa représentation in Mécanique des sols non saturés* (Olivier Coussy et Jean-Marie Fleureau, ed.), Hermes Science, 2002.

David Gélard. Thèse de Doctorat, INPG Grenoble, 2005.

http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=v6cu558jekb218ltmefufmsi37&view_this_doc=tel-00008287&version=1

liquide interstitiel mouillant, remplissant partiellement l'espace poreux. Elle disparaît de nouveau lorsque le liquide sature totalement l'espace intergranulaire, ce qui montre que la cohésion est liée à la pression capillaire. Les forces capillaires entre grains jouent un rôle comparable à celui des forces intermoléculaires entre les molécules ou atomes d'un solide. La figure 1.8-a montre les interfaces capillaires de différentes courbures qui peuvent prendre place entre deux grains sphériques. La dépression qui règne dans le pont capillaire annulaire crée une force qui plaque les deux grains l'un contre l'autre. La force de contact normale entre grains qui en résulte est indépendante des forces intergranulaires dues aux sollicitations externes à l'empilement et s'ajoute à celles-ci. La capillarité crée donc une cohésion de l'empilement, autorisant des constructions rigides comme le montre la photographie Fig. 1.8-b. Lorsque l'empilement se construit spontanément sous le seul effet des forces capillaires, les grains et les ponts liquides tendent à s'arranger de façon à minimiser l'énergie capillaire du massif (voir chap. 2, § 1.5.4). La dépression capillaire dans les ponts liquides augmente à mesure que la courbure de l'interface augmente et que simultanément le volume liquide diminue. En même temps, l'aire exposée à cette dépression diminue aussi (fig. 1.8-a). Les deux effets se compensent partiellement, et même exactement lorsque la courbure est suffisante. Le calcul montre que la force d'attraction entre grains due au pont capillaire tend à devenir constante lorsque le volume de liquide contenu dans les ponts capillaires diminue. C'est contradictoire avec la perte quasi totale de cohésion observée lorsque le massif est complètement asséché. Cela s'explique par la rugosité des grains, qui ne sont jamais parfaitement lisses. Lorsque le volume de liquide devient très faible, les ponts capillaires s'établissent entre les aspérités de chacun des deux grains, de sorte que l'aire exposée à la dépression capillaire est considérablement plus petite que celle qui apparaît entre deux sphères lisses sur la figure 1.8-a pour la même courbure d'interface.

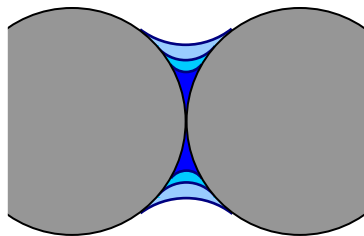


Fig. 1.8 a- Ponts capillaires entre deux grains b- Empilement rigidifié par les forces capillaires

Les argiles sont des matériaux granulaires hygroscopiques (voir ci-après § 3.2), capables de conserver une teneur en eau appréciable même dans les conditions climatiques naturelles. Selon le schéma qui précède, elles peuvent donc conserver une cohésion importante sous une humidité relative faible, à laquelle les empilements de sable sont déjà quasiment secs et ont perdu toute cohésion. C'est pourquoi les terres argileuses sont très utilisées comme matériau de construction, pures ou en mélange avec du sable comme dans le pisé.

Le schéma capillaire de la cohésion s'applique dans ses grandes lignes aux argiles, mais il faut tenir compte de la forme des particules d'argile, qui sont généralement des plaquettes, elles-mêmes constituées de feuillets empilés. Ceci donne lieu à des arrangements granulaires assez différents de ceux qu'on obtient avec des particules grossièrement sphériques. Le principe de minimisation de l'énergie capillaire aboutit parfois dans certaines régions du massif à des empilements fortement anisotropes, où les plaquettes sont quasi parallèles. Dans

les mélanges sablo-argileux, on peut observer en microscopie électronique ou synchrotron de véritables ponts argileux entre les grains de sable qui ont tout à fait l'aspect des ponts capillaires de la figure 1.8-a, et les grains de sable sont enveloppés d'une couche argileuse qui fait penser aux films de mouillage.

Cependant, dans les argiles, la capillarité n'est généralement pas le seul phénomène en jeu dans les forces entre particules. En particulier, dans les empilements de plaquettes quasi parallèles, les ponts capillaires atteignent des épaisseurs si faibles qu'on doit poser la question des forces de Van der Waals entre atomes de chacune des surfaces solides en vis à vis. La théorie quantique permet d'évaluer ces phénomènes en tenant compte de la présence du fluide entre les plaquettes. Il apparaît qu'en général, ces forces sont négligeables par rapport aux forces dues à la pression capillaire.¹

La seconde particularité de certaines argiles est la présence d'une concentration de charges électriques à la surface des plaquettes. Lorsque l'eau interstitielle contient un soluté ionique, un nuage de contre-ions de signe opposé se forme au voisinage de la surface des plaquettes appelé *double couche ionique*. Ces doubles couches sont le siège de phénomènes complexes. Selon la distance entre les plaquettes, la nature des ions en solution et leur concentration, les doubles couches peuvent donner lieu à des forces entre plaquettes répulsives ou attractives. La présence de sels minéraux dans l'eau interstitielle peut ainsi entraîner dans les matériaux argileux une perte de cohésion ou au contraire un renforcement de la cohésion. Dans les ciments hydratés, dont la structure est proche de celle des argiles, il est vraisemblable que des effets attractifs dus à la double couche soient à l'origine de la forte cohésion de ces matériaux.

3 ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR : LA LOI DE KELVIN

3.1 LE COUPLE CAPILLAIRE LIQUIDE VOLATIL-GAZ INERTE

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au cas où l'espace poreux est partagé entre un liquide et un gaz. Nous sommes en présence de deux phases immiscibles, tout ce qui précède concernant la capillarité s'applique donc à cette situation. Le liquide sera supposé mouillant vis à vis de la surface solide de l'espace poreux et l'angle de mouillage uniforme, éventuellement nul si le liquide est parfaitement mouillant. Nous remplacerons donc dans ce paragraphe et dans la plus grande partie du manuel les indices m et n (pour mouillant et non mouillant) respectivement par l pour liquide et g pour gaz. La loi de Laplace s'écrit alors :

$$P_c = -\Psi = P_g - P_l = \frac{\sigma}{R_c} \quad [1.3]$$

¹ Comme on l'a évoqué à plusieurs reprises, dans des films de si faible épaisseur, la notion de pression capillaire pensée en liaison avec la tension superficielle et la courbure d'interface n'est plus adéquate. Il faut lui substituer le concept de potentiel chimique, mais le résultat en termes de forces entre particules n'est pas affecté.

En outre, le liquide sera supposé volatil et, pour l'instant, chimiquement pur, et par conséquent caractérisé du point de vue thermodynamique par une relation d'équilibre liant la *pression de vapeur saturante* à la température, $P_{vs}(T)$. Le cas d'un liquide composé de plusieurs constituants miscibles, certainement intéressant pour les chimistes, ne sera pas abordé dans cet ouvrage. Le cas où le liquide contient en solution un corps non volatil en concentration appréciable fera l'objet du paragraphe 2 du chapitre 2. La phase gazeuse pourra être alternativement, et sans incidence sur la loi d'équilibre, constituée exclusivement de la vapeur du liquide, ou du mélange de la vapeur et d'un gaz inerte, non condensable et (quasi) insoluble dans le liquide.

En résumé, la situation dont nous traitons dans ce paragraphe du point de vue de l'état d'équilibre, et dans une grande partie de la suite du point de vue des transferts, peut se caractériser de deux façons, selon le point de vue où l'on se place. Il s'agit de l'occupation partielle de l'espace poreux par un liquide volatil chimiquement pur en présence ou non d'une atmosphère gazeuse inerte. Ou, alternativement, de la condensation dans une partie de l'espace poreux d'une vapeur chimiquement pure mélangée ou non à un gaz inerte non condensable.

Ce vocabulaire quelque peu abstrait et ces conditions qui peuvent apparaître relativement restrictives sont destinés à bien délimiter les conditions thermodynamiques de l'équilibre que nous allons étudier. On aura néanmoins reconnu la situation qui prévaut largement dans l'environnement naturel ou anthropique, et même dans nombre de procédés industriels mettant en jeu les poreux. L'eau et l'air sont les deux fluides qui dans l'immense majorité des cas courants sont susceptibles de s'implanter dans les matériaux plus ou moins poreux qui constituent l'essentiel de notre environnement, comme nous l'avons souligné auparavant.

3.2 LA PRESSION PARTIELLE DE LA VAPEUR. LA LOI DE KELVIN

La caractéristique d'équilibre thermodynamique $P_{vs}(T)$ s'applique à la pression partielle de la vapeur en équilibre avec le liquide. La présence d'un gaz inerte n'a pas d'incidence sur cette relation, quelle que soit sa pression, qui se répercute sur celle du liquide. L'équilibre est supposé avoir lieu en milieu ouvert, c'est à dire que l'interface liquide-atmosphère gazeuse est plane.

En milieu poreux partiellement saturé du liquide, la courbure des interfaces capillaires et l'abaissement de pression qu'elle entraîne dans la phase liquide modifie également les conditions de l'équilibre thermodynamique avec la vapeur. En présence d'une interface fortement courbée à concavité tournée vers le gaz, la pression partielle de la vapeur P_v est inférieure à la pression de la vapeur saturante à la température considérée, P_{vs} . On définit le **taux de saturation de la vapeur**, φ , également appelé *humidité relative* en ce qui concerne la vapeur d'eau, comme le rapport entre la pression de vapeur actuelle et la pression de vapeur saturante, ou ce qui revient au même, entre les concentrations massiques notées ρ (kg m^{-3}) actuelle et saturante :

$$P_v = \varphi P_{vs} \quad \rho_v = \varphi \rho_{vs} \quad [1.4]$$

La relation entre la pression capillaire et le taux de saturation de la vapeur s'obtient en exprimant l'égalité des *potentiels thermodynamiques*¹ du fluide dans chacune des phases (voir la notion de potentiel thermodynamique, ou potentiel chimique à l'annexe du chapitre 2, § A.4.2). Le potentiel thermodynamique d'un corps chimiquement pur à l'état de liquide (Chap. 2, § A.5.1, éq. [2A.20]), de masse volumique invariable ρ_l est, en Joule/kg :

$$\Phi_l = \frac{P_l - P_l^0}{\rho_l}$$

Le potentiel de la vapeur, qui est l'un des composants du mélange de gaz parfaits (chap. 2, § A.5.3) peut se formuler selon la relation [2A.25] :

$$\Phi_v = \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{P_v}{P_v^0}\right)$$

Les pressions de référence P_l^0 et P_v^0 sont fonction de la température. Pour exprimer l'égalité des potentiels, il faut se donner ces constantes en tenant compte de ce que la relation qui en découle doit s'appliquer en particulier à l'équilibre en milieu ouvert en présence éventuellement d'un composant gazeux inerte imposant une pression gazeuse totale quelconque P_g se répercutant sur la phase liquide sans incidence sur la pression de vapeur saturante. Il faut choisir pour cela $P_l^0 = P_g$ et $P_v^0 = P_{vs}$.

En exprimant l'égalité des deux potentiels, on obtient la *loi de Kelvin*, dont on peut donner les différentes formulations ci-dessous, suivies du rappel de la loi de Laplace :

$$P_c = -\Psi = P_g - P_l = -\frac{\rho_l RT}{M} \ln\left(\frac{P_v}{P_{vs}}\right) = -\frac{\rho_l RT}{M} \ln \varphi = \frac{\sigma}{R_c} = \frac{4\sigma}{d} \quad [1.5]$$

La figure 1.6 illustre la réduction de la pression de vapeur associée à la pression capillaire pour la vapeur d'eau à la température ambiante de 25°C. Le **taux de saturation de la vapeur** φ s'appelle dans ce cas **humidité relative**. On note qu'un abaissement significatif de la pression de vapeur d'eau apparaît lorsque le liquide est confiné dans des pores de taille inférieure à 0,1 μm . Cet ordre de grandeur, cité ici pour l'eau dans les conditions standard vaut aussi pour la plupart des fluides volatils. Cet effet pourra être négligé dans le cas des

¹ Ce que nous appelons potentiel thermodynamique n'est autre que le potentiel chimique noté μ au § A.4 de l'annexe du chapitre 2, à ceci près que c'est une grandeur massique et non molaire. Dans la suite, les grandeurs massiques seront privilégiées pour l'étude des transferts, tandis qu'en thermodynamique, il est plutôt d'usage de raisonner en termes molaires. La démonstration de la loi de Kelvin que nous proposons ici est conforme à ce que l'on trouve dans la plupart des ouvrages. Voir la discussion de la méthode au paragraphe 1.5.3 du chapitre 2.

matériaux de porométrie grossière, où l'on pourra admettre que la vapeur est saturante tant que la quasi totalité du liquide n'a pas été éliminée. Au contraire, dans les matériaux comportant une part appréciable de mésopores et micropores, les argiles et les matériaux cimentaires hydratés par exemple, l'effet est loin d'être négligeable. Cette seconde catégorie est celle des matériaux *hygroscopiques*.

3.3 LES ISOTHERMES DE SORPTION. LE DOMAINE CAPILLAIRE ET CELUI DE L'ADSORPTION

Pour les poreux dont la distribution porométrique s'étend jusqu'à des diamètres suffisamment petits pour engendrer des courbures d'interface capables d'abaisser significativement le taux de saturation de la vapeur, on peut représenter la saturation en liquide en fonction de celui-ci. Ces courbes sont nommées *isothermes de sorption* (fig. 1.9). Ce vocable est originaire du Génie chimique, lequel s'intéresse aux milieux poreux très finement divisés qui sont susceptibles de jouer le rôle de catalyseurs en raison de la grande surface solide interne qu'ils présentent.

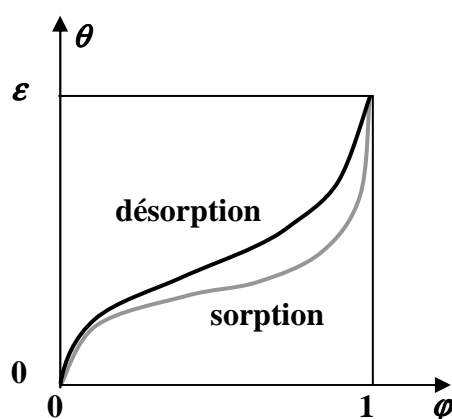


Fig. 1.9 Isothermes de sorption

L'isotherme de sorption est un instrument commode, préférable à la caractéristique capillaire, pour l'étude de l'équilibre et des transferts dans de nombreux matériaux finement divisés, dans lesquels le transport de vapeur est susceptible en outre de jouer un rôle appréciable. Les isothermes de sorption sont sujettes à l'hystérésis, de même que les caractéristiques capillaires.

On doit d'ailleurs noter que dans ce cadre, la capillarité n'est plus le seul phénomène en jeu et qu'une phase condensée par *adsorption* sur la surface de l'espace poreux ou dans les micropores de taille inférieure au nanomètre doit être prise en compte. L'adsorption devient le phénomène dominant lorsque le « diamètre de pore » porté sur la figure 1.6 approche de quelques épaisseurs moléculaires, c'est à dire pour des taux de saturation de la vapeur inférieurs à 0,5 environ, en ce qui concerne l'eau à température ambiante, ce qui correspond à une pression capillaire de l'ordre de 100 MPa. Dans de telles conditions, la pression capillaire perd sa signification mécanique liée à la tension interfaciale, et s'interprète comme un potentiel thermodynamique de la phase adsorbée.

Il convient donc de distinguer dans les caractéristiques capillaires comme dans les isothermes de sorption, le domaine du *comportement capillaire* et celui de l'*adsorption* de surface ou

microporeuse, avec entre eux une région de transition. Il est important de souligner que la différence entre ces deux comportements est de nature essentiellement thermodynamique. Nous y reviendrons en détail au chapitre 2 (§ 1). La transition est donc à situer sur l'échelle des pressions capillaires ou celle des taux de saturation de la vapeur, et non sur l'échelle de la saturation en phase condensée. A la transition, un matériau à porométrie grossière ne contiendra qu'une quantité négligeable de liquide, tandis qu'un poreux finement divisé aura une saturation appréciable, occupant les micropores et la surface de l'espace poreux.

3.4 VARIABLES D'ÉTAT ET VARIABLES « CONTINGENTES »

Ainsi, la teneur volumique en liquide θ , ou le degré de saturation d'un matériau poreux, peuvent alternativement être présentés en fonction de la pression capillaire P_c (caractéristique capillaire), ou du taux de saturation de la vapeur φ (isotherme de sorption).

Les grandeurs P_c et φ sont qualifiées de *variables d'état*, car elles décrivent l'état thermodynamique du fluide implanté dans l'espace poreux sous deux phases en équilibre, en présence ou non d'un gaz inerte. De ce point de vue, la courbure interfaciale peut être considérée comme une variable d'état, liée par la loi de Laplace à la pression capillaire. L'équilibre mécanique et thermodynamique au sein du poreux implique que les variables d'état sont uniformes à l'échelle de l'élément de volume représentatif, et liées entre elles par les relations d'origine thermodynamique comme la loi de Kelvin [1.5].

Lorsqu'on étudie l'équilibre à plus grande échelle, la pesanteur par exemple est susceptible d'engendrer une distribution hydrostatique de la pression. Les relations d'équilibre entre variables d'état, telles que la loi de Kelvin, s'appliquent localement. Par ailleurs, au-delà de l'échelle de l'EVR d'un poreux donné, on peut avoir à considérer plusieurs poreux présentant des propriétés porométriques différentes séparés par des frontières, ainsi que des frontières entre un massif poreux et son environnement. À travers la frontière entre deux milieux, la *continuité des variables d'état* est assurée à l'équilibre, et les relations entre variables d'état telles que la loi de Kelvin sont vérifiées de part et d'autre de la frontière. Il s'agit en effet de l'équilibre mécanique et thermodynamique du même fluide éventuellement sous deux phases, indépendamment du support solide.

Comme nous l'avons déjà souligné, la variable teneur en liquide ou saturation n'est pas une variable d'état. Elle est en effet essentiellement tributaire du support solide. Faute de vocable reconnu à notre connaissance, nous proposons de qualifier de *contingentes* ce type de variables. Contrairement aux variables d'état que l'on peut définir ponctuellement partout dans une phase homogène ou sur une interface, la saturation n'a de sens qu'à l'échelle de l'EVR. La caractéristique capillaire et l'isotherme de sorption ne représentent pas des relations entre variables d'état, contrairement à la loi de Kelvin par exemple, puisqu'elles sont déterminées par la morphologie de l'espace poreux.

La saturation n'est donc pas soumise à la condition de continuité à la traversée des frontières, puisqu'il y a discontinuité du support solide. De part et d'autre de la frontière, les caractéristiques capillaires sont différentes. La pression capillaire étant, en tant que variable d'état, continue à la frontière, la saturation est nécessairement discontinue. Ces remarques, formulées à propos de l'étude des états d'équilibre, valent également dans l'étude des transferts. Dans la suite du manuel, une attention particulière sera portée aux conditions aux frontières entre milieux différents.

Chap. 2 Interfaces, équilibre des solutions, gel en poreux : aspects thermodynamiques

1	INTERFACES, ADSORPTION	38
1.1	FILMS INTERFACIAUX	38
1.2	L'INTERFACE CAPILLAIRE	38
1.3	FILMS DE MOUILLAGE ET ADSORPTION	40
1.3.1	<i>L'isotherme d'adsorption BET</i>	40
1.3.2	<i>Le film adsorbé de Lifshitz</i>	42
1.3.3	<i>La tension interfaciale et la pression bidimensionnelle</i>	43
1.4	INTERSECTION DES INTERFACES, ANGLE DE MOUILLAGE.....	43
1.5	THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ET DE L'ADSORPTION	44
1.5.1	<i>Les films interfaciaux sont-ils des phases ?</i>	44
1.5.2	<i>Énergie interne, relation de Gibbs-Duhem et enthalpie libre pour une phase superficielle</i>	46
1.5.3	<i>L'équilibre vapeur-liquide capillaire en poreux : précisions sur la loi de Kelvin</i>	47
1.5.4	<i>L'enthalpie libre capillaire</i>	49
1.5.5	<i>L'équilibre vapeur-film adsorbé pour un corps pur</i>	50
1.5.6	<i>La pression bidimensionnelle du film adsorbé</i>	51
1.5.7	<i>Chaleur d'adsorption. La relation de Clapeyron généralisée aux films adsorbés</i>	52
2	LES SOLUTIONS EN POREUX : POTENTIEL CAPILLAIRE ET POTENTIEL OSMOTIQUE	54
2.1	L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS.....	54
2.1.1	<i>L'effet des matières dissoutes sur la tension capillaire</i>	54
2.1.2	<i>Extension de la loi de Kelvin</i>	54
2.2	LES BARRIÈRES OSMOTIQUES	55
3	LE GEL DU LIQUIDE INTERSTITIEL	56
3.1	L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE	56
3.2	LE PROCESSUS DE GEL. THERMOPOROMÉTRIE.....	58
	Apparition et progression de la glace.....	59
	Nucléation.....	60
	Thermoporométrie	60
	Effets mécaniques du gel	60
ANNEXE.	REPÈRES DE THERMODYNAMIQUE.....	61
A.1	LA PRESSION DANS LES FLUIDES.....	61
A.1.1	<i>Forces intermoléculaires</i>	61
A.1.2	<i>La pression dans les gaz parfaits, dans les gaz réels, dans les liquides</i>	63
	Bilan de quantité de mouvement.....	64
	Pression, énergie cinétique moléculaire et température	64
	Pression et énergie d'interaction.....	65

A.1.3 <i>Le liquide sous traction et la nucléation</i>	65
Nucléation contrôlée par le volume	65
Nucléation en poreux contrôlée par la pression	66
A.2 LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE, LES FONCTIONS D'ÉTAT	67
A.2.1 <i>Systèmes fermés</i>	67
A.2.2 <i>Énergie interne, entropie</i>	67
A.2.3 <i>Autres fonctions thermodynamiques</i>	69
A.2.4 <i>Les relations de Maxwell. La relation de Mayer</i>	69
A.3 ÉQUILIBRE DIPHASIQUE D'UN CORPS PUR	71
A.3.1 <i>L'égalité des enthalpies libres spécifiques</i>	71
A.3.2 <i>La chaleur de changement de phase. Relation de Clapeyron</i>	71
A.4 THERMODYNAMIQUE DES MÉLANGES.....	72
A.4.1 <i>Les potentiels chimiques</i>	72
A.4.2 <i>L'enthalpie libre et ses applications</i>	73
A.5 L'EXPRESSION DES FONCTIONS D'ÉTAT	74
A.5.1 <i>Phases incompressibles</i>	74
A.5.2 <i>Les gaz parfaits chimiquement purs</i>	75
A.5.3 <i>Les mélanges de gaz parfaits</i>	76
A.5.4 <i>Solutions idéales et non idéales</i>	77

Chap. 2 Interfaces, équilibre des solutions, gel en poreux : aspects thermodynamiques

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en place les principales notions nécessaires pour étudier ce qui fera l'objet de l'essentiel du manuel, c'est à dire les transferts d'un fluide chimiquement pur présent dans l'espace poreux sous deux phases : une phase liquide et sa vapeur constituant tout ou partie de la phase gazeuse. Dans ce schéma simplifié de l'occupation de l'espace poreux, la phase liquide ne se distingue pas fondamentalement d'un liquide ordinaire, sauf par la condition de mouillage de la paroi solide de l'espace poreux, qui a pour conséquence la courbure de l'interface avec la phase gazeuse et l'apparition d'un saut de pression à l'interface en raison de la tension interfaciale qui y règne. On peut s'en tenir là pour aborder la plus grande partie de la suite de l'ouvrage. Ce second chapitre consacré à des compléments sur l'équilibre des fluides en poreux peut donc être laissé de côté en première lecture.

Nous abordons ici en premier lieu les fluides condensés en films adsorbés sur les parois solides de l'espace poreux. Cette seconde forme de la phase condensée mouillante coexiste toujours avec le liquide capillaire. Quantitativement, elle constitue une part d'importance très variable de la saturation volumique θ . Le film adsorbé est, comme la vapeur contenue dans la phase gazeuse, en équilibre thermodynamique avec la phase capillaire. Cela se traduit par l'égalité des potentiels chimiques respectifs du fluide dans chacune des trois phases. Dans le contexte des transferts sous l'effet de gradients des variables d'état, on admet généralement que le film adsorbé reste localement en équilibre avec les deux autres phases, mais ne contribue pas au transport. C'est pourquoi, dans la formulation des lois du transport qui feront l'objet du chapitre 6, son existence peut être ignorée. Son rôle se limite à une contribution à la saturation volumique qu'il apporte aussi bien dans les conditions de l'équilibre que dans le cadre des transferts. Il n'est donc pas nécessaire de séparer dans la saturation volumique les contributions du liquide capillaire et de la phase adsorbée.

Le second complément apporté dans ce chapitre concerne le cas où la phase liquide n'est pas chimiquement pure, en particulier celui où elle contient en solution des substances non volatiles. Nous verrons que les conditions de l'équilibre du solvant et de sa vapeur s'en trouvent modifiées. Enfin, nous donnerons quelques indications sur le gel du liquide interstitiel.

Tous ces phénomènes sont régis principalement par les lois de la thermodynamique. Dans l'appendice (qui peut éventuellement être lu indépendamment et en premier lieu), on trouve un rappel des concepts et lois fondamentaux de la thermodynamique classique. Ceux-ci demandent à être adaptées pour traiter des fluides en poreux, notamment en raison des particularités présentées par les interfaces. Dans le corps du chapitre ces concepts sont revisités avant d'être appliqués à différentes situations concernant les fluides en poreux.

1 INTERFACES, ADSORPTION

1.1 FILMS INTERFACIAUX

En milieu poreux, le liquide capillaire coexiste avec une phase adsorbée en film mince sur les parois ou dans le volume des micropores sous l'effet des forces intermoléculaires. Pour les poreux finement divisés, méso et microporeux, le fluide adsorbé peut apporter une contribution non négligeable à la saturation. Notons que les chimistes qui s'intéressent aux poreux comme catalyseurs abordent généralement leur étude dans l'ordre inverse de celui que nous avons adopté : pour eux, la condensation par adsorption est le phénomène premier, la condensation capillaire n'en étant que le prolongement lorsque le taux de saturation de la vapeur augmente.

Par ailleurs, la tension interfaciale qui est à l'origine de la pression capillaire provient, comme l'adsorption, des interactions moléculaires agissant dans une couche de transition entre les phases liquide et gazeuse en contact. Cette couche superficielle présente en ce sens des analogies avec les films adsorbés.

On trouve aussi en milieu poreux un troisième type de film interfacial entre la phase liquide volumique et la phase solide. L'état énergétique des molécules est affecté dans cette région par les forces de Van der Waals entre molécules de la phase liquide et de la phase solide.

Nous allons examiner l'incidence de ces phénomènes interfaciaux sur l'équilibre des fluides dans l'espace poreux, en particulier d'un point de vue thermodynamique¹.

1.2 L'INTERFACE CAPILLAIRE

La pression dans les fluides (voir l'annexe, § A.1) résulte d'une part de la répulsion due à l'agitation moléculaire, d'autre part des forces attractives entre molécules (forces de Van der Waals) dépendant essentiellement de la distance intermoléculaire moyenne. Cela se traduit par l'expression suivante :

$$P = nRT - P_{\text{int}} \quad [2.1]$$

Dans les gaz parfaits où la concentration volumique des molécules n (moles/m³) est très faible, l'agitation moléculaire représentée par le premier terme est le facteur exclusif de la pression. Les forces intermoléculaires sont négligeables car leur portée est très petite par rapport à la distance moyenne entre molécules. Dans les phases condensées, les liquides

¹ Nous empruntons en grande partie les développements de ce paragraphe et de l'annexe à une communication de Daniel Maugis, *Mécanique et thermodynamique de la phase superficielle*, parue dans les Cahiers du Groupe français de Rhéologie (tome V, N°5, 1980). Cette publication qui a l'avantage d'être brève et néanmoins assez complète, est sans doute peu accessible. Nous indiquons autant que possible les sources citées par Maugis.

L'autre source principale de ce chapitre est : J. Établir, J. Chaussidon, A. Jelli, *Chimie-Physique des phénomènes de surface*. Masson ed, 1971.

notamment, le terme d'agitation moléculaire est considérablement plus grand que dans les gaz puisque la concentration n est comparativement énorme. Mais la pression d'agitation moléculaire est compensée par le terme de « *pression interne* » P_{int} provenant de l'attraction intermoléculaire, qui est également considérable. De sorte que dans un gaz et dans un liquide en contact par une interface plane règne la même pression P , mais avec des contributions radicalement différentes des deux termes qui la composent.

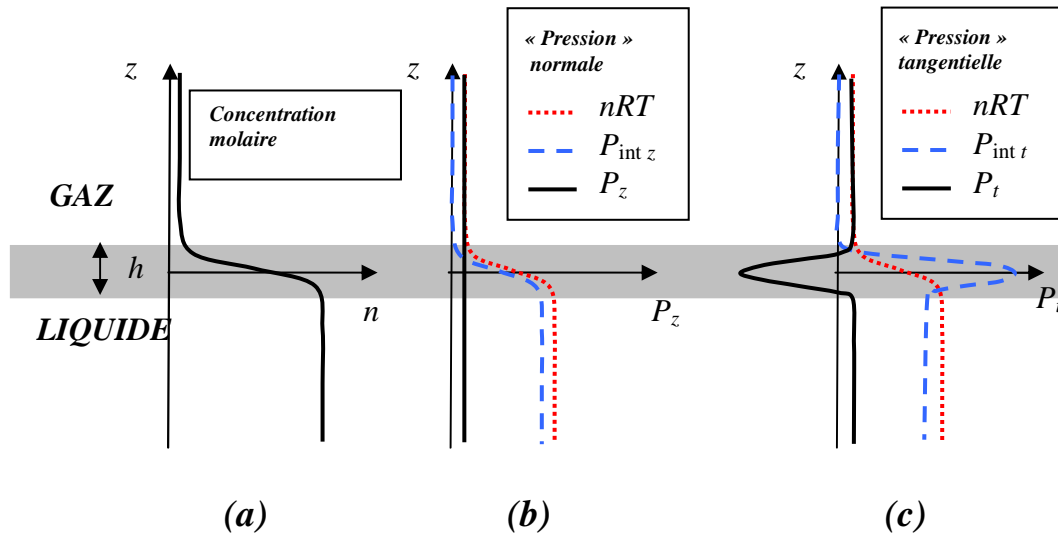


Fig. 2.1 Variation de la concentration moléculaire et des composantes de la pression dans la couche de transition interfaciale

L'interface entre gaz et liquide n'est pas une discontinuité. C'est une zone de transition où, sur une distance de quelques diamètres moléculaires, de l'ordre du nanomètre, la concentration moléculaire n passe progressivement de celle du liquide à celle du gaz¹. Dans le cas d'une interface plane, notons z l'abscisse sur un axe normal et h l'épaisseur de la région de transition (Fig. 2.1). La concentration moléculaire est $n(z)$. La composante $n(z)RT$ de la pression varie avec z , mais reste isotrope. La composante liée à l'attraction intermoléculaire quant à elle, non seulement varie avec z , mais est fortement anisotrope dans la couche de transition (Fig. 2.1-b et c). La pression interne devient dans la région de transition un tenseur anisotrope (ne méritant plus de ce fait le nom de pression). L'équilibre exige que la composante normale du tenseur de « pression », P_z , soit constante et par conséquent égale à la pression commune aux deux phases. Dans la couche de transition, la distribution de la concentration $n(z)$ s'arrange pour qu'il en soit ainsi, par compensation en tout point des variations des deux composantes de la pression normale (Fig. 2.1-b). Mais comme l'attraction intermoléculaire présente un maximum quand on passe de la distance intermoléculaire du liquide à celle du gaz (Fig. 2A.1, § A.1.1), il en résulte un excès de « pression » interne tangentielle dans la couche de transition, qui entraîne un déficit de la composante tangentielle de la « pression » totale. Le pic d'attraction moléculaire à franchir pour passer du domaine des

¹ Analyse due à Bakker (1911) selon Maugis.

distances intermoléculaires caractéristiques de l'état liquide à celui des distances en phase gazeuse est ainsi le principal responsable de la tension interfaciale.

Ainsi, dans la couche de transition plane entre un liquide et un gaz, le champ de contrainte est la superposition de la pression isotrope et uniforme P commune aux deux phases homogènes et d'une contrainte tangentielle non uniforme. La *tension interfaciale* σ (Nm^{-1}) est l'intégrale de l'excès de contrainte tangentielle le long de l'axe normal z , sur l'épaisseur h de la couche de transition. Elle dépend de la nature chimique des fluides en contact, puisque son origine réside dans les attractions intermoléculaires de Van der Waals. Pour plus de précision, la tension interfaciale peut être notée σ_{lv} pour rappeler qu'il s'agit de l'interface entre le liquide et sa vapeur, la présence éventuelle d'un gaz inerte insoluble n'ayant aucun effet sensible.

Le cas d'une interface courbée limitant le liquide capillaire peut se traiter par la méthode de l'équilibre mécanique comme on l'a fait pour établir la loi de Laplace (chap. 1, § 2.3) sans avoir à réexaminer les champs de contraintes dans cette configuration géométrique. Cependant, cette méthode cesse d'être admissible lorsque le rayon de courbure atteint l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de transition, c'est à dire nanométrique. On sort alors du domaine de la capillarité pour entrer dans celui de l'adsorption dans les micropores. La phase condensée ne peut plus alors être considérée comme un liquide homogène, la distribution spatiale des molécules s'apparente plutôt à celle qui règne dans la couche de transition interfaciale ou dans les films adsorbés qui seront abordés au paragraphe suivant.

1.3 FILMS DE MOUILLAGE ET ADSORPTION

Deux principales théories traitent de l'adsorption moléculaire et des films de mouillage sur les surfaces solides. La théorie BET (Brunauer, Emmet & Teller, 1938) est une extension multicouche de la théorie de Langmuir (1918). Elle est toujours utilisée en routine pour l'évaluation de la surface interne des poreux (voir chap. 4, § 2.2). Plus récemment (1955), Lifshitz a développé un modèle de film liquide fondé sur la théorie quantique des forces intermoléculaires.

1.3.1 L'isotherme d'adsorption BET

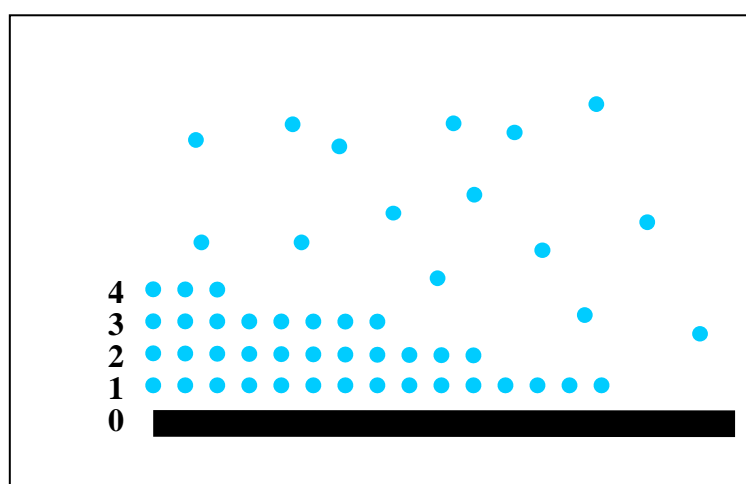


Fig. 2.2 Schéma BET de l'adsorption

La conception du film adsorbé sur laquelle se fonde la théorie BET présente des analogies avec la couche de transition interfaciale telle qu'elle est décrite au paragraphe précédent. Mais

la transition entre le film condensé et la vapeur de l'adsorbat est représentée ici non par la décroissance continue de la concentration moléculaire n , mais par l'empilement de couches de molécules (Fig. 2.2) où la concentration est celle qui règne dans le liquide, les molécules y étant quasi jointives. La fraction de la surface adsorbante recouverte par une couche décroît quand son rang i augmente.

Le nombre de molécules de vapeur qui viennent se fixer sur une couche i par unité de temps est proportionnel à la pression de vapeur P_v et à l'aire exposée de cette couche, s_i :

$$\dot{N}_i^{condens} \propto s_i P_v$$

Le nombre de molécules qui échappent aux attractions moléculaires d'une couche de rang supérieur à 1 est proportionnel à l'aire exposée et à un facteur donné par une loi d'Arrhénius¹ dont l'énergie d'activation est la chaleur latente de vaporisation du liquide L_v :

$$\dot{N}_i^{evap} \propto s_i \exp\left(-\frac{ML_v}{RT}\right)$$

Pour la première couche toutefois, l'énergie d'activation E_1 est supérieure à L_v .

Chaque fois qu'une molécule de la vapeur est captée par une couche i , cela tend à augmenter la surface exposée de la couche i et à diminuer celle de la couche $i-1$. De même lorsqu'une molécule passe en phase gazeuse. Le bilan pour l'ensemble des couches permet de calculer toutes les aires exposées s_i à l'équilibre. Les constantes de proportionnalité figurant dans les taux d'évaporation et de condensation s'obtiennent en exprimant que la quantité de fluide adsorbé tend vers l'infini lorsque la vapeur devient saturante.

La quantité de fluide adsorbé peut s'exprimer en termes de teneur volumique en fluide condensé θ comme au chapitre 1 (§ 2.4.2), ou, de préférence dans l'optique de l'approche thermodynamique, en termes de concentration moléculaire surfacique n_s (mole/m²) :

¹ La loi d'Arrhénius peut s'interpréter, dans l'optique de la mécanique statistique, en termes de « vitesse de libération » des molécules en se référant au schéma de l'agitation moléculaire présenté au § A 1.2. Pour sortir du puits de potentiel des forces intermoléculaires, la molécule doit avoir une vitesse normale à l'interface v_z suffisante. Cependant, la forme exponentielle de la loi d'Arrhénius ne découle pas de la distribution de Maxwell des vitesses, laquelle est établie pour les gaz parfaits. Elle ne peut se comprendre qu'en faisant appel à la mécanique statistique de Boltzmann.

Par ailleurs, en exprimant qu'à l'interface entre un liquide et sa vapeur saturante les taux d'évaporation et de condensation sont égaux, on obtient la relation [2A.12] établie en annexe (§ A.3.2). La loi d'Arrhénius appliquée au taux d'évaporation d'un liquide en équilibre avec sa vapeur saturante apparaît ainsi comme cohérente avec la forme simplifiée de la relation de Clapeyron.

$$\frac{\theta}{\theta_m} = \frac{n_s}{n_s^m} = \frac{C\varphi}{(1-\varphi)(C\varphi+1-\varphi)} \quad [2.2]$$

où θ_m et n_s^m sont respectivement la teneur volumique en adsorbant condensé et la concentration moléculaire surfacique nécessaires pour couvrir toute la surface adsorbante d'une couche de molécules. La constante C est liée aux énergies de liaison :

$$C \propto \exp\left[\frac{M(E_1 - L_v)}{RT}\right]$$

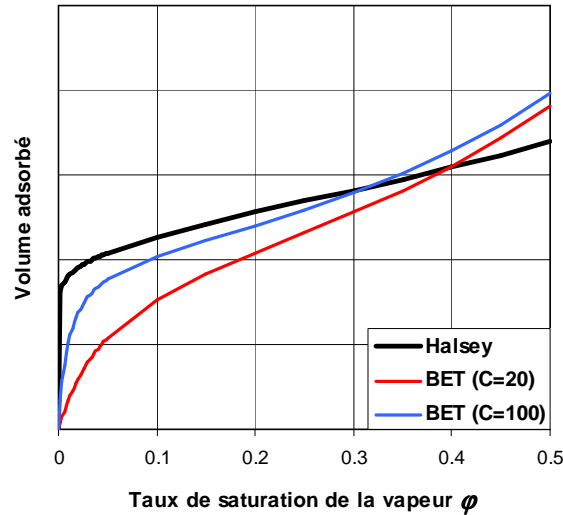


Fig. 2.3 L'allure des isothermes d'adsorption BET et Halsey (Lifshitz)

1.3.2 Le film adsorbé de Lifshitz

Sur la base de la théorie quantique des forces de Van der Waals, Lifshitz (1955)¹ a établi que l'épaisseur e du film de mouillage s'exprime par une fonction puissance de l'écart entre le potentiel chimique du film et celui d'une phase liquide à la même température. Les potentiels chimiques des phases condensées s'identifient à ceux de la vapeur avec laquelle ils sont en équilibre respectivement. L'épaisseur du film s'exprime alors selon Lifshitz par :

$$e \propto [\mu_v(P_{vs}, T) - \mu_v(P_v, T)]^{-1/3} \propto (-RT \ln \varphi)^{-1/3}$$

La densité moléculaire dans ce film est implicitement celle de l'état liquide. Cette relation recoupe la formule proposée antérieurement par Halsey qui est généralement utilisée dans le cadre du modèle BJH des isothermes de sorption, qui associe l'adsorption superficielle et la condensation capillaire (voir Chap. 4, § 2.3).

¹ E.M. Lifshitz, *Sov.JETP* 2,73-83 (1956)

1.3.3 La tension interfaciale et la pression bidimensionnelle

Le schéma BET présenté au paragraphe 1.3.1 réduit le solide à une surface plane qui exerce sur les molécules d'adsorbat des forces moléculaires se traduisant par l'énergie d'activation E_1 . En réalité, l'interface se présente plutôt comme une région de transition analogue à la couche superficielle d'un liquide (§ 1.2) dans laquelle sont mélangées dans des proportions variant avec la cote z les molécules du solide, de l'adsorbat, et éventuellement du gaz inerte non adsorbable. Ce film présente une tension interfaciale σ_{sv} (les indices se réfèrent à « solide » et « vapeur ») dont l'origine est analogue à celle qui a été indiquée pour la couche superficielle d'un liquide. Lorsque le solide est placé dans le vide (ou plus précisément en présence de sa propre vapeur, qui est extrêmement raréfiée) il présente également une couche superficielle de transition à concentration moléculaire décroissante dans laquelle règne une tension interfaciale σ_s . Celle-ci est supérieure à σ_{sv} , ce qui indique que l'adsorption a pour effet de relaxer la tension interfaciale du solide. On attribue au film adsorbé une **pression bidimensionnelle**¹ qui est la différence :

$$\pi = \sigma_s - \sigma_{sv} \quad [2.3]$$

La pression bidimensionnelle qui règne dans le fluide adsorbé, comme la pression qui règne dans un fluide à l'état libre, est le résultat de l'agitation moléculaire et des forces d'attraction intermoléculaires. Elle est, de la même façon, liée à la température et à la densité superficielle des molécules de fluide par une *équation d'état* bidimensionnelle $\pi(n_s, T)$. On y reviendra au paragraphe 1.5.6.

1.4 INTERSECTION DES INTERFACES, ANGLE DE MOUILLAGE

Dans un milieu poreux occupé par une phase liquide et une phase gazeuse, on rencontre les interfaces liquide/gaz et solide/gaz décrites précédemment, ainsi que des interfaces solide/liquide qui se différencient des précédentes par le fait qu'elles séparent des phases volumiques condensées de densités comparables. Elles sont cependant caractérisées par une tension interfaciale σ_{sl} .

Les interfaces se rencontrent selon une ligne triple au voisinage de laquelle les molécules appartiennent à la fois aux trois films de transition. L'équilibre de ces molécules exige que les films fassent entre eux un angle déterminé de façon à ce que les tensions interfaciales s'équilibrent. C'est l'**angle de mouillage** α , qui est lié aux trois tensions interfaciales par la relation de Dupré, ou de Young :

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv} \cos \alpha \quad [2.4]$$

Cette relation exprime l'équilibre de la région de rencontre des trois films en projection parallèle à la surface solide. L'équilibre dans la direction normale est réalisé par la répartition

¹ Fripiat *et al*, Ouvrage cité, Chap.1, VII.

des forces intermoléculaires dans cette région. La ligne triple apparaît ainsi comme le point d'ancrage des interfaces capillaires aux parois solides, qui leur permet de supporter la pression capillaire (Chap.1, § 2.3).

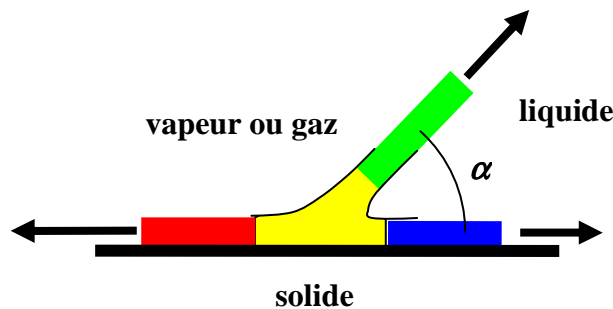


Fig. 2.4 L'angle de mouillage

Le schéma de la ligne triple et la formule de Dupré peuvent s'étendre au cas où deux liquides immiscibles sont en contact avec le solide, chacun présentant son propre film interfacial avec le solide.

1.5 THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ET DE L'ADSORPTION

1.5.1 Les films interfaciaux sont-ils des phases ?

Les interfaces ont été décrites ci-dessus comme des zones de transition de quelques épaisseurs moléculaires dans lesquelles la densité de molécules évolue très vite entre celles qui règnent dans chacune des phases adjacentes. Cela condamne *a priori* la définition d'une phase interfaciale. En thermodynamique, une phase est homogène à l'échelle d'un élément de volume contenant un nombre suffisant de molécules. L'anisotropie est permise, comme dans le cas des phases cristallines, mais non l'hétérogénéité, ni les gradients des variables descriptives.

Pourtant, la thermodynamique des interfaces étend la notion de phase à ces films, et caractérise leur état au moyen des mêmes fonctions que les phases au sens strict : énergie interne, enthalpie, enthalpie libre, potentiel chimique ... Les gradients des variables qui règnent à travers l'épaisseur de ces films sont ainsi oubliés au profit de caractérisations globales.

D'autre part, contrairement aux phases homogènes (solide, liquide, gazeuse) qui peuvent parfaitement exister seules et constituer un système fermé monophasique, les interfaces sont inconcevables hors de la présence des phases volumiques qu'elles séparent. Une interface ne peut être traitée comme un système thermodynamique fermé, car les molécules qui sont dans l'épaisseur du film sont prélevées sur les phases volumiques adjacentes et échangées avec celles-ci au cours des évolutions d'état, comme on le voit dans la description de l'interface capillaire (fig. 2.1) aussi bien que dans celle des films adsorbés (fig. 2.2). Il faut s'attendre à ce que ces particularités des interfaces se traduisent dans la structure des fonctions d'état, comme on le verra au paragraphe suivant.

Les interfaces sont traitées comme des phases surfaciques et non volumiques. Leur épaisseur et par conséquent leur volume et ses variations sont négligées tout au moins pour la définition des fonctions d'état et l'expression des échanges énergétiques. La notion d'aire A se substitue

à la notion de volume. En conséquence, la notion de **concentration molaire surfacique** n_s (moles/m²) se substitue, comme on l'a déjà vu (§ 1.3.1), à la concentration volumique n (moles/m³) :

$$n_s = \frac{N}{A} \quad [2.5]$$

En dépit de son aspect inoffensif, cette formule appelle à la méditation sur les rôles respectifs de l'aire interfaciale et de la concentration molaire surfacique. Il faut distinguer deux cas, celui des films adsorbés et celui de la couche interfaciale capillaire.

Dans le cas des films adsorbés, l'aire A de la surface solide adsorbante est constante. Dans un poreux en particulier, l'aire contenue dans l'unité de volume (surface spécifique, m²/m³) disponible pour l'adsorption d'une vapeur est constante en l'absence de liquide capillaire. Le nombre de moles adsorbées N ne varie que du fait de la fixation sur la surface de molécules provenant de la phase gazeuse, en fonction de la pression gazeuse environnante. Les fonctions d'état thermodynamiques extensives de la phase adsorbée, et notamment l'énergie interne et l'enthalpie libre dont nous précisons la définition au paragraphe suivant, varient avec la concentration surfacique n_s , l'aire adsorbante étant constante.

Si on considère maintenant un volume donné de liquide, et en particulier le liquide capillaire réparti dans un volume unitaire de milieu poreux (voir fig. 1.4 au chap. 1), l'aire de l'interface capillaire est essentiellement variable non seulement avec le volume de liquide considéré, caractérisé en poreux par la saturation θ , mais avec sa configuration géométrique dans l'espace poreux. Ces deux éléments sont également liés à la pression capillaire (Chap. 1, § 2.4). Le nombre N de molécules présentes dans le film capillaire résulte principalement des variations de l'aire A de l'interface qui dépend du volume liquide et de sa configuration géométrique. En revanche, la concentration moléculaire surfacique n_s et l'épaisseur du film interfacial capillaire ne dépendent pratiquement pas de la pression capillaire. L'aire interfaciale est maintenant une variable d'état pour le volume liquide considéré, qui détermine les fonctions d'état extensives du système, tandis que la concentration n_s est constante à température donnée. Les rôles respectifs de n_s et A sur la variable extensive N sont donc ici inversés par rapport au cas du film adsorbé.

La différence entre interface capillaire et film adsorbé due au rôle de la concentration n_s se retrouve en ce qui concerne les tensions interfaciales. La tension interfaciale d'un film capillaire où n_s est constant à température donnée, est pratiquement une propriété intrinsèque du liquide considéré ne dépendant que de la température. Au contraire, pour un film adsorbé, la tension interfaciale, et avec elle la pression bidimensionnelle (§ 1.3.3) dépendent fortement de l'état thermodynamique comme on le verra au paragraphe suivant.

Pour être complet, il faut préciser cependant qu'aux très fortes pressions capillaires, s'accompagnant de rayons de courbure interfaciaux du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche de transition capillaire, la tension interfaciale capillaire devient dépendante de la pression capillaire. On entre là dans le domaine de la transition entre la condensation capillaire et l'adsorption microporeuse déjà signalée à la fin du § 1.2, et la distinction entre liquide capillaire et phase adsorbée n'est plus pertinente.

Autre conséquence du caractère bidimensionnel des phases interfaciales, les grandeurs de tension comme les diverses tensions interfaciales σ (N/m) ou la pression bidimensionnelle π se substituent à la pression P (N/m²), en particulier dans l'expression des échanges énergétiques. La pression des phases volumiques adjacentes pourra figurer néanmoins, on le verra par la suite, parmi les variables descriptives de l'état thermodynamique de l'interface. Ceci montre une nouvelle fois que les interfaces ne sont concevables en tant que phases que dans le cadre d'un système thermodynamique multiphasique.

1.5.2 Énergie interne, relation de Gibbs-Duhem et enthalpie libre pour une phase superficielle

L'énergie interne d'une interface se définit comme il est indiqué au § A.4.1 pour une phase ordinaire. L'expression relative aux systèmes ouverts doit obligatoirement être employée car, comme nous venons de le souligner, la phase interfaciale ne peut être conçue hors du contexte des échanges de molécules avec les phases adjacentes. D'autre part, le travail d'expansion volumique doit être remplacé par le travail d'expansion de l'aire interfaciale :

$$dU = \sigma dA + TdS + \sum_i \mu_i dN_i \quad [2.6]$$

Le travail d'expansion σdA n'est pas de même nature que le travail d'expansion d'un gaz $-PdV$ pour les raisons qui ont été indiquées au paragraphe précédent. Dans le cas d'une interface capillaire, la tension interfaciale σ est indépendante de l'aire A , contrairement à la pression d'un gaz qui dépend du volume. Dans le cas d'un film adsorbé sur une surface invariable, au cours d'un changement d'état, l'aire est constante, la tension interfaciale varie mais ne fournit pas de travail. En conditions adiabatiques ($dS = 0$), la variation d'énergie interne provient uniquement du « travail chimique » représenté par le dernier terme de [2.6].

Les grandeurs A , S et N_i étant extensives, l'énergie interne s'intègre comme au § A.4.1 pour les phases volumiques :

$$U = \sigma A + TS + \sum_i \mu_i N_i \quad [2.7]$$

et la relation de compatibilité de **Gibbs-Duhem** (§ A.4.1, [2A.15]) devient pour une phase superficielle :

$$Ad\sigma + SdT + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad [2.8]$$

L'enthalpie libre d'une interface se définit comme au paragraphe A.4.2, à ceci près que le produit PV ne doit pas être ajouté, puisque ni le volume, ni la pression ne sont des variables pertinentes pour une phase interfaciale. On obtient, compte tenu de [2.8] :

$$G = U - TS = \sigma A + \sum_i \mu_i N_i \quad dG = \sigma dA - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad [2.9]$$

En comparant les expressions [2.9] et [2A.16] de G , on observe que pour une phase superficielle, le produit σA figure dans l'enthalpie libre au même titre que l'« énergie chimique » d'entrée des espèces dans le système, ce qui n'était pas le cas du produit PV pour

les phases ordinaires. En effet, ce terme varie exclusivement, comme on l'a montré, par échange de molécules avec les phases adjacentes.

1.5.3 L'équilibre vapeur-liquide capillaire en poreux : précisions sur la loi de Kelvin

La loi de Kelvin est la généralisation de la relation d'équilibre diphasique au cas où le liquide est contenu dans un milieu poreux (Chap. 1, § 3.2). La démonstration que nous en avons donnée s'appuie sur l'égalité des enthalpies libres spécifiques du fluide dans chacune des phases. Le raisonnement du paragraphe A.3.1 qui établit cette égalité dans le cas d'une interface plane demande à être réexaminé dans le cas du liquide capillaire.

Le changement de phase est réalisé comme au paragraphe A.3.1 dans un cylindre dont le volume est contrôlé par un piston. Il contient l'échantillon de poreux avec le liquide capillaire, chimiquement pur. Le reste du volume est occupé par la vapeur du liquide. Le système thermodynamique fermé considéré se compose du liquide capillaire et de sa vapeur.

Une première différence avec le changement de phase ordinaire est que les pressions des deux phases, P_l et P_v , sont différentes en raison de la loi de Laplace (Chap. 1, § 2.3). Toutes deux sont maintenant nécessaires pour décrire l'état du système fermé constitué d'un nombre de moles constant N . Dans l'équation [2A.7]

$$dG = VdP - SdT \quad \text{rappel [2A.7]}$$

qui concerne les échanges du système avec l'extérieur, la pression à considérer est celle de la vapeur, car c'est elle qui s'exerce sur le piston. Or la pression de vapeur varie au cours du processus, c'est précisément ce qu'indiquera la loi de Kelvin que nous cherchons à établir. On ne peut donc plus considérer comme on l'a fait au paragraphe A.3.1 une évolution à T , P et G constants.

Seconde différence, les N moles du système se partagent maintenant entre quatre phases : les phases volumiques liquide et vapeur, et les phases interfaciales liquide-vapeur et liquide-solide¹. Notons N_v , N_l , N_{lv} et N_{ls} les nombres de moles contenues respectivement en phase vapeur, en phase liquide, et dans les interfaces du liquide avec la vapeur et avec le solide. Le nombre de moles total étant constant, la somme de ces nombres est constante. Réécrivons la relation [2A.7] pour une évolution à T constante :

$$dG = [N_l v_l + N_v v_v] dP_v \quad (\text{à } T \text{ constante})$$

L'enthalpie libre du système inclut maintenant l'enthalpie libre des deux phases superficielles. La différentielle à température constante de l'enthalpie libre comporte quatre composantes. Elle peut s'écrire au moyen de la relation [2A.17] pour les deux phases volumiques et de la relation [2.9] pour les deux phases superficielles. D'où les quatre termes :

¹ Dans ce paragraphe, l'interface solide-vapeur (film adsorbé) n'est pas prise en compte pour simplifier la démonstration. Elle sera traitée au paragraphe suivant.

$$dG = [N_l v_l dP_l + \mu_l dN_l] + [N_v v_v dP_v + \mu_v dN_v] \\ + [\sigma_{lv} dA_{lv} + \mu_{lv} dN_{lv}] + [\sigma_{ls} dA_{ls} + \mu_{ls} dN_{ls}] \quad (\text{\`a } T \text{ constante})$$

La pression liquide peut ˆtre exprimée au moyen de la pression capillaire $P_c = P_v - P_l$ et dN_v peut ˆtre remplacée par $(-dN_l - dN_{lv} - dN_{ls})$. En ordonnant, on obtient :

$$dG = [-N_l v_l dP_c + \sigma_{lv} dA_{lv} + \sigma_{ls} dA_{ls}] + (N_l v_l + N_v v_v) dP_v \\ + (\mu_l - \mu_v) dN_l + (\mu_{lv} - \mu_v) dN_{lv} + (\mu_{ls} - \mu_v) dN_{ls} \quad (\text{\`a } T \text{ constante})$$

En rapprochant les deux expressions de dG , on constate l'élimination du terme en dP_v et on obtient :

$$\left[\mu_l - \mu_v - N_l v_l \frac{dP_c}{dN_l} + \sigma_{lv} \frac{dA_{lv}}{dN_l} + \sigma_{ls} \frac{dA_{ls}}{dN_l} \right] dN_l + (\mu_{lv} - \mu_v) dN_{lv} + (\mu_{ls} - \mu_v) dN_{ls} = 0 \\ (\text{\`a } T \text{ cte})$$

Des deux derniers termes, on déduit une première égalité entre trois des potentiels chimiques :

$$\mu_{lv} = \mu_{ls} = \mu_v$$

Le premier terme donne la relation :

$$\mu_l - \mu_v = N_l v_l \frac{dP_c}{dN_l} - \sigma_{lv} \frac{dA_{lv}}{dN_l} - \sigma_{ls} \frac{dA_{ls}}{dN_l} \quad (\text{\`a } T \text{ constante})$$

Le second membre est fonction de N_l tandis que le premier ne l'est pas¹. Ils sont donc constants tous deux. En choisissant nulle cette constante, on établit (laborieusement mais rigoureusement) la dernière égalité des potentiels chimiques, $\mu_l = \mu_v$. Cette égalité débouche

¹ Pour une morphologie d'espace poreux donnée, les aires interfaciales A_{lv} et A_{ls} présentées par la phase liquide sont fonction, entre autres, du volume $N_l v_l$ qui est sous forme liquide. La pression capillaire est une fonction du rayon de courbure interfacial, lequel dépend également du volume liquide. La pression capillaire est donc, comme les aires interfaciales, fonction de N_l   température donnée.

L'existence d'une relation entre le volume liquide $N_l v_l$ et la pression capillaire n'est pas contradictoire avec l'hystérésis capillaire. Pour une évolution continue des variables d'état telle que celle qui est considérée dans ce paragraphe, le point $(P_c, N_l v_l)$ décrit bien une trajectoire dans le plan des caractéristiques capillaires. Mais une infinité de trajectoires sont possibles à l'intérieur du domaine d'hystérésis, selon les conditions initiales notamment.

sur la loi de Kelvin telle qu'elle a été démontrée au chapitre 1 (§ 3.2), avec le même choix relativement arbitraire des constantes.

Le second membre est également nul :

$$-N_l v_l dP_c + \sigma_{lv} dA_{lv} + \sigma_{ls} dA_{ls} = 0 \quad (\text{à } T \text{ constante}) \quad [2.10]$$

On reconnaît les termes associés à la capillarité et au mouillage de la différentielle dG à température constante. Celle-ci peut s'écrire maintenant, l'égalité de tous les potentiels chimiques étant démontrée :

$$dG = [-N_l v_l dP_c + \sigma_{lv} dA_{lv} + \sigma_{ls} dA_{ls}] + [N_l v_l + N_v v_v] dP_v \quad (\text{à } T \text{ constante})$$

1.5.4 L'enthalpie libre capillaire

Dans l'expression de dG ci dessus, le premier crochet peut se définir comme la différentielle de l'*enthalpie libre capillaire*, ce qui appelle plusieurs remarques :

- La pression capillaire est ainsi considérée comme une variable d'état associée à l'interface capillaire, ce qui se justifie par la loi de Laplace qui la relie à la courbure et à la tension de celle-ci.
- La contribution de la phase liquide à dG est $N_l v_l dP_v$, comme si la pression du liquide était égale à celle de la vapeur, c'est à dire comme dans le cas d'une interface ordinaire en l'absence de pression capillaire. C'est cohérent avec le point précédent, puisque la contribution de la pression capillaire est affectée à l'interface et non à la phase liquide proprement dite.
- Le potentiel chimique ne figure ni dans dG ni dans la différentielle de l'enthalpie libre capillaire ainsi définie. Celle-ci ne prend en compte que les facteurs mécaniques (pression capillaire et tensions interfaciales), et non l'énergie liée aux échanges moléculaires avec les phases volumiques du système qui apparaissent dans [2.9]. Ces derniers présentent un bilan énergétique nul pour l'ensemble du système, en raison de l'égalité des potentiels chimiques. L'enthalpie libre capillaire doit donc être considérée comme une contribution à l'enthalpie libre globale du système quadriphasique, inséparable de son contexte. On voit une nouvelle fois que les phases interfaciales n'ont pas d'existence indépendante et ne peuvent être séparées des phases volumiques dans lesquelles elles prélèvent les molécules qui les composent.
- Dans la littérature, il est d'usage, pour traiter des phénomènes capillaires, de raisonner en termes d'*énergie libre* de Helmholtz $F = U - TS$ (§ A.2.3). Pour une phase superficielle, dont ni le volume ni la pression ne sont pris en considération, l'enthalpie libre $G = U - TS + PV$ ne se distingue pas de l'énergie libre.

Revenons à la relation [2.10]. Elle signifie qu'au cours de l'évolution du volume liquide lors du changement de phase liquide-vapeur isotherme, l'enthalpie libre capillaire reste constante, se redistribuant entre les trois termes de la différentielle.

Cette relation peut s'appliquer à un volume liquide donné, sans référence au changement de phase liquide-vapeur. Les différentielles représentent dans ce cas les variations des aires et de la courbure interfaciales en fonction de la configuration géométrique dans l'espace poreux du

volume liquide constant considéré. La relation [2.10] indique alors que ce volume se distribue dans l'espace poreux de façon à *minimiser l'énergie libre capillaire*.

C'est ainsi que Prigogine et Kondepudi (ouvrage cité, § 5.6) présentent la loi de Laplace sur une base thermodynamique. Un volume liquide donné muni de ses interfaces est un système fermé, et selon [2A.6], la différentielle de son énergie libre dF est nulle à température constante. La configuration spatiale du volume liquide dans l'espace poreux est donc telle que l'énergie libre F soit minimale¹. Cette démarche ne débouche évidemment pas sur la loi de Kelvin puisque la phase vapeur n'y est pas considérée. Pour l'obtenir, il faut passer par l'enthalpie libre G comme nous l'avons fait.

Une autre difficulté à discuter à propos de la loi de Kelvin est celle du rôle joué par un composant gazeux insoluble. Dans la démonstration classique de la loi de Kelvin que nous avons présentée au chapitre 1, il est en effet arbitraire d'attribuer à la constante figurant dans l'enthalpie libre spécifique du liquide la valeur P_g qui est à l'évidence purement circonstancielle. Ce problème n'est pas spécifique au liquide capillaire. Il est présent en germe aux paragraphes A.5.1 et A.5.3 relatifs aux phases liquide et gazeuse à l'état libre. La relation [2A.20] montre que l'enthalpie libre (ou potentiel chimique) d'un liquide pur est directement affectée par la pression du gaz insoluble qui se répercute sur celle du liquide. Au contraire, on montre au paragraphe A.5.3 que le potentiel chimique de la vapeur dans un mélange gazeux est indifférent à la présence des autres constituants. Il est clair qu'on va buter sur une difficulté en exprimant l'égalité des potentiels chimiques dans l'équilibre diphasique, que ce soit en milieu poreux ou à l'état libre².

1.5.5 L'équilibre vapeur-film adsorbé pour un corps pur

L'équilibre diphasique d'un corps pur (§ A.3) doit également être réexaminé pour le cas de l'équilibre de la vapeur avec le film adsorbé, qui n'est pas une phase ordinaire. Considérons un système fermé constitué d'un nombre fixe de moles partagées entre la vapeur (indice v) et le film adsorbé sur une aire constante (indice sv pour « solide-vapeur », à ne pas confondre avec l'indice vs employé pour « vapeur saturante »). L'état de la phase gazeuse est défini par les variables T et P_v , et celui du film adsorbé par T et n_s . À l'équilibre, ces trois variables sont liées par la relation $n_s(P_v, T)$ (équation de l'isotherme de sorption) de sorte que le système diphasique fermé peut être décrit par les deux variables T et P_v , et la relation [2A.7] s'applique avec $P = P_v$:

¹ Cette démarche est équivalente aux deux principes du comportement capillaire tels qu'il a été présenté d'un point de vue mécanique au chapitre 1 (§ 2) : courbure interfaciale constante et respect de l'angle de mouillage. L'angle de mouillage n'apparaît pas explicitement dans l'équation [2.10], mais il entre implicitement, avec la courbure d'interface, dans l'expression de l'aire interfaciale capillaire. En définitive, la formulation énergétique n'ajoute rien en pratique à l'approche mécanique tant que le changement de phase n'est pas pris en compte.

² Le problème des constantes d'intégration est récurrent en thermodynamique. On le rencontre en particulier en mécanique statistique avec la question de l'entropie d'un gaz au zéro absolu, qui fait l'objet d'un troisième principe peu usité en pratique. La thermodynamique s'en tire par des considérations souvent empiriques.

$$dG = VdP_v - SdT$$

rappel [2A.7]

Dans le cas qui nous occupe d'un composant unique et d'une aire adsorbante constante, la différentielle de l'enthalpie libre d'un film [2.9] devient :

$$dG_{sv} = -S_{sv}dT + \mu_{sv}dN_{sv}$$

En ce qui concerne la vapeur, selon [2A.17] :

$$dG_v = VdP_v - S_vdT + \mu_vdN_v$$

Comme le système constitué des deux phases est fermé, pour toute transformation, on a $dN_{sv} = -dN_v$. On a donc pour le système entier :

$$dG = dG_v + dG_{sv} = VdP_v - (S_v + S_{sv})dT + (\mu_{sv} - \mu_v)dN_{sv}$$

En rapprochant cette expression et celle qui est donnée par [2A.7] on en conclut que **les potentiels chimiques de chacune des phases sont égaux**. Ce résultat généralise celui qui avait été obtenu pour l'équilibre diphasique d'un corps pur. Cependant, pour une phase adsorbée à un seul constituant, le potentiel chimique ne s'identifie pas à l'enthalpie spécifique, comme le montre l'expression [2.9] qui diffère de l'expression [2A.16] par le terme σA . Les potentiels chimiques respectifs de la phase adsorbée et de la phase gazeuse en équilibre sont égaux, mais non les enthalpies libres spécifiques comme dans le cas de deux phases volumiques.

1.5.6 La pression bidimensionnelle du film adsorbé

La relation de Gibbs-Duhem permet d'exprimer la pression bidimensionnelle d'un film adsorbé à partir de l'isotherme d'adsorption qui peut être déterminé expérimentalement à température donnée. Rappelons que la tension interfaciale σ_{sv} est la tension de la surface solide nue σ_s diminuée de la pression bidimensionnelle π (§ 1.3.3, [2.3]) exercée par les molécules adsorbées. La relation de Gibbs-Duhem [2.8] s'écrit alors, à température constante :

$$d\pi = -d\sigma_{sv} = n_s d\mu \quad (\text{à } T \text{ constante})$$

Or le potentiel chimique commun aux deux phases en présence est donné par la relation [2A.25] ou [2A.26] relative aux gaz parfaits.

$$d\pi = n_s(\varphi, T) RT \frac{d\varphi}{\varphi} \quad (\text{à } T \text{ constante})$$

En pratique, la pression bidimensionnelle peut ainsi être évaluée par intégration le long de l'isotherme de sorption :

$$\pi(\varphi, T) = RT \int_0^{\varphi} n_s(P_v, T) d(\ln P_v) = RT \int_0^{\varphi} n_s(\varphi, T) d(\ln \varphi) \quad [2.11]$$

Pour accéder à n_s , il faut connaître l'aire A de la surface adsorbante, donc la surface spécifique s'il s'agit d'un poreux. D'autre part, en milieu poreux, on doit se limiter au

domaine des taux de saturation de la vapeur relativement faibles, au delà duquel commence la condensation capillaire. On précisera au chapitre 4 (§ A.5) la pratique de ces calculs¹.

Par élimination de φ entre π et n_s , on obtient l'équation d'état du film adsorbé, $\pi(n_s, T)$. Cette opération, effectuée à partir de l'équation BET [2.2] des isothermes de sorption, donne des résultats intéressants². Si on se limite aux faibles valeurs de φ et à l'approximation au premier ordre de n_s , on obtient immédiatement :

$$\pi = n_s RT$$

dont l'analogie avec l'équation d'état des gaz parfaits saute aux yeux. En poussant le développement au second ordre, on obtient un terme en n_s^2 , et une équation d'état qui peut, moyennant quelque volontarisme, être mise sous la forme :

$$\pi = n_s RT \left[1 + \frac{n_s}{n_s^m} \right] - B n_s^2 \quad \text{ou, au 2}^{\text{ème}} \text{ ordre :} \quad (\pi + B n_s^2) \left[1 - \frac{n_s}{n_s^m} \right] = n_s RT$$

où l'on reconnaît non sans satisfaction la forme de l'équation de Van der Waals [2A.1]. Avec moins d'artifices de calcul, Fripiat *et al*³ parviennent à un résultat analogue pour les faibles concentrations superficielles en s'appuyant sur une reformulation du modèle BET selon les concepts de la mécanique statistique quantique.

1.5.7 Chaleur d'adsorption. La relation de Clapeyron généralisée aux films adsorbés

La démarche du paragraphe A.3.2 aboutissant à la relation de Clapeyron doit être reprise ici en tenant compte des particularités de la phase adsorbée⁴. La relation de Gibbs-Duhem appliquée à chacune des deux phases s'écrit :

$$-A d\pi + S_{sv} dT + N_{sv} d\mu = 0 \qquad -V dP_v + S_v dT + N_v d\mu = 0$$

En divisant chacune de ces équations par le nombre de moles, on fait apparaître les entropies molaires. Éliminons ensuite la différentielle du potentiel chimique :

¹ Le même calcul pourrait en principe s'appliquer à l'interface capillaire en vue de déterminer l'influence de la saturation de la vapeur sur la tension interfaciale. Mais la concentration surfacique n_s de l'interface capillaire, à la différence de celle d'un film adsorbé, n'est pas mesurable. La relation de Gibbs-Duhem montre que cette influence existe, sans qu'il soit possible d'évaluer son importance réelle.

² Le lecteur est invité, à titre d'exercice, à expliciter les calculs qui ne sont qu'indiqués ci après.

³ Ouvrage cité, Chap. 3, V et VI.

⁴ Voir également Fripiat *et al*, Chap.2, IV.

$$\frac{V}{N_v} dP_v = RT d(\ln P_v) = (s_v - s_{sv}) dT + \frac{1}{n_s} d\pi \quad [2.12]$$

Le saut d'entropie entre les phases est lié à la *chaleur molaire d'adsorption* $ML_\pi = T(s_v - s_{sv})$ (joule/mole) à *pression bidimensionnelle constante*. Selon [2.12], elle s'exprime donc par :

$$ML_\pi = T(s_v - s_{sv}) = RT^2 \left(\frac{\partial(\ln P_v)}{\partial T} \right)_\pi \quad [2.13]$$

Cette relation est à rapprocher de la forme [2A.11] de la relation de Clapeyron, en notant qu'ici s'ajoute la restriction à *pression bidimensionnelle constante*. Pour exploiter en pratique cette relation, il faut disposer des isothermes d'adsorption à deux températures modérément différentes. On peut, pour chacune de ces températures, déterminer par la méthode exposée au paragraphe précédent les variations de π en fonction de φ , puis en fonction de $P_v = \varphi P_{vs}(T)$. La dérivée partielle qui figure dans [2.13] s'en déduit. La détermination pratique de la chaleur d'adsorption sera exposée au chapitre 4 (§ A.5).

On peut définir de façon analogue une *chaleur d'adsorption isostère*, c'est à dire à volume condensé constant, ou plus précisément à densité moléculaire surfacique constante :

$$ML_{n_s} = RT^2 \left(\frac{\partial(\ln P_v)}{\partial T} \right)_{n_s}$$

Elle est plus directement accessible à partir de deux isothermes d'adsorption voisines mises sous la forme $n_s(P_v, T)$ moyennant la connaissance de la surface adsorbante, sans avoir à passer par la détermination de la pression bidimensionnelle.

Pour comparer ces deux chaleurs d'adsorption, il suffit d'explicitier dans [2.12] la différentielle de π considéré comme fonction de T et n_s :

$$\begin{aligned} RT d(\ln P_v) &= (s_v - s_{sv}) dT + \frac{1}{n_s} \left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{n_s} dT + \left(\frac{\partial \pi}{\partial n_s} \right)_T dn_s \right] \\ &= \left[\frac{ML_\pi}{T} + \frac{1}{n_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{n_s} \right] dT + \frac{1}{n_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial n_s} \right)_T dn_s \end{aligned}$$

D'où la relation cherchée entre les deux chaleurs d'adsorption :

$$ML_{n_s} = ML_\pi + \frac{T}{n_s} \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{n_s} \quad [2.14]$$

Cette équation, qui est comparable à la relation de Mayer [2A.8], lie la différence des chaleurs spécifiques aux variables d'état π , n_s et T du film adsorbé liées par l'équation d'état.

2 LES SOLUTIONS EN POREUX : POTENTIEL CAPILLAIRE ET POTENTIEL OSMOTIQUE

2.1 L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

2.1.1 L'effet des matières dissoutes sur la tension capillaire

L'équilibre mécanique et thermodynamique d'un fluide présent dans l'espace poreux sous la forme du liquide et de sa vapeur a été étudié au chapitre 1 dans le cas d'un corps chimiquement pur. Il faut réexaminer ce problème dans le cas où il s'agit d'un mélange de plusieurs espèces. Nous resterons toutefois dans les limites annoncées au chapitre 1 (§ 3.1) et traiterons du cas d'un solvant (l'eau dans de nombreuses situations dans l'environnement courant) pouvant contenir en quantité appréciable des espèces peu volatiles, qui restent pratiquement absentes de la phase gazeuse. Celle-ci sera composée comme au chapitre 1 de la vapeur du solvant, pure ou mélangée à un gaz inerte pratiquement insoluble (l'atmosphère ambiante). Parmi les espèces solubles qui sont susceptibles de modifier appréciablement les conditions thermodynamiques de l'équilibre, ce sont les sels minéraux tels le chlorure de sodium qui sont le plus fréquemment rencontrés dans la nature.

Par rapport au cas traité au chapitre 1, nous voyons apparaître une (ou plusieurs) variable d'état supplémentaire, qui caractérise la concentration des espèces dissoutes en phase liquide. D'un point de vue thermodynamique, on pourra adopter les fractions molaires x_i , tandis que dans les chapitres ultérieurs, dans le cadre de l'étude des transferts, on préférera la concentration massique.

Du point de vue purement mécanique de la capillarité, rien n'est fondamentalement changé dans la démarche aboutissant à la loi de Laplace (Chap. 1, § 2.3) si ce n'est que la tension interfaciale capillaire est maintenant *a priori* fonction de la concentration des espèces dissoutes.

La thermodynamique des interfaces capillaires ne nous apprend rien en pratique sur l'influence des fractions molaires sur la tension interfaciale. La relation de Gibbs-Duhem [2.8] appliquée à température constante, et l'expression [2A.33] des potentiels chimiques pourraient servir de point de départ. Mais, sauf à faire appel à la dynamique moléculaire, il est impossible d'accéder aux concentrations moléculaires surfaciques N_i/A dans le film interfacial, que ce soit au moyen d'un modèle ou par voie expérimentale.

2.1.2 Extension de la loi de Kelvin

En revanche, s'agissant de l'équilibre thermodynamique entre la solution et la vapeur du solvant, la démarche aboutissant à la loi de Kelvin (Chap. 1, § 3.2) peut être reprise en partant cette fois de la relation [2A.34] qui donne l'expression générale du potentiel chimique du solvant, que la solution soit idéale ou non. Lorsque la solution est soumise à la capillarité, cette relation devient :

$$\mu_{\text{solv}}(P_c, T, x_i) = \mu_{\text{solv}}(P_c, T) + RT \ln a_{\text{solv}} \quad [2.15]$$

Cette relation montre que *le potentiel chimique du solvant est la somme du potentiel capillaire du solvant lorsqu'il est pur sous la pression capillaire P_c et d'un potentiel dépendant de la concentration en espèces dissoutes, appelé **potentiel osmotique**.*

Si on revient aux notations employées au Chapitre 1 (§ 3.2), où les potentiels thermodynamiques sont massiques (Joule/kg) et non molaires (Joule/mole), le potentiel capillaire est lié à la pression capillaire par :

$$\Phi_{cap} = \frac{-P_c}{\rho_l} = \frac{\Psi}{\rho_l} \quad [2.16]$$

où ρ_l est la masse volumique du solvant pur.

Le potentiel osmotique massique est :

$$\Phi_{os} = \frac{RT}{M} \ln a_{solv} \quad [2.17]$$

M étant la masse molaire du solvant pur. On peut définir par analogie avec la pression capillaire une **pression osmotique** positive, l'activité étant inférieure à 1 :

$$P_{os} = -\rho_l \Phi_{os} = -\frac{\rho_l RT}{M} \ln a_{solv} \quad [2.18]$$

La relation [2.15] devient, en termes de potentiel massique :

$$\Phi_{solv} = \Phi_{cap} + \Phi_{os} = \frac{\Psi}{\rho_l} + \frac{RT}{M} \ln a_{solv} \quad [2.19]$$

Exprimons maintenant l'égalité des potentiels du solvant en phase liquide et vapeur :

$$\rho_l \Phi_{solv} = \Psi + \frac{\rho_l RT}{M} \ln a_{solv} = -\frac{\sigma}{R_c} + \frac{\rho_l RT}{M} \ln a_{solv} = \frac{\rho_l RT}{M} \ln \varphi \quad [2.20]$$

C'est la généralisation de la loi de Kelvin [1.5]. L'abaissement de la pression de vapeur du solvant apparaît ainsi comme la somme de l'effet capillaire lié à la courbure interfaciale, et de l'effet des substances dissoutes. Dans le cas où la courbure interfaciale est nulle (espace poreux saturé de solution), l'activité chimique du solvant s'identifie évidemment au taux de saturation de la vapeur (relation [2A.35]). Dans le domaine des faibles fractions molaires, la solution est idéale, et l'activité du solvant s'identifie à sa fraction molaire qui est proche de l'unité.

2.2 LES BARRIÈRES OSMOTIQUES

Une solution ne peut être en équilibre dans l'espace poreux que si la concentration de tous les solutés est uniforme. Quel que soit le procédé par lequel le solvant et les solutés sont introduits, cela exige que les molécules ou ions des solutés puissent être transportés avec le solvant dans l'espace poreux (advection) ou qu'ils puissent y diffuser librement jusqu'à uniformisation des concentrations.

Or la libre circulation de certaines espèces dissoutes peut être empêchée dans certains milieux poreux. C'est l'effet de *barrière osmotique*. Cela peut résulter tout simplement du rapport de taille entre les molécules en solution et les pores du milieu. Les effets de barrière osmotique peuvent être obtenus en mettant en solution des macromolécules, dont la taille est supérieure à la taille des pores qui contrôlent le transport dans l'espace poreux. Mais le phénomène de barrière osmotique peut aussi être observé vis à vis du chlorure de sodium, alors que les ions Na^+ et Cl^- sont certainement de taille très inférieure à celle des pores qui constituent les chemins de circulation. Divers phénomènes physico-chimiques peuvent être à l'origine de ces effets, notamment la *solvatation* des ions. En raison de la forte affinité des molécules d'eau pour certaines espèces ioniques, les ions sont entourés de molécules d'eau liées qui peuvent augmenter considérablement leur encombrement, jusqu'au point d'entraver totalement ou partiellement leur circulation dans l'espace poreux. Les interactions entre les ions et les parois de l'espace poreux peuvent également aboutir à des effets de barrière osmotique totale ou partielle. Ces phénomènes agissent généralement de façon différenciée sur les anions et les cations. Mais alors entrent en jeu les interactions électrostatiques de sorte que la circulation des uns et des autres est empêchée.

En présence d'une barrière osmotique, la pression osmotique définie au paragraphe précédent comme un potentiel peut se traduire par une véritable pression au sens mécanique. Considérons des vases communicants séparés par un poreux qui constitue une barrière osmotique vis à vis d'une solution qu'on introduit d'un côté. Le solvant va filtrer vers le second compartiment, mais non les espèces dissoutes, et simultanément, la solution va se concentrer. Lorsque l'équilibre sera réalisé, le potentiel thermodynamique du solvant devra être le même des deux côtés de la barrière. D'un côté, nous avons le solvant pur dont le potentiel thermodynamique est donné par sa pression, de l'autre la solution dont le potentiel thermodynamique est la somme d'un terme de pression et du potentiel osmotique :

$$\frac{P_{\text{solvant pur}}}{\rho_l} = \frac{P_{\text{solution}}}{\rho_l} + \frac{RT}{M} \ln a_{\text{solv}} \quad \text{ou} \quad P_{\text{solution}} = P_{\text{solvant pur}} + P_{\text{os}}$$

Une surpression égale à la pression osmotique règne du côté de la solution.

3 LE GEL DU LIQUIDE INTERSTITIEL

3.1 L'ÉQUILIBRE MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE

Lorsque la température d'un poreux occupé par un liquide chimiquement pur et éventuellement un gaz inerte est abaissée au dessous de la température du point triple, le liquide est susceptible de geler partiellement. La nouvelle phase solide sera appelée glace par commodité, même si le liquide n'est pas de l'eau, pour la distinguer du solide qui constitue la matrice poreuse.

La glace crée dans le milieu trois nouveaux types d'interfaces. Les interfaces entre la glace et le gaz d'une part, le liquide d'autre part, se comportent comme des interfaces capillaires. Elles sont le siège d'une tension interfaciale et leur courbure détermine le saut de pression entre les phases adjacentes selon la loi de Laplace. Les interfaces entre la glace et la matrice solide quant à elles ne sont pas soumises à la loi de Laplace. Elles constituent un film qui se situe dans la continuité du film interfacial entre le liquide et la matrice poreuse, comme le film de mouillage à l'interface gaz-solide. On dit que ce film ne gèle pas, c'est à dire qu'il ne se structure pas en réseau cristallin, sauf à très basse température.

Les indices g et l désignent les phases gazeuse et liquide comme précédemment, et s désignera (dans ce paragraphe seulement) la glace, la matrice solide n'étant pas prise en considération dans ce qui suit. Les équilibres mécaniques interfaciaux se traduisent par la loi de Laplace à l'interface liquide-gaz, que nous formulons sans changement de notation, et à l'interface liquide-glace :

$$P_c = -\Psi = P_g - P_l = \frac{\sigma}{R_c} \quad \text{rappel [1.3]}$$

$$-\Psi_{ls} = P_s - P_l = \frac{\sigma_{ls}}{R_{ls}} \quad [2.21]$$

Ψ_{ls} , analogue au potentiel capillaire Ψ , est appelé *dépression cryogénique*.

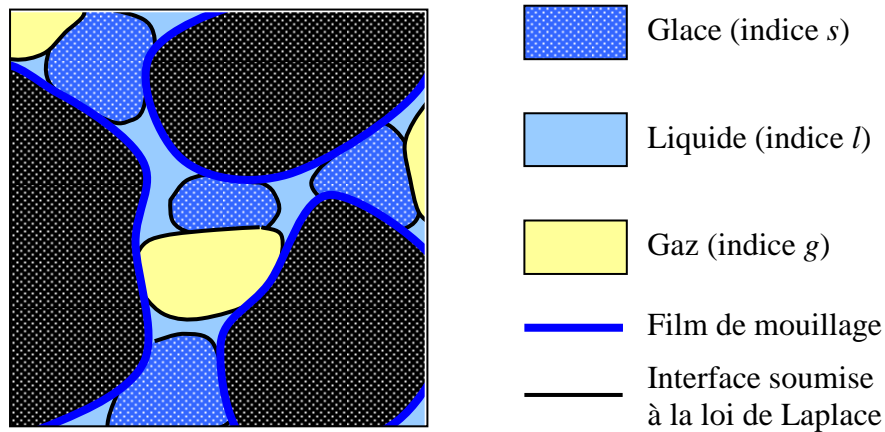


Fig. 2.5 Gel du liquide interstitiel

Du point de vue thermodynamique, l'équilibre se traduit par l'égalité des potentiels chimiques respectifs du fluide dans les trois phases. La loi de Kelvin reste applicable pour le liquide et sa vapeur, mais il faut examiner en particulier la condition d'équilibre entre liquide et glace, qui sont deux phases condensées. On peut pour cela reprendre la démarche qui aboutit à la relation de Clapeyron (§ A.3.2) en exprimant l'égalité des enthalpies libres massiques sous forme différentielle, sans oublier que les pressions dans les deux phases sont ici inégales :

$$v_l dP_l - s_l dT = v_s dP_s - s_s dT$$

$$v_l dP_l - v_s dP_s = (s_l - s_s) dT = L_{sl} \frac{dT}{T}$$

où $L_{sl} = T(s_l - s_s)$ est la chaleur de liquéfaction de la glace.

À cette étape, on introduit en général deux nouvelles hypothèses très importantes. En premier lieu, l'interface *glace-atmosphère ambiante* n'est pas courbée, et elle n'est le siège d'aucun saut de pression :

$$P_s = P_g$$

Cela peut se justifier en admettant que les nodules de glace prennent naissance aux interfaces capillaires en l'absence de toute contrainte de contact avec la matrice solide. En second lieu, on se limite au gel *sous pression gazeuse ambiante constante*. On a alors, compte tenu de [1.3] et [2.21] :

$$dP_s = dP_g = 0 \qquad \Psi_{ls} = \Psi \qquad dP_l = d\Psi_{ls} = d\Psi$$

Dans ces conditions, l'égalité des enthalpies libres prend la forme :

$$v_l dP_l = v_l d\Psi_{ls} = v_l d\Psi = L_{sl} \frac{dT}{T}$$

Cette relation s'intègre en admettant que la chaleur de solidification dépend peu de la température, et en choisissant la constante d'intégration de façon à rendre compte de l'équilibre hors milieu poreux, en l'absence de pression capillaire et de dépression cryogénique :

$$\Psi_{ls} = \Psi = \rho_l L_{sl} \ln \frac{T}{T_{pt}} = -\frac{\sigma}{R_c} = -\frac{\sigma_{ls}}{R_{ls}} \qquad [2.22]$$

où T_{pt} est la température de congélation du liquide (point triple) dans les conditions normales.

3.2 LE PROCESSUS DE GEL. THERMOPOROMÉTRIE

La relation [2.22] a de multiples conséquences.

- Elle montre qu'en milieu poreux, dans le cadre des hypothèses retenues, la coexistence entre la glace, le liquide capillaire et la vapeur a lieu à température variable et inférieure à celle du point triple. La cause en est fondamentalement la courbure de l'interface liquide-glace.
- Dans un échantillon de poreux non saturé de liquide au potentiel capillaire Ψ , le gel ne commence qu'à une température inférieure à celle du point triple, comme le montre la relation [2.22].
- La pression partielle de la vapeur est la pression de sublimation de la glace à la température T considérée (courbe bleue sur la figure 2.6) car l'interface glace-vapeur est supposée plane, selon nos hypothèses. Cela suppose que la pression de vapeur de l'atmosphère ambiante n'est pas contrôlée par ailleurs.
- Cette pression de vapeur, inférieure à la pression de vaporisation du liquide à l'état libre (courbe noire prolongée en tirets sur la figure 2.6), détermine le taux de saturation de la vapeur ϕ , et selon les lois de Kelvin et de Laplace [1.5] le potentiel capillaire Ψ et le rayon de courbure R_c de l'interface liquide-vapeur.

- À mesure que la température s'abaisse, le potentiel capillaire (négatif) diminue à partir de la valeur initiale qui régnait dans l'échantillon à la température d'apparition de la glace. C'est à dire que la dépression de la phase liquide s'accroît à mesure que la température diminue¹.

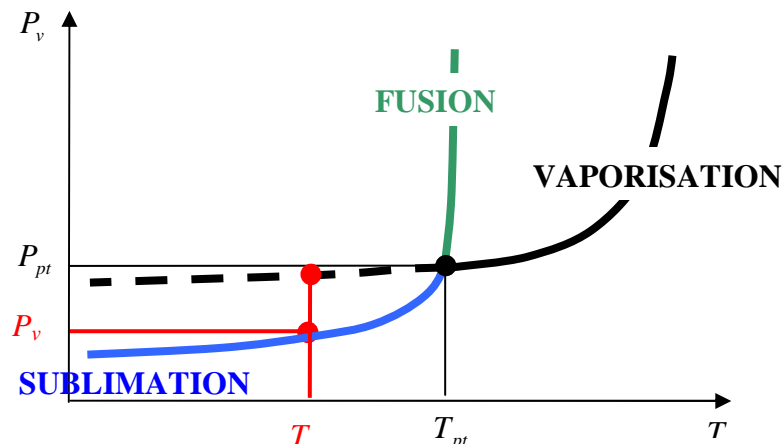


Fig. 2.6 Diagramme de phase d'un corps pur à l'état libre

- La dépression cryogénique $\Psi_{ls} = \Psi$ et le rayon de courbure de l'interface glace-liquide R_{ls} sont également déterminés par la température.

La température détermine en définitive les deux rayons de courbure qui sont les facteurs essentiels de la saturation volumique de l'espace poreux en liquide et en glace. Cela permet de préciser le processus de la formation des nodules de glace lorsque la température est abaissée au dessous de celle du point triple. Deux mécanismes sont en jeu : la croissance des nodules existants, et la nucléation au sein du liquide.

Apparition et progression de la glace

Lorsque la température atteint la valeur, plus ou moins inférieure à celle du point triple, qui permet l'apparition de la glace au potentiel capillaire considéré, les premiers nodules se forment aux interfaces liquide-gaz. Leur rayon de courbure du côté liquide, déterminé par la relation [2.22] en fonction de la température, décroît à mesure que celle-ci diminue. Dès que ce rayon de courbure est suffisamment petit, le nodule de glace occupe tout le volume du pore dans lequel il a pris naissance. Au cours de la baisse ultérieure de la température, les ménisques de glace voient leur rayon de courbure diminuer, et la glace progresse ainsi dans des pores de taille décroissante. Lorsque ce processus se produit dans un échantillon initialement saturé de liquide, la glace prend naissance dès la température du point triple à la surface de l'échantillon et progresse par continuité vers le cœur à mesure que le rayon de courbure interfacial diminue. Le processus est exactement le même que celui de l'injection de

¹ On reviendra dans la seconde partie du manuel (Chap. 8) sur les importantes conséquences de ce phénomène sur la propagation du gel dans un massif poreux à partir d'une frontière refroidie au dessous du point triple et les migrations de liquide dont il s'accompagne. La dépression de la phase liquide a pour effet d'attirer le liquide des parties non gelées vers les parties gelées et de saturer celles-ci.

mercure sous pression capillaire croissante utilisée en porométrie (chap. 3, § 3.3). Lorsque l'échantillon est initialement insaturé de liquide, le processus est plus diffus, car les interfaces liquide-gaz où la glace prend naissance sont distribuées dans tout le volume de l'échantillon.

Nucléation

La nucléation est la naissance de la glace au sein du liquide, et non particulièrement aux interfaces. Le processus est en tout point comparable à la nucléation de vaporisation décrit au paragraphe A.1.3. À température donnée, la nucléation ne peut avoir lieu que dans les pores qui ont une taille suffisante pour contenir le nodule de glace dont la courbure interfaciale est déterminée par la température. La nucléation affecte donc des pores de taille décroissante à mesure que la température diminue. Contrairement à la progression des ménisques de glace, c'est un phénomène brutal de rupture de l'état liquide métastable, qui nécessite une perturbation apportée par exemple par la présence d'impuretés, et présente donc un caractère aléatoire.

Les deux mécanismes, la nucléation et la progression des ménisques concourent à l'occupation progressive de l'espace poreux par la glace. La nucléation, avec son caractère aléatoire, est prépondérante au début du processus, et plus la température s'abaisse, plus la progression régulière de la glace tend à devenir dominante.

Thermoporométrie

Globalement, quand la température s'abaisse, l'espace poreux est progressivement occupé par la glace, dans l'ordre des tailles de pores décroissantes. C'est ce qui justifie l'idée de la *thermoporométrie*, qui consiste à explorer l'espace poreux en abaissant lentement la température d'un échantillon initialement saturé de liquide. La progression du volume de glace formé est repérée par calorimétrie différentielle par le biais de la chaleur dégagée par la congélation progressive. Si la nucléation se produisait systématiquement dans tous les pores qui ont la taille requise, on obtiendrait une représentation fidèle de la distribution des tailles de pores. Si au contraire, seule la progression des ménisques de glace de rayon de courbure décroissant à partir de la surface extérieure de l'échantillon était en jeu, le procédé serait rigoureusement identique à la porométrie par injection de mercure. Malheureusement, la nucléation se produit toujours de façon plus ou moins aléatoire, rendant les résultats calorimétriques difficiles à interpréter.

Effets mécaniques du gel

Signalons enfin que ces processus complexes s'accompagnent de phénomènes mécaniques qui sont à l'origine des dégradations occasionnées aux matériaux poreux par le gel et le dégel. Contrairement à la première idée qui viendrait à l'esprit, la dilatation qui accompagne la congélation de certains liquides, de l'eau en tout cas, n'est pas directement la cause des contraintes de gel. En effet, cette dilatation n'est aucunement entravée tant que le liquide chassé peut circuler librement dans l'espace poreux. En revanche, à mesure que la glace progresse, les chemins de circulation du liquide sont progressivement obstrués, et des surpressions peuvent apparaître localement dans l'espace poreux, principalement sous l'effet des sauts de pression interfaciaux. Faute d'être amorties par l'évacuation du liquide piégé, elles engendrent des contraintes dans la matrice poreuse et sont probablement la cause des dégradations liées au gel. Ces phénomènes restent cependant encore mal élucidés et objets de discussions.

ANNEXE. REPÈRES DE THERMODYNAMIQUE

Pour traiter des fluides à l'équilibre dans l'espace poreux, il nous a fallu à plusieurs reprises dans ce qui précède faire appel à plusieurs aspects de la *thermodynamique* incluant particulièrement la physique des *interactions moléculaires* et la *mécanique statistique*. Tous ces fondements physiques interviendront également dans les chapitres suivants lorsqu'il s'agira d'établir les lois fondamentales des transferts en poreux. On propose dans ce paragraphe une présentation résumée des notions employées¹, incluant les principaux éléments de la thermodynamique classique et des remarques concernant les problèmes particuliers parfois délicats soulevés par l'utilisation de ces outils théoriques pour l'étude des fluides en milieu poreux.

En premier lieu, la notion de pression qui ne semble pas poser de problème majeur lorsqu'elle est utilisée en mécanique et en thermodynamique, recèle des aspects liés à la physique statistique et aux interactions moléculaires sans lesquels certains comportements sont inexplicables.

A.1 LA PRESSION DANS LES FLUIDES

A.1.1 Forces intermoléculaires

Le comportement de la matière ne peut se comprendre in fine sans dépasser l'apparence du milieu continu et prendre en compte les molécules. Toute masse matérielle est un ensemble de molécules en mouvement. Dans les états fluides, ces mouvements sont totalement désordonnés, les molécules n'ont pas une place définie dans l'espace, deux molécules voisines à un instant donné seront très distantes peu après. Dans l'état solide, ou plus précisément l'état cristallin, le mouvement se limite au contraire à une vibration autour d'une position d'équilibre de chaque molécule ou atome dans le système. Quelle que soit la nature du mouvement des molécules, il lui est associé une énergie cinétique. Lorsqu'on adopte le point de vue de la thermodynamique qui consiste à considérer comme un système un très grand nombre de molécules, l'énergie cinétique est l'une des deux composantes de l'*énergie interne* du système.

Par ailleurs, les molécules échangent entre elles des forces d'interaction fonction de leurs distances mutuelles (Fig. 2A.1-a). Deux molécules s'attirent lorsqu'elles sont suffisamment proches l'une de l'autre, avec une intensité décroissante en fonction de la distance et qui s'annule à distance infinie. Lorsqu'elles sont très proches elles se repoussent violemment, ce qui traduit que les nuages électroniques ne peuvent s'interpénétrer. Les forces d'attraction

¹ La présentation des notions de thermodynamique classique s'inspire principalement de l'ouvrage de Ilya Prigogine et Dilip Kondepudi *Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives* (Masson ed., 1999)

Pour les aspects de physique moléculaire, on a principalement emprunté à la revue déjà citée : Daniel Maugis, *Mécanique et thermodynamique de la phase superficielle*, Cahiers du Groupe français de Rhéologie (tome V, N°5, 1980)

intermoléculaires sont appelées *forces de Van der Waals* car elles permettent d'expliquer la correction de pression en $1/V^2$ proposée en 1873 par Van der Waals pour formuler l'équation d'état des gaz denses :

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - V_0) = NRT$$

Le volume V_0 quant à lui est le volume en dessous duquel on ne peut descendre en raison de l'imperméabilité des molécules.

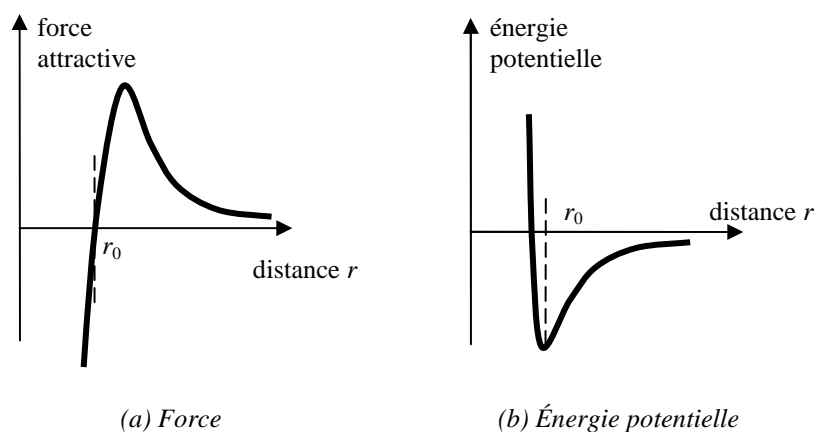


Fig. 2A.1 Force d'interaction intermoléculaire et énergie potentielle

L'équation d'état peut également se mettre sous la forme suivante, en introduisant la concentration molaire (mole/m³) $n = N/V$:

$$\left(P + Bn^2\right)\left(1 - \frac{n}{n_0}\right) = nRT \quad [2A.1]$$

L'origine physique des forces de Van der Waals a été explicitée en 1930 par London en faisant appel à la mécanique quantique. Si nous considérons deux molécules prises isolément, leur interaction peut être décrite en fonction de la distance qui les sépare r par la force s'exerçant entre elles, comptée positivement si elle est attractive, ou par l'énergie potentielle associée (Fig. 2A.1).

La décroissance de l'attraction est décrite aux distances modérées par une loi en r^{-6} pour le potentiel et donc en r^{-7} pour la force. À grande distance, ces exposants deviennent respectivement -7 et -8.

La distance r_0 est la distance d'équilibre qui annule la force et minimise l'énergie potentielle. C'est une référence pour les distances intermoléculaires. Elle est de l'ordre de grandeur du diamètre des molécules. Dans les phases *condensées*, liquide et solide, les distances intermoléculaires sont de l'ordre de r_0 , c'est à dire que les molécules sont presque jointives. Dans l'état gazeux, les distances sont en moyenne beaucoup plus grandes que r_0 et que la distance pour laquelle l'attraction est maximum. Ce n'est qu'au moment des chocs très brefs entre molécules qu'entrent en jeu les forces attractives et répulsives. Le cas limite de l'état gazeux et celui du *gaz parfait*. C'est un gaz très peu dense où les distances intermoléculaires

sont en moyenne suffisamment grandes pour que l'effet des interactions soit nul et où les chocs peuvent être considérés comme instantanés.

Sur l'échelle des distances intermoléculaires, les domaines respectifs des états condensés et de l'état gazeux sont séparés par le maximum des forces attractives, qui joue le rôle d'une barrière à franchir entre les deux types d'états. Celle-ci est à l'origine de nombreux phénomènes physiques observables, notamment la tension interfaciale (§ 1.2) ou le retard à la vaporisation (§ A.1.3).

Lorsqu'on passe au point de vue du milieu continu, l'effet des forces de Van der Waals se manifeste sur la *pression* et sur l'*énergie interne*. Le potentiel d'interaction constitue la deuxième composante de l'énergie interne du système thermodynamique formé par un grand nombre de molécules. Cependant, les résultats établis par London pour l'interaction des molécules deux à deux ne peuvent être exploités directement car les forces et les énergies potentielles d'interaction ne sont pas additives. C'est Lifshitz qui a formulé en 1955 la théorie quantique la plus aboutie des forces de Van der Waals.

Parmi les résultats obtenus par les théories quantiques des interactions moléculaires, il est établi que l'attraction entre deux molécules de même nature chimique est toujours plus forte qu'entre deux molécules différentes. C'est ce qui explique que dans le cas où la différence des affinités est très grande, deux liquides peuvent être immiscibles. Les molécules trouvent une configuration stable en se groupant par espèce, avec une zone de transition appelée couche superficielle, dont l'épaisseur est de l'ordre de la taille des molécules.

A.1.2 La pression dans les gaz parfaits, dans les gaz réels, dans les liquides

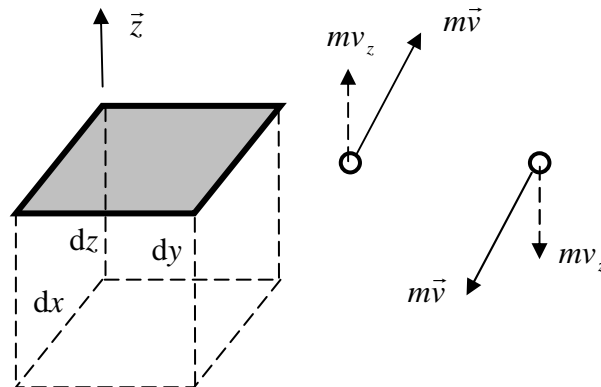


Fig. 2A.2 Flux de quantité de mouvement à travers une facette $dx dy$

Du point de vue de la mécanique des milieux continus, les lois de l'équilibre ou de la dynamique s'établissent en découpant dans le milieu un volume élémentaire $dx dy dz$ (Fig. 2A.2) et en faisant le bilan des forces qui s'exercent sur lui. Parmi ces forces, il y a les contraintes exercées sur les facettes du volume élémentaire par la matière située à l'extérieur, dont la pression est la partie isotrope. La distinction entre matière située du côté intérieur et du côté extérieur de chaque facette est peu compatible avec la conception moléculaire des fluides, car les facettes sont constamment traversées dans les deux sens par des molécules en mouvement désordonné. On préférera alors traiter la loi de la dynamique ou de l'équilibre statistique en termes de bilan des forces et de la quantité de mouvement.

Bilan de quantité de mouvement

- Une molécule de masse m traversant la facette $dx dy$ de normale extérieure \vec{z} avec une vitesse dont la composante v_z est positive fait sortir du volume de référence une quantité de mouvement dans la direction z positive, mv_z .
- Soit n (molécules/m³) la concentration volumique statistique des molécules¹, dont la moitié ont une vitesse v_z positive. Soit $\frac{1}{2}dn$ la fraction des molécules qui ont une vitesse comprise dans un intervalle différentiel au voisinage de v_z .
- La contribution de ces molécules à la densité de flux moléculaire (molécules/m²/s) est $\frac{1}{2}v_z dn$. Leur contribution à la densité de flux de quantité de mouvement est $\frac{1}{2}mv_z^2 dn$. La densité de flux de quantité de mouvement associée à toutes les molécules sortantes est donc $\frac{1}{2}nm\overline{v_z^2}$, le signe $\overline{\quad}$ indiquant la moyenne sur l'ensemble des molécules sortant par la facette avec des vitesses v_z positives.
- Si maintenant nous inversons le sens de la vitesse et considérons par conséquent les molécules entrantes, chacune d'elle fait entrer dans le volume une quantité de mouvement négative. Au total, les deux flux de quantité de mouvement de direction z s'additionnent et donnent un bilan sortant positif. Dans le bilan dynamique de l'élément de volume, ce flux de quantité de mouvement sortant équivaut à une force normale exercée sur la facette $dx dy$ dirigée dans le sens $-\vec{z}$, soit par unité de surface une pression ($N m^{-2}$) $\overline{nmv_z^2}$.

Pression, énergie cinétique moléculaire et température

Cette pression s'interprète aussi comme les 2/3 de la concentration volumique d'énergie cinétique de translation des molécules ($J m^{-3}$). Dans les gaz parfaits, où les forces intermoléculaires sont statistiquement négligeables, la pression qui résulte des flux moléculaires est seule en jeu. L'équation d'état des gaz parfaits exprime que la fraction de l'énergie cinétique qui intervient dans la pression P est RT (Joule / mole), quelle que soit la nature chimique du gaz. Elle peut s'écrire sous les deux formes suivantes :

$$P = nRT \qquad PV = NRT \qquad [2A.2]$$

où n est la concentration molaire (mole m⁻³). V et N sont respectivement le volume et le nombre de moles de gaz considéré.

Dans les gaz parfaits, l'énergie cinétique est la seule forme d'énergie interne, et elle est liée exclusivement à la température thermodynamique T . Dans la théorie statistique classique, l'énergie cinétique est également répartie entre les degrés de liberté de la molécule. Les

¹ Dans ce court passage, on se place à l'échelle moléculaire. Par la suite, n désignera la concentration molaire (mole/m³).

molécules monoatomiques ont uniquement trois degrés de liberté de translation, tandis que les molécules polyatomiques ont en outre 2 ou 3 degrés de liberté de rotation, ainsi que des degrés de liberté associés aux vibrations des atomes dans la molécule. L'énergie interne devrait donc être comme la pression proportionnelle à la température, avec un coefficient de proportionnalité ne dépendant que du nombre de degrés de liberté. Or cette proportionnalité n'est vérifiée expérimentalement que pour les gaz monoatomiques. Pour les gaz parfaits polyatomiques, le comportement de l'énergie interne avec la température ne s'explique qu'en faisant appel à la théorie statistique quantique.

Pression et énergie d'interaction

Dans les *gaz denses* (dits *gaz réels*) et la *matière condensée* liquide ou solide, la composante de la pression associée à l'énergie cinétique de translation existe toujours et s'exprime toujours par nRT . Mais elle n'est plus seule en jeu. Les forces intermoléculaires apportent une seconde contribution à la pression. Ces forces étant généralement attractives, elles sont dirigées vers l'extérieur des facettes (\vec{z} dans le cas de la Fig. 2A.2) et se retranchent donc de la pression d'agitation. On a alors :

$$P = nRT - P_{\text{int}} \quad [2A.3]$$

P_{int} est appelée « pression interne », ou « interparticulaire ». C'est elle qui est représentée par le terme A/V^2 ou Bn^2 dans l'équation d'état de Van der Waals [2A.1]. Dans la matière condensée, la concentration molaire n est considérablement plus grande que dans les gaz, et la pression d'agitation moléculaire nRT est énorme. La pression observable de l'extérieur P est donc une petite différence entre deux termes tous deux très grands. On peut aisément calculer que pour de l'eau liquide à la température ordinaire de masse volumique 1 g/cm^3 et de masse molaire 18 g , le terme nRT vaut 1350 bar . La pression de 1 bar observable dans les conditions standard est donc la différence entre deux termes très proches, tous deux de l'ordre du millier de bars.

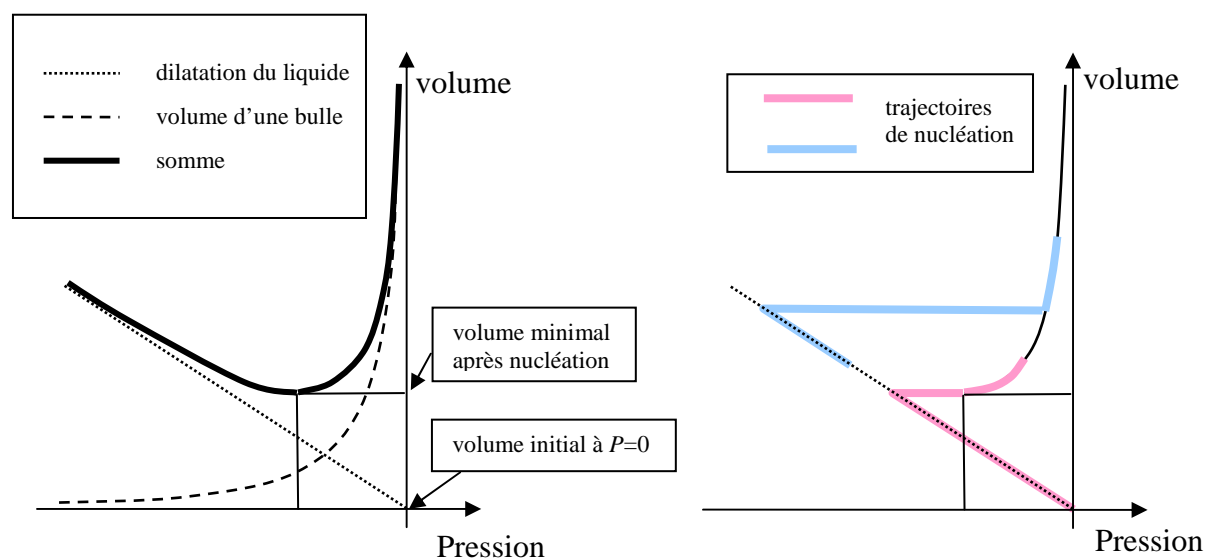
A.1.3 Le liquide sous traction et la nucléation

Cette conception de la pression montre qu'un liquide peut parfaitement être mis en traction, c'est à dire porté à une pression P négative par augmentation de la pression interne. Ceci s'accompagne, d'après la figure 2A.1-a, d'une très légère augmentation des distances intermoléculaires, c'est à dire d'une dilatation qui ne fait pas varier sensiblement la concentration molaire n ni la pression d'agitation moléculaire nRT .

Nucléation contrôlée par le volume

Pourtant, lorsqu'on réalise l'expérience avec un liquide enfermé dans un cylindre dont le volume est contrôlé par un piston, la traction ne peut pas en général être poussée très loin sans que le liquide commence à se vaporiser. Or l'apparition de la première bulle de vapeur au sein du liquide, appelée *nucléation*, pose un problème vis à vis de la loi de Laplace. La pression capillaire à la paroi de la bulle ne peut résulter que d'une dépression du liquide car, dans la bulle, la pression gazeuse est quasiment nulle. Selon la loi de Laplace [1.2] le diamètre de la bulle est inversement proportionnel à la pression capillaire. La figure 2A.3-a montre que le volume total après nucléation présente un minimum. La nucléation ne peut donc se produire tant que la traction n'a pas été poussée jusqu'au niveau de ce minimum, au demeurant facile à atteindre dans un cylindre de taille importante. Tant que ce stade n'a pas été atteint, le liquide

reste ainsi en traction métastable, état qui peut même persister au delà si aucune perturbation de pression ne provoque la nucléation (fig. 2A.3-b).



(a) Bilan des volumes

(b) Trajectoires de nucléation

Fig. 2A.3 Mise en traction et nucléation dans un liquide à volume contrôlé

Nucléation en poreux contrôlée par la pression

Si on imagine que l'expérience précédente est réalisée à pression décroissante contrôlée dans un cylindre rempli d'un milieu poreux, on peut dire qu'il s'agit d'un *drainage par nucléation*. Dans ces conditions, la persistance de la traction dans le liquide, dont nous avons indiqué la possibilité au chapitre 1 (§ 2.3), a alors une cause un peu différente. Le facteur limitant pour la nucléation n'est pas principalement le volume requis pour l'apparition de la première bulle, mais le diamètre de celle-ci. La nucléation pourra se produire uniquement dans les pores dont la taille est suffisante pour que la bulle, dont le diamètre est déterminé par le niveau de la pression capillaire, puisse s'y développer. On en arrive finalement à la situation générale décrite pour expliquer la forme des caractéristiques capillaires (Chap. 1, § 2.4.3) : à pression capillaire donnée, les pores de taille suffisante peuvent perdre leur liquide par nucléation tandis que dans les plus fins, le liquide reste confiné sous traction derrière des interfaces ayant la courbure imposée par la pression capillaire.

Cependant, la nucléation est un phénomène plus ou moins aléatoire qui coexiste avec la persistance de l'état liquide métastable dans des pores qui ont pourtant la taille requise pour la nucléation à la pression capillaire considérée. C'est une cause de piégeage du liquide qui contribue à l'hystérésis capillaire et lui confère un caractère partiellement aléatoire qui échappe évidemment à la modélisation.

On reviendra aux chapitres 3 (§ A.7) et 4 (§ 2.3.3) sur ces phénomènes à propos de la désorption.

A.2 LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE, LES FONCTIONS D'ÉTAT

A.2.1 Systèmes fermés

L'objet de la thermodynamique, ce sont les échanges d'énergie des systèmes thermodynamiques avec l'extérieur sous forme de chaleur et de travail.

Pour l'instant, nous traitons des systèmes fermés, c'est à dire qui n'échangent pas de matière avec l'extérieur et où ne se produit aucune réaction chimique. Les N moles qui constituent le système ne sont pas nécessairement de même nature chimique et elles peuvent exister sous plusieurs phases. Mais les proportions des constituants sont invariables et n'ont pas à figurer parmi les variables d'état pour traiter des échanges du système avec l'extérieur. Sont également exclus les champs extérieurs agissant sur le système, à commencer par la gravité.

Les variables d'état indépendantes d'un système fermé, *a priori* la température T et la pression P , sont au nombre de 2. Un système fermé possède 2 degrés de liberté. Pour décrire l'état d'un système il peut être nécessaire de faire appel à une ou plusieurs variables autres que P et T . Par exemple, dans le cas d'un système diphasique à un seul constituant, la répartition x des N moles entre les deux phases est une troisième variable d'état. Cette variable prend un des deux degrés de liberté, un seul reste disponible pour T et P (voir § A.3.1). T et P cessent donc d'être indépendantes et sont liées par la loi d'équilibre diphasique $P_{\text{eq}}(T)$.

Plus généralement, le nombre de degrés de liberté l est donné en fonction du nombre de constituants c et du nombre de phases ϕ par la règle de Gibbs :

$$l = 2 + c - \phi$$

Il est à partager entre T , P et les autres variables descriptives de l'état du système. Plusieurs fonctions thermodynamiques des variables descriptives peuvent être définies, à commencer par le volume V occupé par les N moles du système.

A.2.2 Énergie interne, entropie

Nous avons déjà rencontré au § A.1.1 l'énergie interne notée U (Joules). Pour un système fermé, elle est fonction de deux variables d'état indépendantes. L'énergie interne s'échange avec l'extérieur sous deux formes : le travail et la chaleur. L'équivalence énergétique de la chaleur et du travail constitue le **premier principe de la thermodynamique**. Dans les conditions *réversibles*, le travail s'exprime par :

$$dW = -PdV$$

expression qui découle simplement de la notion mécanique de pression. En se référant aux deux composantes de la pression indiquées au § A.1.2 (relation [2A.3]), on voit que le travail

échangé provient en général à la fois de l'énergie cinétique d'agitation moléculaire et de l'énergie potentielle d'interaction. L'échange de travail associe la variable *intensive* P à la variable *extensive*¹ V .

Quant à la chaleur, le *second principe de la thermodynamique* postule qu'il existe une fonction d'état extensive du système, l'*entropie* S , qui joue vis à vis de la température T un rôle analogue à celui que joue le volume vis à vis de la pression. La chaleur échangée *réversiblement* avec l'extérieur est :

$$dQ = TdS$$

La température et la chaleur sont toutes deux reliées à l'agitation désordonnée des molécules. La température est une variable d'état intensive. La chaleur présente un caractère extensif, mais n'est pas une fonction d'état. L'entropie S ($J K^{-1}$) est une fonction d'état extensive. C'est une notion abstraite difficile à appréhender. Elle s'interprète, notamment en mécanique statistique, comme une mesure du *désordre* dans un système. Un état d'équilibre correspond au maximum de désordre dans les conditions imposées au système. Un système où la température et la pression sont uniformes est dans un état plus désordonné que lorsque coexistent en son sein des sous-systèmes à pression et température différentes, ou lorsque les variables d'état présentent des gradients. Les évolutions spontanées et les échanges se font dans le sens du désordre.

Le second principe exprime que les évolutions internes et les échanges irréversibles avec l'extérieur s'accompagnent toujours d'une production d'entropie. La variation d'entropie est supérieure à celle qui se produirait dans une évolution réversible entre les mêmes états d'équilibre. L'entropie n'est donc une grandeur conservative que pour les évolutions réversibles, se produisant dans des conditions de quasi équilibre à l'intérieur du système et par rapport à l'extérieur. Pour calculer les variations d'entropie d'un système en fonction des variables d'état, il faut donc considérer des évolutions réversibles entre deux états. La production d'entropie peut être considérée comme une mesure de l'irréversibilité d'une évolution. C'est pourquoi la Thermodynamique des processus irréversibles utilise le bilan d'entropie, ou *dissipation*, pour identifier les lois des *transferts*, qui sont les processus d'évolution irréversibles vers l'équilibre.

En résumé, les échanges réversibles d'énergie d'un système fermé avec l'extérieur s'expriment par :

$$dU = -PdV + TdS \quad [2A.4]$$

¹ Les grandeurs *extensives* sont celles qui sont proportionnelles à la quantité de matière constituant le système définie par le nombre de moles N , toutes choses égales par ailleurs. Par exemple le volume et l'énergie interne sont des grandeurs extensives. Les grandeurs *intensives* (température, pression ...) sont indépendantes de la quantité de matière. Toute grandeur extensive se transforme en grandeur d'état intensive si on fixe la quantité de matière du système : volume molaire, énergie molaire ; volume massique (et son inverse masse volumique), énergie massique. Ces grandeurs spécifiques (massiques ou molaires) seront en règle générale notées par la même lettre que la grandeur extensive correspondante, en minuscule.

A.2.3 Autres fonctions thermodynamiques

À partir de là, on définit d'autres fonctions d'état, toutes de nature énergétique. Chacune est pertinente dans une situation donnée du système.

L'*enthalpie* :

$$H = U + PV \quad dH = VdP + TdS \quad [2A.5]$$

représente, selon sa forme différentielle, la chaleur qui peut être échangée réversiblement par le système sous pression constante

L'*énergie libre* de Helmholtz :

$$F = U - TS \quad dF = -PdV - SdT \quad [2A.6]$$

sa différentielle est le travail qui peut être échangé réversiblement à température constante.

L'*enthalpie libre* de Gibbs :

$$G = U + PV - TS \quad dG = VdP - SdT \quad [2A.7]$$

Chacune des expressions différentielles des fonctions d'état fait référence à un couple de variables indépendantes particulier. Dans [2A.4], U est considéré comme fonction du couple des variables extensives V et S . dH mélange les différentielles des variables intensives P et extensive S , de même que dF avec V et T . L'enthalpie libre G se réfère aux variables intensives P et T , ce qui lui confère un intérêt particulier.

À travers la définition de toutes ces fonctions d'état et l'expression de leurs différentielles, ce sont toujours les deux principes de la thermodynamique et particulièrement le second qui s'expriment sous différentes formes. En effet, toutes ces expressions découlent en définitive de l'existence de l'entropie.

A.2.4 Les relations de Maxwell. La relation de Mayer

La thermodynamique utilise fréquemment les dérivées partielles des fonctions que nous venons de définir. Comme les variables indépendantes peuvent en principe être choisies de différentes façons, toute dérivée partielle doit préciser quelles sont les variables laissées constantes. Qui plus est, une fonction d'état peut être prise comme variable indépendante, c'est souvent le cas pour le volume V par exemple. C'est une raison supplémentaire pour préciser les grandeurs maintenues constantes dans une dérivée partielle. Les nombreuses relations entre dérivées partielles des variables ou fonctions d'état qui découlent des deux principes de la thermodynamique sont appelées relations de Maxwell. Retenons particulièrement pour la suite l'une de ces relations :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Cette relation découle de [2A.7] où T et P sont les variables indépendantes. L'intérêt de ce type de relation est de donner accès à une information sur l'entropie, qui n'est pas directement mesurable, au moyen des grandeurs mesurables qui figurent au second membre.

Les relations de Maxwell peuvent s'écrire en particulier pour une mole ou pour l'unité de masse d'un corps, chimiquement pur ou non, considéré sous une seule phase. Il suffit d'employer les grandeurs spécifiques telles que v et s . L'état du système monophasique est décrit par les variables intensives T et P . Le volume spécifique en découle par l'équation d'état $v(P, T)$.

Les **chaleurs spécifiques** c_v et c_p à volume constant et à pression constante peuvent se définir par les relations suivantes, qui découlent de la définition même de l'entropie spécifique :

$$dQ_v = c_v dT = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT \qquad dQ_p = c_p dT = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT$$

La relation de Mayer entre ces deux chaleurs spécifiques s'obtient en écrivant de deux façons la différentielle de l'entropie spécifique :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

Dans cette relation, introduisons les chaleurs spécifiques, explicitons la différentielle de $P(v, T)$ et ordonnons :

$$\frac{c_p - c_v}{T} dT - \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT \right] = 0$$

Le cofacteur de dv est évidemment nul. En utilisant la relation de Maxwell ci-dessus et en exprimant que le facteur de dT est nul, on obtient la **relation de Mayer** générale, applicable à toute équation d'état :

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \qquad [2A.8]$$

Dans le cas des gaz parfaits, elle devient, pour les chaleurs *molaires* :

$$c_p - c_v = R \qquad [2A.9]$$

A.3 ÉQUILIBRE DIPHASIQUE D'UN CORPS PUR

A.3.1 L'égalité des enthalpies libres spécifiques

L'enthalpie libre est utile notamment lorsque l'état du système fait intervenir d'autres variables que la pression et la température. En particulier dans le cas d'une mole¹ d'un corps chimiquement pur sous deux phases 1 et 2, les variables d'état du système sont P , T et la fraction molaire x qui est sous la phase 1. Chacune des phases possède une enthalpie libre molaire g_i fonction de P et T . L'enthalpie libre du système diphasique constitué d'une mole est :

$$g(P, T, x) = xg_1(P, T) + (1-x)g_2(P, T)$$

Selon la règle de Gibbs, le système possède 1 degré de liberté. On peut donc faire varier x en maintenant P et T constants. La différentielle [2A.7] écrite pour une mole :

$$dg = v dP - s dT \quad \text{rappel [2A.7]}$$

indique que g doit rester constante. Il en résulte que **les enthalpies libres spécifiques** g_1 et g_2 de chacune des deux phases, fonctions de P et T , **sont égales**. Cette égalité se traduit par la relation d'équilibre diphasique entre P et T , $P_{\text{eq}}(T)$.

A.3.2 La chaleur de changement de phase. Relation de Clapeyron.

La **relation de Clapeyron** explicite la loi d'équilibre $P_{\text{eq}}(T)$ qui découle de l'égalité des enthalpies libres spécifiques g_1 et g_2 . Pour l'établir, on utilise plus volontiers la forme différentielle [2A.7] pour chacune de ces fonctions :

$$dg_1 = v_1 dP_{\text{eq}} - s_1 dT \quad dg_2 = v_2 dP_{\text{eq}} - s_2 dT$$

$$v_1 dP_{\text{eq}} - s_1 dT = v_2 dP_{\text{eq}} - s_2 dT \quad \frac{dP_{\text{eq}}}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

où v_i et s_i sont respectivement le volume spécifique et l'entropie spécifique de chacune des phases. Or la variation d'entropie spécifique due au changement de phase est liée à la chaleur latente de changement de phase L_{12} par :

$$L_{12} = T(s_2 - s_1)$$

¹ On peut raisonner sur une mole ou sur l'unité de masse. Le qualificatif *spécifique* signifie massique ou molaire. En thermodynamique, les quantités molaires sont en général préférées. Dans la formulation des lois de transfert au contraire, on utilise plus volontiers les quantités massiques.

ce qui découle immédiatement de l'intégration de $dQ = TdS$ pour le changement de phase complet d'une mole ou de l'unité de masse à température et pression constantes. C'est ainsi qu'on obtient la relation de Clapeyron qui donne la pente de la courbe d'équilibre $P_{eq}(T)$:

$$\frac{dP_{eq}}{dT} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)} \quad [2A.10]$$

Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur qui nous intéressera particulièrement par la suite, le volume spécifique du liquide est négligeable. La relation devient :

$$\frac{dP_{vs}}{dT} = \frac{L_v \rho_{vs}}{T}$$

P_{vs} et ρ_{vs} étant liées par la loi des gaz parfaits :

$$\frac{dP_{vs}}{dT} = \frac{L_v M P_{vs}}{RT^2} \quad \frac{d(\ln P_{vs})}{dT} = \frac{L_v M}{RT^2} \quad [2A.11]$$

En négligeant les variations de la chaleur latente avec la température, cette relation s'intègre :

$$P_{vs} \propto \exp\left(-\frac{ML_v}{RT}\right) \quad [2A.12]$$

A.4 THERMODYNAMIQUE DES MÉLANGES

A.4.1 Les potentiels chimiques

Lorsqu'un système est un mélange de plusieurs corps de nature chimique différente, il peut néanmoins être un système fermé dans la mesure où le nombre de moles N_i , ($i = 1, \dots, c$) de chacun des constituants est constant. Dans ces conditions, les variables N_i sont de fait des constantes intervenant certes dans l'expression des fonctions d'état en fonction de P et T , mais pas en tant que variables indépendantes. Ce cas est cependant tout à fait restrictif, en particulier dans la perspective de l'étude des transferts de nature diffusive, où se retrouvent les concepts fondamentaux de la thermodynamique dans le cadre du non équilibre.

Il est donc utile de libérer les variables N_i et de les considérer comme indépendantes au même titre que P et T . Alors, on a affaire à un **système ouvert**, qui échange avec l'extérieur non seulement de l'énergie, mais de la *matière*. Il faut donc réviser la relation fondamentale concernant les échanges [2A.4], pour tenir compte des échanges d'énergie associés aux échanges de matière. Aux échanges de chaleur et au travail d'expansion volumique, il faut ajouter le « **travail chimique** » d'entrée des molécules dans le système. La formulation de l'énergie interne pour un système ouvert est :

$$dU = -PdV + TdS + \sum_i \mu_i dN_i \quad [2A.13]$$

Les **potentiels chimiques** (Joule/mole) $\mu_i(P, T, N_j)$ sont des fonctions d'état intensives associées aux variables extensives N_i . Pour bien comprendre la nature de ces potentiels, il

faut noter qu'ils sont fonction non des nombres de moles N_i mais de leurs valeurs relatives. De façon générale, on peut remplacer les c variables extensives N_i par une variable extensive :

$$N = \sum_i N_i$$

et c variables intensives x_i liées par une relation :

$$N_i = Nx_i \quad \sum_i x_i = 1$$

Les grandeurs intensives s'expriment alors plus logiquement en fonction de P , T et des x_i , soit $2+c-1$ variables intensives indépendantes. Les grandeurs extensives sont fonction de $2+c$ variables indépendantes.

En s'appuyant sur le caractère extensif des variables V , S , et N_i , toutes proportionnelles à N toutes choses égales par ailleurs, on peut établir à partir de [2A.13] la relation :

$$U = -PV + TS + \sum_i \mu_i N_i \quad [2A.14]$$

Le passage de [2A.13] à [2A.14] est une intégration où les grandeurs intensives P , T , x_i , et donc μ_i sont constantes¹. Les différentielles résultent uniquement d'une variation de N . En effet si on différentie totalement [2A.14], on obtient une expression de dU qui n'est compatible avec [2A.13] qu'à la condition suivante, qui est la relation de **Gibbs-Duhem**. :

$$-VdP + SdT + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad [2A.15]$$

Elle exprime une contrainte entre les fonctions d'état V , S et μ_i .

A.4.2 L'enthalpie libre et ses applications

L'enthalpie libre G d'un système ouvert se définit à partir de l'énergie interne par la relation [2A.7] comme pour les systèmes fermés. Mais compte tenu de la nouvelle expression [2A.14] de U , on obtient :

¹ On peut s'étonner qu'une opération comparable n'ait pas été faite pour les systèmes fermés à partir de [1.8]. C'est qu'une intégration à P et T constantes n'a aucun sens pour les systèmes fermés puisqu'ils n'ont que deux variables indépendantes. La relation [2A.14] et la relation de Gibbs-Duhem [2A.15] s'appliquent cependant aux systèmes fermés où les N_i sont des constantes. Elles imposent des contraintes aux potentiels chimiques qui sont alors des fonctions d'état de P et T comme V et S .

$$G = U + PV - TS = \sum_i \mu_i N_i = N \sum_i \mu_i x_i \quad [2A.16]$$

Cette relation montre que l'enthalpie libre spécifique est directement liée aux potentiels chimiques. Dans le cas particulier d'un corps pur ($c=1$), l'enthalpie libre molaire g s'identifie à l'unique potentiel chimique μ . La relation [2A.16] s'applique au cas particulier des systèmes fermés et apporte des indications sur le rôle de la composition du système dont la relation [2A.7] ne rend pas compte.

Ceci permet en particulier de traiter de l'équilibre des systèmes multicomposants et multiphasiques d'une façon analogue à celle qui a été employée pour les corps purs au § A.3.1. On montre que la conclusion de ce paragraphe se généralise au cas des mélanges polyphasiques : à l'équilibre, **le potentiel chimique de chacun des constituants est le même dans toutes les phases où il est présent.**

La forme différentielle de G découlant de [2A.16] s'écrit maintenant, compte tenu de la relation de Gibbs-Duhem [2A.15] :

$$dG = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad [2A.17]$$

qui confirme la différentielle donnée par [2A.7] dans le cas des systèmes fermés.

A.5 L'EXPRESSION DES FONCTIONS D'ÉTAT

Toutes les fonctions d'état que nous avons définies et les relations entre elles qui découlent des deux principes de la thermodynamique ne sont d'aucune utilité pratique tant qu'on ne dispose pas de leur expression en fonction des variables et des propriétés mesurables des fluides. Ces expressions peuvent être établies par voie partiellement théorique pour les gaz parfaits et mélanges de gaz parfaits ainsi que pour les solutions diluées. En ce qui concerne les phases condensées, on peut, pour un nombre limité de problèmes, se contenter de l'approximation de l'incompressibilité stricte.

Dans les autres cas, il faut avoir recours à la mesure et à un calcul fondé sur la définition de la fonction d'état recherchée. Les relations thermodynamiques sont également très utiles pour accéder indirectement à des quantités non directement mesurables, pour concevoir les procédés expérimentaux et interpréter les résultats qu'ils fournissent.

A.5.1 Phases incompressibles

En première approximation, on peut négliger les variations de volume des solides et des liquides, que ce soit sous l'effet des variations de pression ou de température. Dans ces conditions, les échanges énergétiques se réduisent à la chaleur, et [2A.4] indique que l'énergie interne molaire u ne dépend que de la température. Si de plus la chaleur molaire c est constante :

$$u(T) = u_0 + cT \quad [2A.18]$$

On accède aussi à l'entropie molaire s :

$$s(T) = s_0 + c \ln T \quad [2A.19]$$

puis à l'enthalpie libre molaire g :

$$g(P,T) = g^T(T) + Pv \quad [2A.20]$$

le volume molaire v étant constant.

A.5.2 Les gaz parfaits chimiquement purs

L'équation d'état a été donnée précédemment, complétons-la par son expression pour une mole de gaz (v est le volume molaire) :

$$P = nRT \quad PV = NRT \quad Pv = RT \quad [2A.21]$$

L'énergie interne molaire u d'un gaz parfait se réduit à l'énergie cinétique d'agitation moléculaire et n'est donc fonction que de la température. C'est la définition même du concept théorique de gaz parfait, et c'est vérifié par l'expérience de Joule dans le domaine de validité du concept. La fonction $u(T)$ peut donc être déterminée à une constante près par échauffement isochore (à volume constant, donc sans échange de travail) réversible (très lent), la chaleur échangée étant une grandeur mesurable. On peut admettre à titre d'approximation que la fonction $u(T)$ est linéaire. Cette propriété est prévue par la théorie statistique classique¹, mais ne se vérifie expérimentalement que pour les gaz monoatomiques :

$$u(T) = u_0 + c_v T \quad [2A.22]$$

où c_v est la chaleur molaire isochore, constante dans ce cas.

L'entropie molaire s s'obtient à partir de $u(T)$ et de la relation fondamentale [2A.4] :

$$s = s_0 + \int \frac{1}{T} c_v dT + R \ln v = s'_0 + \int \frac{1}{T} c_p dT - R \ln P = s^T(T) - R \ln P \quad [2A.23]$$

La seconde de ces expressions résulte de la relation de Mayer [2A.9] pour les gaz parfaits, $c_p - c_v = R$. Si on admet de plus que c_v et par conséquent c_p sont constants :

$$s = s_0 + c_v \ln T + R \ln v = s'_0 + c_p \ln T - R \ln P \quad [2A.24]$$

L'enthalpie libre molaire g (qui s'identifie au potentiel chimique μ) en découle par [2A.7] :

$$g(P,T) = \mu(P,T) = \mu^T(T) + RT \ln P \quad [2A.25]$$

L'expression de $\mu^T(T)$ découle de [2A.23] ou [2A.24].

¹ Dans certains ouvrages (et non de moindres : Prigogine, ouvrage cité), le terme *gaz parfait* est réservé à ceux qui vérifient la linéarité de la relation énergie interne / température.

Dans le cadre de l'équilibre diphasique d'un corps chimiquement pur, il est utile d'introduire la pression de vapeur saturante $P_{vs}(T)$ comme référence de pression. Cela se traduit par un simple changement de la fonction $\mu^T(T)$:

$$g(P,T) = \mu(P,T) = \mu'^T(T) + RT \ln \frac{P}{P_{vs}} = \mu'^T(T) + RT \ln \phi \quad [2A.26]$$

A.5.3 Les mélanges de gaz parfaits

L'équation d'état des gaz parfaits écrite pour une mole, $Pv = RT$, montre que le volume molaire v ne dépend pas de la nature des molécules du gaz. Elle s'applique donc à une mole d'un mélange de c composants de fractions molaires x_i . La pression partielle, contribution de chacun des constituants à la pression P du mélange, est proportionnelle à la fraction molaire :

$$P_i = x_i P = x_i \frac{RT}{v} \quad P = \sum P_i \quad [2A.27]$$

Une mole du mélange est obtenue par la simple réunion des x_i moles de chacun des gaz, pris à la même température, occupant tous le volume molaire du mélange v , et par conséquent se trouvant à la pression P_i . Cette opération de *mélange isochore* ne modifie pas l'énergie cinétique des molécules de chacun des gaz. Les énergies internes des composants s'ajoutent, et la température reste constante. L'opération est considérée comme réversible, ne crée pas d'entropie, les entropies des composants s'ajoutent donc également :

$$u(T) = \sum x_i u_i(T) \quad s(P,T) = \sum x_i s_i(P_i,T) \quad [2A.28]$$

où l'entropie molaire de chacun des constituants est donnée par [2A.23] ou [2A.24].

L'enthalpie libre molaire g du mélange peut alors s'exprimer au moyen de la définition [2A.7] et des trois relations d'additivité ci-dessus. On a successivement :

$$g(P,T,x_i) = u - Ts + Pv = u - Ts + RT = \sum x_i u_i(T) - T \sum x_i s_i(P_i,T) + \sum x_i RT$$

$$g(P,T,x_i) = \sum x_i [u_i(T) - Ts_i(P_i,T) + RT] = \sum x_i g_i(P_i,T) \quad [2A.29]$$

où $g_i(P_i,T)$ est l'enthalpie libre molaire (ou potentiel chimique) du gaz i pur sous la pression P_i et la température T , donnée par [2A.25]. En confrontant avec l'expression [2A.16] de l'enthalpie libre d'un mélange, on constate que **le potentiel chimique du gaz i dans le mélange est identique à celui qu'il aurait s'il était seul**. Il y a donc conservation du potentiel chimique dans l'opération de mélange isochore.

Donnons une autre expression utile du potentiel chimique d'un composant dans un mélange de gaz parfaits. Notons :

- $\mu_i(P,T)$ le potentiel chimique du constituant i lorsqu'il est seul dans les conditions (P,T)

▪ $\mu_i(P, T, x_j)$ le potentiel chimique du composant i dans un mélange de gaz parfaits indicés $j \neq i$ dans les conditions (P, T)

Ce dernier s'écrit, comme on vient de le montrer :

$$\begin{aligned}\mu_i(P, T, x_j) &= \mu_i(P_i, T) = \mu_i^T(T) + RT \ln(x_i P) = \mu_i^T(T) + RT \ln P + RT \ln x_i \\ \mu_i(P, T, x_j) &= \mu_i(P, T) + RT \ln x_i\end{aligned}\quad [2A.30]$$

Toutes ces propriétés d'additivité ou de conservation des grandeurs intensives lors du mélange isochore traduisent l'absence d'interactions moléculaires, et ne sont donc valables que pour les gaz parfaits.

On notera aussi que contrairement au mélange isochore, le mélange isobare n'est pas isentropique. C'est un phénomène irréversible. Si en effet on prend les constituants à la même température et sous la pression P du mélange (chacun occupant donc le volume $x_i v$), il est facile de voir, en utilisant l'équation d'état [2A.21] et l'expression de l'entropie [2A.24] que l'entropie du mélange donnée par [2A.28] est supérieure à la somme des entropies initiales des constituants¹. La diffusion isobare de deux ou plusieurs gaz les uns dans les autres, que nous retrouverons dans l'étude des transferts, est un processus irréversible. Elle s'accompagne d'une production d'entropie, ce qui illustre le rôle de cette fonction d'état comme indicateur de l'irréversibilité d'une évolution.

A.5.4 Solutions idéales et non idéales

Une solution idéale est un mélange en phase liquide dans lequel le potentiel chimique de chaque constituant est donné en fonction de sa fraction molaire dans la solution par la relation [2A.30], comme s'il s'agissait d'un mélange de gaz parfaits. Ce comportement s'observe notamment pour les solutions diluées. Appliquant la relation [2A.30], avec la même notation pour les potentiels chimiques, au composant particulier qu'est le solvant, on a :

$$\mu_{\text{solv}}(P, T, x_j) = \mu_{\text{solv}}(P, T) + RT \ln\left(1 - \sum x_j\right) \quad [2A.31]$$

où les x_j sont les fractions molaires de toutes les espèces en solution, à l'exclusion du solvant lui-même.

¹ Le mélange isobare peut être réalisé en particulier entre des volumes $x_i v$ du même composant. En suivant le raisonnement précédent, chacun des « composants » va s'expanser, occuper le volume v et atteindre la pression partielle $P_i = x_i P$. La relation [2A.28] donne alors la même augmentation d'entropie que s'il s'agissait de composants différents, alors qu'il ne s'est visiblement rien passé ! La thermodynamique s'accommode depuis plus d'un siècle de ce *paradoxe de Gibbs*. « Ce paradoxe se rapporte à des problèmes très profonds, liés eux-mêmes aux fondements des statistiques quantiques, à savoir le rôle de l'indiscernabilité des particules. » (Prigogine & Kondepudi, ouvrage cité)

Lorsque la solution est en équilibre avec une phase gazeuse, le potentiel chimique du solvant est donné en fonction de sa pression partielle dans la phase gazeuse par la relation [2A.25]. Lorsque le solvant est pur en phase liquide, sa pression partielle dans la phase gazeuse est la pression de vapeur saturante. La relation [2A.31] s'écrit donc :

$$\mu_{solv}^T(T) + RT \ln P_v = \mu_{solv}^T(T) + RT \ln P_{vs} + RT \ln \left(1 - \sum x_j\right)$$

$$\frac{P_v}{P_{vs}} = \varphi = 1 - \sum x_j \quad [2A.32]$$

Elle traduit l'effet d'abaissement de la pression de vapeur du solvant dû à la présence des solutés en phase liquide

C'est la *loi de Raoult*, dont la vérification expérimentale pour les solutions diluées valide la loi de comportement des solutions idéales [2A.31].

Lorsque les fractions molaires des constituants dissous deviennent non négligeables devant l'unité, le potentiel chimique des espèces n'est plus donné par la relation [2A.31]. On conserve cependant cette forme, en remplaçant la fraction molaire par l'*activité* du constituant considéré $a_i(x_j, T)$, qui est *a priori* fonction de toutes les fractions molaires. Les relations [2A.30] à [2A.32] deviennent alors :

$$\mu_i(P, T, x_j) = \mu_i(P, T) + RT \ln a_i \quad [2A.33]$$

$$\mu_{solv}(P, T, x_j) = \mu_{solv}(P, T) + RT \ln a_{solv} \quad [2A.34]$$

$$\frac{P_v}{P_{vs}} = \varphi = a_{solv} \quad [2A.35]$$

La relation [2A.35] montre que le taux de saturation de la vapeur du solvant s'identifie à son activité.

Dans le cas de sels minéraux qui se dissocient en solution, les fractions molaires à prendre en compte sont celles des ions présents dans la solution. Toutefois, la notion de potentiel chimique et la notion d'activité qui en découle demandent à être révisées lorsque des interactions électrostatiques sont en jeu. On entre dans le domaine de l'électrochimie, et nous n'irons pas plus loin sur ce chemin. L'expérience montre cependant que l'approche précédente conserve sa validité avec une bonne précision lorsque les ions en présence sont de même valence.

Chap. 3 Comportement capillaire et porométrie : investigations expérimentales

1 LES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES	81
1.1 CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES ET MORPHOLOGIE DE L'ESPACE POREUX	81
1.1.1 Variété des modes d'occupation diphasique de l'espace poreux.....	81
1.1.2 Distribution porométrique, connexion, réseaux de pores.....	82
1.1.3 Porométrie et granulométrie	84
Détermination expérimentale de la granulométrie	84
Texture et structure	85
Granulométrie et caractéristiques capillaires	86
1.1.4 L'élément de volume représentatif (EVR) structurel	86
1.1.5 Structuration, échelles d'observation, moyens d'investigation	88
1.2 DÉPLACEMENTS DE LIQUIDES IMMISCIBLES	89
1.2.1 Caractéristique capillaire de référence	89
1.2.2 Les phases du processus	90
Déplacement superficiel.....	90
Le seuil de percolation	91
Piégeage	92
1.2.3 Commentaires.....	92
Remplissage différé irréversible, effet « bouteille d'encre »	92
Effets de taille	93
Du schéma théorique à la réalité.....	94
1.3 LE COUPLE LIQUIDE-GAZ.....	95
1.4 LA FORME VAN GENUCHTEN.....	96
1.5 ORDRES DE GRANDEUR.....	97
1.6 LE CAS DES MATÉRIAUX DÉFORMABLES	98
2 MÉTROLOGIE DE LA CAPILLARITÉ	99
2.1 MESURE DE LA PRESSION CAPILLAIRE. TENSIOMÈTRE.....	99
Rôle de la cellule poreuse	99
Mesure des pressions	100
Cavitation du liquide mouillant.....	100
Temps de réponse	101
2.2 MESURE DE LA SATURATION.....	101
2.2.1 Saturation et grandeurs connexes.....	101
2.2.2 La pycnométrie	102
2.2.3 Gravimétrie et volumétrie.....	103
Gravimétrie et protocole expérimental.....	104
2.2.4 Gammadensimétrie	104
2.2.5 Humidimétrie neutronique.....	105
2.2.6 Autres procédés	106
Conductivité électrique et constante diélectrique des poreux	106
Le capteur Boyoucos.....	107
La réflectométrie temporelle (Time domain reflectometry, TDR).....	107
La résonance magnétique nucléaire	108
2.3 CHOIX ET TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS	109
2.3.1 Choix de la taille d'échantillon.....	109
Taille d'échantillon, taille de l'EVR, hétérogénéité, effets de bord.....	109
L'effet gravitaire	110
La durée de mise en équilibre	110
Échantillons prélevés et échantillons reconstitués	111

2.3.2 La saturation d'un échantillon	111
2.3.3 Les procédés de séchage.....	112
Séchage à l'étuve	112
Séchage sous vide partiel	114
Cryoséchage ou lyophilisation	115
3. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE ET INTERPRÉTATION DES	
CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES.....	116
3.1 DRAINAGE ET IMBIBITION A L' AIR LIBRE	116
3.1.1 Dispositif expérimental et protocole.....	116
3.1.2 Les effets hydrostatiques.....	117
3.1.3 La saturation résiduelle au drainage.....	117
3.1.4 Les effets de la compressibilité de l'air	118
3.2 LA PLAQUE DE PRESSION (DE RICHARDS).....	119
3.3 LA POROMÉTRIE AU MERCURE	121
3.3.1 Principe et mise en œuvre.....	121
3.3.2 Éléments d'interprétation	123
Phase de pénétration superficielle.....	123
Fin d'injection.....	124
L'extraction du mercure.....	125
3.4 IMAGERIE DE L' ESPACE POREUX ET DES FLUIDES INTERSTITIELS.....	126
3.4.1 Microscopie optique sur lame mince	126
3.4.2 Tomodensimétrie aux rayons X bidimensionnelle.....	127
3.4.3 Tomodensimétrie aux rayons X tridimensionnelle.....	127
ANNEXES ET EXERCICES.....	128
A.1 CARACTÉRISTIQUE CAPILLAIRE ET HYDROSTATIQUE.....	128
A.2 CARACTÉRISTIQUE CAPILLAIRE D'UN MATÉRIAU À POROMÉTRIE GROSSIÈRE.....	129
A.3 ÉGOUTTAGE ET CENTRIFUGATION.....	131
A.4 DISTRIBUTIONS POROMÉTRIQUES ET ÉQUILIBRE HYDROSTATIQUE SUR SITE	134
A.5 BARRIÈRE CAPILLAIRE	138
A.6 LE DEVENIR DE L' AIR OCCLUS DURANT L'IMBIBITION.....	139
A.7 LA NUCLÉATION AU DRAINAGE.....	143
A.8 NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE LA THÉORIE DE LA PERCOLATION.....	145
A.8.1 Occupation aléatoire des réseaux de percolation	146
A.8.2 Seuil de percolation, amas infini.....	146
A.8.3 Invasion des réseaux de taille finie	148

Chap. 3 Comportement capillaire et porométrie : investigations expérimentales

1 LES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES

1.1 CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES ET MORPHOLOGIE DE L'ESPACE POREUX

1.1.1 Variété des modes d'occupation diphasique de l'espace poreux

Le partage de l'espace poreux entre un fluide mouillant et un fluide non mouillant est un problème multiforme dont divers aspects physiques ont été abordés dans les chapitres précédents. Une *caractéristique capillaire* est la relation entre la fraction volumique θ occupée par le fluide mouillant et la pression capillaire P_c , autrement dit une trajectoire décrite par le point représentatif dans le plan (P_c, θ) au cours d'une évolution isotherme donnée, caractérisée en particulier par l'état initial d'occupation de l'espace poreux par chacun des fluides. Compte tenu de la loi de Kelvin, on peut alternativement considérer les trajectoires correspondantes dans le plan (φ, θ) , les *isothermes de sorption*.

L'existence même des caractéristiques capillaires et leur reproductibilité ne sont pas assurées. Elles requièrent au moins du poreux considéré des propriétés d'homogénéité suffisantes pour permettre la définition d'un *élément de volume représentatif* (EVR) structural. Lorsque l'EVR structural existe, la détermination expérimentale des caractéristiques exige un échantillon de taille suffisante par rapport à celle de l'EVR.

Outre l'état initial déjà mentionné, de très nombreux facteurs agissent à des degrés divers sur les trajectoires obtenues : taille et forme de l'échantillon, conditions expérimentales, procédé de contrôle de l'évolution, cinétique de celle-ci, influence sensible ou non de la gravité. La nature des fluides en présence est de première importance pour le processus d'évolution et les trajectoires qui en découlent : il peut s'agir de deux liquides immiscibles, l'un des deux peut être un gaz, voire le vide, l'autre pouvant être volatil ou non, la vapeur peut ou non être adsorbée en quantité appréciable sur la surface solide non mouillée.

La détermination des caractéristiques capillaires (ou des isothermes de sorption) est inséparable de la *porométrie*, qui est la caractérisation morphologique de l'espace poreux. Tous les procédés porométriques que nous nous aborderons dans ce chapitre et le suivant sont indirects. Ils sont fondés sur l'interprétation d'une caractéristique capillaire ou d'une isotherme de sorption établie dans des conditions bien définies, sur la base d'une modélisation des mécanismes d'occupation de l'espace poreux par le ou les fluides. Les procédés porométriques directs sont rares et leurs domaines de validité sont limités (Chap. 1, § 1.2).

Le problème des caractéristiques capillaires, qui apparaît ainsi d'une grande complexité, sera abordé par étapes. Le cas le plus simple est celui où sont en présence dans l'espace poreux deux liquides rigoureusement incompressibles et immiscibles, le rôle des films interfaciaux se

limitant à la tension interfaciale entre les deux fluides et à la valeur de l'angle de mouillage, lié, rappelons-le (Relation de Dupré, Chap. 2, § 1.4), aux trois tensions interfaciales. On appellera *déplacement immiscible* une évolution de l'occupation de l'espace poreux par chacun des deux fluides. Il est entendu que cette évolution est conçue comme un processus *quasi statique*, au cours duquel la pression capillaire varie de façon assez lente pour que les fluides restent à l'équilibre à tout moment. Dans un premier temps, nous restreindrons la notion de caractéristique capillaire au cas des déplacements immiscibles (abrégé pour « déplacement quasi statique de deux fluides incompressibles immiscibles »). La détermination de la trajectoire peut alors se concevoir comme un problème purement géométrique dans un espace poreux de morphologie donnée : courbure interfaciale imposée en fonction de la pression capillaire par la loi de Laplace [1.1], et respect de l'angle de mouillage¹. Ce problème géométrique simplifié a néanmoins une infinité de solutions pour la morphologie complexe qui est celle de la plupart des espaces poreux réels, ce qui donne lieu à tout un domaine d'hystérésis dans le plan (P_c, θ) , à l'intérieur duquel une infinité de trajectoires peuvent être décrites.

Le concept de déplacement immiscible suppose un état initial de l'occupation de l'espace poreux. Le *drainage primaire* est le processus de déplacement dans lequel le fluide mouillant occupe initialement la totalité de l'espace poreux. Il est progressivement chassé et remplacé par le fluide non mouillant à mesure que la pression capillaire augmente. L'*imbibition primaire* est le processus inverse, se produisant dans l'espace poreux initialement saturé du fluide non mouillant par diminution lente de la pression capillaire. Les caractéristiques capillaires principales qui correspondent aux déplacements primaires sont différentes. Une infinité d'autres caractéristiques de drainage ou d'imbibition peuvent être décrites lorsque la pression capillaire varie par valeurs respectivement croissantes ou décroissantes à partir d'un état initial qui est lui-même le résultat de l'historique des imbibitions et drainages antérieurs.

1.1.2 Distribution porométrique, connexion, réseaux de pores

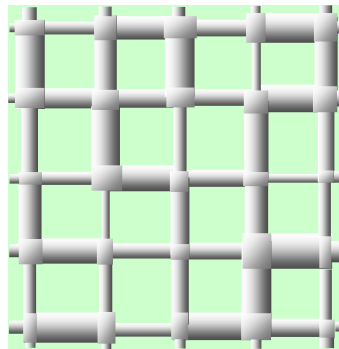
Comme nous l'avons déjà indiqué (chap. 1, § 1.3), on ne peut espérer parvenir à des résultats de portée générale en matière de prévision des caractéristiques capillaires et de représentation de l'hystérésis qu'au prix d'une grande simplification de la morphologie de l'espace poreux. On a recours le plus souvent à un espace poreux fictif, constitué de l'assemblage de tubes cylindriques connectés entre eux².

¹ Tout ce qui suit suppose l'angle de mouillage constant. C'est une restriction forte. Dans le cas général, la matrice poreuse se compose de différents composés chimiques présentant vis à vis de chacun des fluides en présence des tensions interfaciales différentes, donnant un angle de mouillage variable. Dans ce cas, l'espace poreux n'est pas complètement décrit par sa géométrie, il faut y ajouter la distribution spatiale de l'angle de mouillage. Il devient alors très difficile d'énoncer des règles concernant la détermination des caractéristiques capillaires par la structure de l'espace poreux.

² Pour décrire certains matériaux poreux, dont la porosité a été engendrée par un processus de fracturation, il peut être préférable de considérer des pores en forme de fentes dont la section rectangulaire a une largeur d (ouverture de la fracture) très petite par rapport à sa longueur. La distribution porométrique se fait sur l'échelle des ouvertures. Dans l'application de la loi de Laplace [3.1], le facteur 4 est remplacé par le facteur 2, l'interface étant cylindrique et non sphérique (Chap.1, § 2.3).

La première propriété de cet ensemble de pores est la distribution du volume des tubes selon leur diamètre, ou *distribution porométrique*¹. Par unité de volume de matériau poreux, cette distribution peut être définie de façon cumulative par la fonction $\eta(d)$, volume des tubes dont le diamètre est compris entre 0 et d . La porosité totale est donc $\varepsilon = \eta(d_{\max})$. Pour la plupart des matériaux poreux, l'échelle logarithmique des diamètres est nécessaire pour représenter correctement cette distribution, étalée sur un large domaine d'ordres de grandeur du diamètre. La distribution différentielle associée à l'échelle logarithmique, couramment utilisée en porométrie au mercure est alors :

$$\frac{d\eta}{d(\ln d)} = d \frac{d\eta}{dd}$$



[Reproduction] Fig. 1.3 Espace poreux représenté par un réseau bidimensionnel de pores cylindriques

Pour modéliser les déplacements immiscibles, la distribution porométrique n'est pas suffisante. Elle doit être complétée par la description du mode de connexion des éléments entre eux. Comme on l'a indiqué au Chapitre 1 (§ 1.3), il existe de multiples façons de positionner dans l'espace et de connecter entre eux les éléments constitutifs d'une même distribution porométrique $\eta(d)$. On en donnera un aperçu plus complet au chapitre 9 consacré à la *Théorie de la percolation* (voir § A.8) qu'on peut définir comme une théorie de la connexion dans les milieux aléatoires. Ces concepts ont été largement utilisés, notamment dans le domaine du Génie pétrolier, pour modéliser l'implantation et le transport des fluides

¹ L'utilisation du mot *distribution* est délicate. En statistique, on parle de la distribution d'une grandeur dans une population d'objets. Par exemple, la fonction de distribution cumulative des tailles d'individus h est la proportion $x(h)$ de la population dont la taille est inférieure à h . L'espace poreux peut être vu comme une population de pores, mais cette définition ne convient pas parfaitement pour la porométrie, car on s'intéresse en priorité au *volume* des pores et non à leur nombre. Il faudrait alors, pour rester proche du vocabulaire de la statistique, définir la fonction $\eta(d)$ comme la *distribution des diamètres de pores selon le volume*. D'un autre côté, il est souvent plus commode de dire que le volume poreux est distribué sur l'échelle des diamètres selon la loi $\eta(d)$, ce qui conduirait à définir cette fonction comme une *distribution du volume poreux selon le diamètre*. Cette expression n'est pas conforme au vocabulaire de la statistique. L'expression *distribution porométrique* est celle qui pose le moins de problèmes.

dans l'espace poreux¹. La figure 1.3 que nous rappelons ici ne donne qu'un exemple de réseau de percolation parmi d'autres. Un tel réseau ne doit pas être interprété comme une image fidèle de la morphologie de l'espace poreux, mais comme une représentation symbolique du mode de connexion des pores propre à ce réseau. Dans la construction des réseaux de pores, on admet le plus souvent, dans l'optique de la Théorie de la percolation, que la distribution spatiale des pores de différents diamètres est aléatoire, car la plupart des milieux poreux sont désordonnés. C'est encore une restriction importante que nous retiendrons pour décrire les mécanismes de déplacement².

1.1.3 Porométrie et granulométrie

On peut aussi caractériser la microstructure des poreux *granulaires* en privilégiant la description de la phase solide, considérée comme un *empilement de grains*. Cette approche, qui n'est évidemment pas la plus commode lorsqu'on s'intéresse aux fluides contenus dans l'espace poreux, est cependant très utilisée par les pédologues, les mécaniciens et physiciens des sols.

De même que la description porométrique quantitative oblige à adopter une forme de pore standard, la description granulométrique repose le plus souvent sur le schéma des *grains sphériques*. Le milieu est alors caractérisé par la *distribution des diamètres de grains*, ou *distribution granulométrique*. Ce schéma est contestable pour les argiles, dont les particules ont souvent une forme qui s'apparente plutôt à celle d'un disque.

Détermination expérimentale de la granulométrie

Les deux principaux procédés traditionnels permettant d'accéder à la distribution granulométrique sont le *tamissage* sélectif et la *sédimentométrie*. Tous deux nécessitent la séparation des grains, et par conséquent la destruction de l'espace poreux. Le tamissage se pratique au moyen d'une batterie de tamis dont le plus fin a une maille normalisée à 64 µm.

Pour les particules de taille inférieure, on procède par décantation. Les particules sont dispersées en suspension dans de l'eau. La vitesse de chute d'une particule de masse volumique donnée et supposée sphérique est proportionnelle au carré de son diamètre. La composition de la suspension varie ainsi au cours du temps par élimination sélective des

¹ De nombreux auteurs se sont consacrés à la simulation sur réseaux et aux applications de la théorie de la percolation aux poreux dans le domaine pétrolier : I. Chatzis, C.E. Diaz, F.A.L. Dullien, M. A. Ioannidis, J. Koplick, R. Lenormand, A. Payatakes, C. Tsakiroglou ... Parmi de nombreuses publications, citons par exemple : C.E. Diaz, I. Chatzis, F.A.L. Dullien, Simulation of capillary pressure curves using bond correlated site percolation on a simple cubic network, *Transport in porous media*, 2, pp 215-240 (1987).

² Diverses structures organisées de façon plus ou moins déterministe peuvent être représentées par des réseaux semi-aléatoires, choisis en fonction de ce qu'on sait du matériau étudié. Des réseaux corrélés peuvent être utilisés pour décrire une structure qui privilégie la connexion entre éléments de diamètres comparables. Les empilements de plaquettes argileuses, fortement anisotropes, seront décrits par des réseaux où la répartition spatiale des différentes tailles de pores répond à un critère d'orientation. (Hinrichsen E.L. *et al.* A fast algorithm for estimating large scale permeabilities of correlated anisotropic media. *Transport in porous media*, 12 (N°1), 1993)

particules dans l'ordre des diamètres décroissants. La masse volumique de la suspension est mesurée au moyen d'un aréomètre. Son évolution en fonction du temps permet d'accéder à la distribution granulométrique, en admettant que la masse volumique des particules est uniforme.

La *granulométrie laser* se pratique également sur une suspension de particules solides. La méthode repose sur la diffraction du rayon laser sur les particules. L'hypothèse de particules sphériques est également nécessaire pour déterminer la distribution granulométrique.

Texture et structure

La distribution granulométrique caractérise quantitativement la *texture* d'un sol, dans le vocabulaire des pédologues. On distingue traditionnellement trois classes de tailles de particules. Les *argiles*, au sens granulométrique, se composent de particules de taille inférieure à 2 μm . À l'extrême opposé, les *sables* sont composés de grains de taille supérieure à 50 μm . Entre 2 et 50 μm , il s'agit d'un *limon*. La texture d'un sol peut être caractérisée de façon simplifiée par le pourcentage de chacun de ces éléments, représenté par un point dans le *triangle des textures*.

La distribution granulométrique à elle seule ne donne aucune information sur l'espace poreux, pas même sur la porosité. L'espace poreux est déterminé par l'arrangement spatial des particules, que les pédologues appellent *structure*. Parmi les structures possibles d'une distribution granulométrique donnée, on peut remarquer les empilements compacts, caractérisés par une porosité minimale.

La structure d'un milieu granulaire est le résultat de l'histoire des traitements qu'il a subi. Les forces capillaires jouent un rôle capital et complexe dans le processus de structuration, comme on l'a vu au chapitre 1 (§ 2.5). Elles peuvent donner lieu à une cimentation par agglomération des particules les plus fines. Elles sont également responsables, en particulier pour les argiles, du retrait à la dessiccation et de la microfissuration qui l'accompagne. Enfin, les forces capillaires, qui assurent l'essentiel de la cohésion d'une structure granulaire aux niveaux moyens de saturation, disparaissent aussi bien à l'état sec qu'à la saturation totale.

Le comportement mécanique d'un empilement granulaire et les modifications de structure, voire l'érosion qu'il est susceptible de subir sous l'effet des variations de saturation, sont déterminés à la fois par la distribution granulométrique et par la compacité de la structure. Le facteur essentiel de la stabilité d'une structure granulaire est la mobilité des particules les unes par rapport aux autres, permise ou non par leur arrangement spatial. Sur l'exemple extrême d'une distribution bimodale de tailles de particules avec un écart important entre les deux tailles, on comprend que les particules fines sont susceptibles de circuler dans l'espace laissé vide par les plus grosses particules, même si celles-ci sont jointives. Le risque d'érosion est mineur si les particules fines remplissent la plus grande partie des vides laissés par les plus grosses, il devient plus important lorsque les premières peuvent « flotter » entre les secondes en l'absence de forces capillaires. Plus généralement, une structure est d'autant plus stable que la distribution granulométrique est régulière et que la compacité est grande. Des phénomènes plus complexes faisant intervenir les forces intermoléculaires électrostatiques interviennent dans le comportement de certaines argiles dites « gonflantes ».

Tous ces phénomènes doivent être gardés en mémoire pour la conception des procédés expérimentaux de caractérisation du comportement capillaire des milieux granulaires et la préparation des échantillons.

Granulométrie et caractéristiques capillaires

La granulométrie ne permettant pas à elle seule de caractériser l'espace poreux, elle apporte a plus forte raison peu d'information sur les caractéristiques capillaires. La figure 1.8-a du chapitre 1 suggère une possibilité d'évaluation du volume de fluide mouillant contenu dans l'espace annulaire qui entoure le point de contact entre deux grains sphériques, en fonction de sa courbure. On peut imaginer à partir de là une méthode de calcul d'une partie au moins de la caractéristique capillaire, moyennant la connaissance de la distribution des tailles de grains et une hypothèse sur leur arrangement spatial. Partant de l'hypothèse d'une structuration proche de la compacité maximale, des relations empiriques entre distribution granulométrique et caractéristiques peuvent être proposées. Les pédologues avancent de même des estimations empiriques de la perméabilité des sols à partir de leur position dans le triangle des textures.

Il n'en reste pas moins que pour la prévision des caractéristiques capillaires et des propriétés de transfert, l'approche porométrique est préférable à l'approche granulométrique.

1.1.4 L'élément de volume représentatif (EVR) structurel

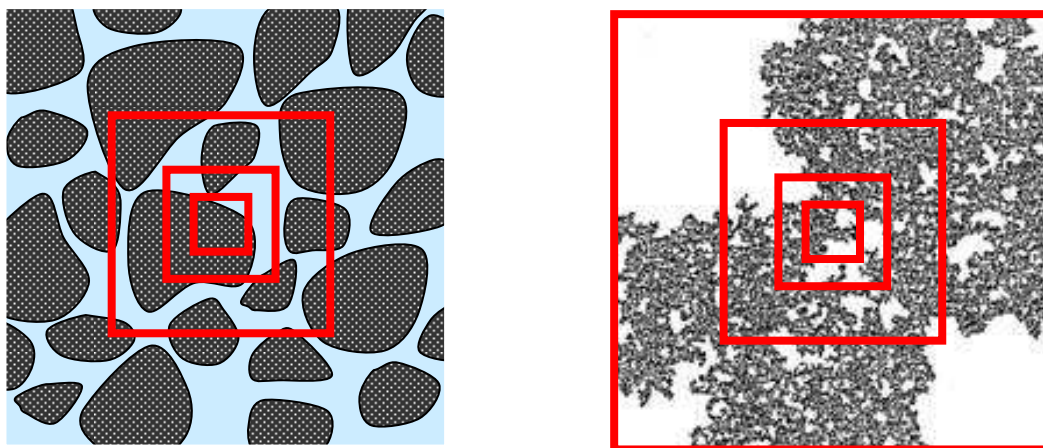


Fig. 3.1 (a) Espace poreux et volumes d'épreuve

(b) Domaine fractal

La notion même de réseau représentatif de l'espace poreux fait référence à une approche statistique et pose la question de l'échantillonnage. La distribution porométrique et les autres propriétés quantifiables d'un poreux et de son réseau représentatif ne peuvent être estimées que sur des échantillons limités, quel que soit le procédé d'investigation. Dans l'espace poreux considéré comme une collection de pores répartis dans l'espace de façon désordonnée, des *volumes d'épreuve* de taille variable peuvent être définis pour procéder à cette estimation (Fig. 3.1-a). Pour déterminer la taille du volume d'épreuve requise pour obtenir une estimation reproductible des propriétés quantifiables, il faut supposer qu'on dispose d'un échantillon de grande taille de l'espace poreux dans lequel on peut déplacer un volume d'épreuve et observer la variabilité spatiale de l'estimation. Dans le meilleur des cas, plus le volume d'épreuve est grand, plus les fluctuations spatiales de l'estimation s'atténuent (Fig. 3.2-a). On définit alors la taille de l'**élément de volume représentatif structurel** comme celle qui autorise une reproductibilité donnée des grandeurs quantifiables lorsqu'on déplace le volume d'épreuve dans le milieu. Naturellement, la reproductibilité absolue n'est jamais atteinte, et la taille de l'EVR dépend de la tolérance admise pour l'estimation des propriétés.

Plusieurs remarques s'imposent au sujet de la notion d'EVR.

- Avec la définition de l'EVR retenue jusqu'ici, lorsqu'un volume d'épreuve ayant la taille requise est déplacé dans le milieu, les variations des propriétés estimées sont aléatoires et restent dans la limite de la tolérance adoptée, quelle que soit l'ampleur du déplacement. Le milieu présente dans ce cas des propriétés statistiquement *uniformes*, ce qui est assez restrictif. On peut s'affranchir de cette restriction en admettant une variation spatiale des propriétés (Fig. 3.2-b). Pour que la notion d'EVR garde sa validité dans ce cas, il faut que la variation des propriétés statistiques ait lieu sur des distances grandes par rapport à la taille de l'EVR. On dit alors qu'il y a *séparation des échelles*. Séparation entre l'échelle *microscopique* qui engendre les fluctuations de l'estimation, et l'échelle *macroscopique* à laquelle se manifestent les variations à relativement grande distance des propriétés statistiques. On dit aussi que la structure est *homogénéisable*.

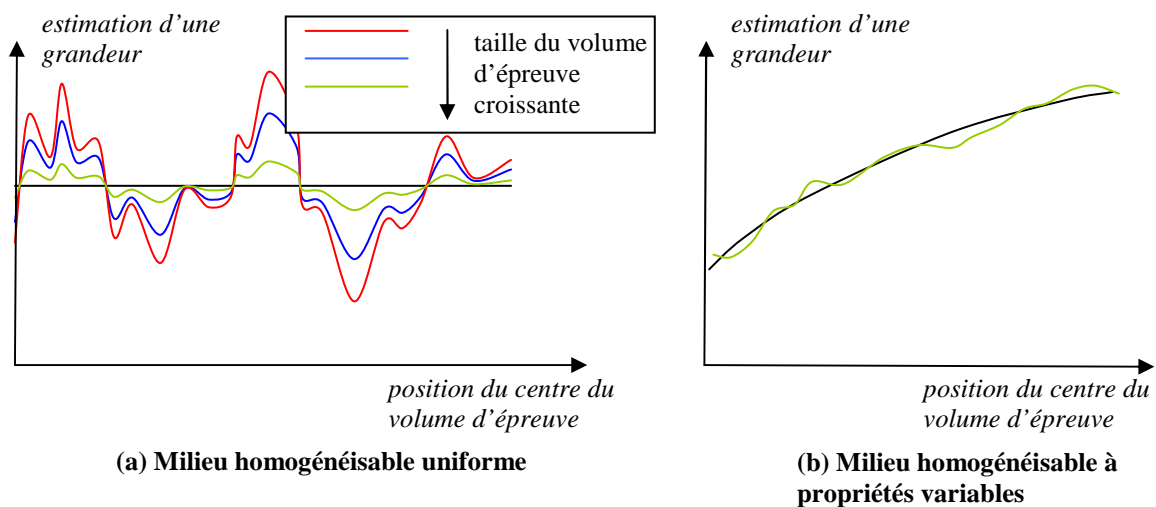


Fig. 3.2 Fluctuations d'une estimation

- La notion d'EVR est liée à une propriété donnée de la structure étudiée. En ce qui concerne l'espace poreux, nous nous limiterons aux propriétés qui permettent de caractériser quantitativement sa morphologie, notamment la distribution porométrique. D'autres propriétés peuvent être envisagées, et la taille d'EVR obtenue est *a priori* propre à chacune d'elle.

- Lorsqu'un espace poreux est statistiquement uniforme ou au moins homogénéisable, les phénomènes statiques ou dynamiques qui peuvent s'y dérouler, par exemple les déplacements immiscibles, développent des structures spatiales propres au phénomène lui-même. Nous verrons par exemple qu'au cours des déplacements immiscibles quasi statiques, et à plus forte raison au cours des processus dynamiques, l'occupation de l'espace poreux n'est pas nécessairement uniforme dans l'échantillon. Ces structures, déterminées à la fois par l'espace poreux et par la dynamique du phénomène, présentent comme l'espace poreux lui-même un caractère désordonné et aléatoire. La recherche de la taille de l'EVR et le test de séparabilité des échelles peuvent alors être imaginées pour les structures engendrées par les phénomènes, et ne donnent pas *a priori* des résultats identiques à ceux qui résultent de l'analyse de l'espace poreux lui-même. En particulier, des situations ou des processus non homogénéisables peuvent se produire dans un espace poreux homogénéisable. De telles situations se produisent notamment lors des déplacements immiscibles quasi statiques au voisinage des seuils de percolation, comme on le verra ci-après.

- Pour procéder de façon reproductible, par voie expérimentale ou par simulation, à l'étude d'un processus quasi-statique ou dynamique, il faut au moins disposer d'un échantillon dont la taille soit grande par rapport à celle de l'EVR structurel. Il s'agit d'une nouvelle condition de séparation des échelles, touchant cette fois à la taille de l'échantillon. Les phénomènes se produisant dans des échantillons de taille insuffisamment grande par rapport à celle de l'EVR sont dits non homogénéisables, c'est à dire inaccessibles à une modélisation à l'échelle macroscopique.
- Comme on l'a vu, il n'est pas toujours possible de définir une taille d'EVR. La figure 3.1 (b) montre l'exemple typique d'un domaine fractal dans lequel des lacunes de taille indéfiniment croissante apparaissent à mesure qu'on agrandit le volume d'épreuve. Il ne s'agit pas de pure spéculation mathématique, nous verrons en effet que de telles structures peuvent apparaître dans un poreux homogène au cours du déplacement immiscible.

1.1.5 Structuration, échelles d'observation, moyens d'investigation

Les questions liées à la structuration de la matière poreuse et à l'échantillonnage se posent rarement dans le monde réel aussi simplement que nous venons de l'évoquer.

Prenons l'exemple d'un mur de briques (pleines). C'est un empilement structuré de façon déterministe de briques, liées par un mortier. Si on explore l'une quelconque des briques, on parviendra sans doute à la définition d'un EVR beaucoup plus petit que la brique. Elle est homogénéisable et toutes les briques sont statistiquement identiques. Avec un peu de chance, on arrivera à faire de même pour les joints de mortier. Mais aucun de ces deux EVR n'est acceptable pour caractériser le mur dans son ensemble. Il faut procéder à l'homogénéisation à une échelle supérieure et définir un nouvel EVR d'une taille de l'ordre du mètre.

La même réflexion s'applique à des objets qui ne sont pas comme le mur de brique organisés de façon déterministe. Prenons par exemple, pour rester dans le domaine du bâtiment, un tas de gravats composé de fragments hétéroclites de toutes tailles et de diverses natures, tous plus ou moins poreux et cependant structurés de manière différentes chacun à son échelle. L'ensemble pourra le cas échéant apparaître comme homogène à une échelle suffisamment grande, à condition toutefois que le tout ait été suffisamment mélangé.

Ce type de problème se pose très fréquemment dans les sciences de la nature où la multiplicité des échelles de structuration est la règle générale. Il en est ainsi en science des sols, où les échelles en jeu vont de celle de l'agrégat à celle de la parcelle. Les agronomes en particulier attachent la plus grande importance aux différentes échelles de structuration car chacune a son rôle propre dans les processus de circulation de l'eau, des gaz et de la vapeur d'eau, des nutriments en solution, avec tout ce que cela implique pour la fertilité des sols.

La question des échelles se pose en premier lieu pour le choix des outils de caractérisation des structures. Pour la caractérisation d'un sol naturel par exemple, à l'échelle d'un agrégat centimétrique, la porométrie au mercure donnera une information détaillée sur la distribution porométrique dans un large domaine de tailles de pores. Cependant dans la grande majorité des cas, le résultat obtenu sera différent d'un agrégat à l'autre. La statistique des résultats obtenus sur différents échantillons à une échelle donnée est partie intégrante d'une juste caractérisation.

La porométrie au mercure ne nous apprend rien en revanche sur l'arrangement des agrégats entre eux ni sur les lacunes qui les séparent dans le sol en place ou dans un monolithe d'une

vingtaine de centimètres de diamètre. Il faudra faire appel à une technique comme la tomographie aux rayons X pour décrire la distribution spatiale de la densité du sol et sa structuration à cette échelle. La résolution de ce nouvel outil est évidemment moins grande que la porométrie au mercure. On voit ainsi que la description des structures naturelles nécessite la prise en compte des diverses échelles et l'utilisation de différents outils complémentaires.

Dans de telles structures à échelles multiples, tous les concepts usuels de la science des poreux sont fortement remis en cause, que ce soit pour le comportement à l'équilibre ou pour les lois de transfert. Comme nous le verrons ultérieurement dans les chapitres consacrés aux transferts, les principales lois macroscopiques du transport sont établies au moyen d'un procédé d'homogénéisation à *une certaine échelle*. Leur validité est donc problématique dans le cas des milieux présentant plusieurs échelles de structuration. Il peut même arriver que les comportements dynamiques échappent à toute loi de portée générale. Il est permis de douter qu'on soit encore là dans le domaine de la science des poreux, dans la mesure où les outils théoriques qui font sa pertinence dans le cas des structures simples sont défaillants.

1.2 DÉPLACEMENTS DE LIQUIDES IMMISCIBLES

1.2.1 Caractéristique capillaire de référence

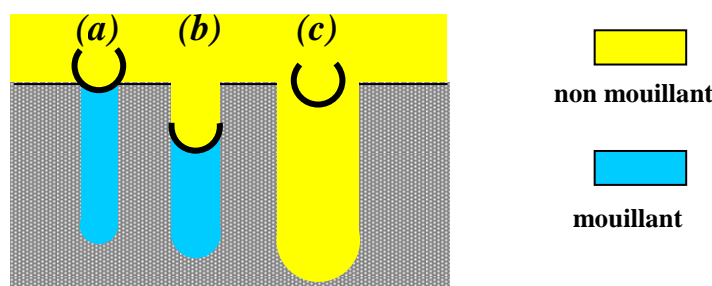


Fig. 3.3 Courbure interfaciale et remplissage des pores (cas du mouillage parfait)

La distribution porométrique étant supposée donnée, la façon la plus simple de partager l'espace poreux entre les deux fluides est la suivante. À un niveau donné de pression capillaire P_c , la loi de Laplace [1.2] associe une courbure d'interface $1/R_c$ et le diamètre $4R_c$ de la sphère correspondante. Cette sphère (Fig. 3.3) peut s'appuyer tangentiellement sur les parois des tubes de diamètre $4R_c$ (situation *b*) ou s'appuyer sur l'extrémité des tubes de diamètre inférieur à $4R_c$ (situation *a*). En revanche, cette interface sphérique ne peut prendre place dans les pores de diamètre supérieur à $4R_c$ (situation *c*). Dès lors apparaît une règle simple d'occupation de l'espace poreux par un fluide parfaitement mouillant : tous les pores de diamètre inférieur à $4R_c$ sont remplis du fluide mouillant, les autres du fluide non mouillant. Pour tenir compte d'un angle de mouillage non nul α , il suffit de délimiter le domaine occupé par chacun des fluides par le diamètre plus petit $4R_c \cos \alpha$. La *caractéristique capillaire de référence* qui découle de cette règle s'exprime de la façon suivante :

$$P_c = \frac{\sigma}{R_c} = \frac{4\sigma \cos \alpha}{d} \quad d = \frac{4\sigma \cos \alpha}{P_c} \quad \theta(P_c) = \eta(d) \quad [3.1]$$

Si on adopte l'échelle logarithmique pour la pression capillaire et pour les diamètres de pores, la caractéristique capillaire de référence et la distribution cumulative des tailles de pore sont deux courbes identiques, à une symétrie et une translation près.

1.2.2 Les phases du processus

Ce schéma a le mérite de mettre en évidence la relation entre la distribution porométrique et la forme des caractéristiques capillaires, mais il ne rend pas compte de la réalité des phénomènes de déplacement immiscible. En effet, il suppose que chaque pore composant le milieu est accessible de façon indépendante à l'un ou l'autre fluide en fonction de la seule pression capillaire. Or ces phénomènes sont coopératifs, les pores sont interdépendants pour l'accessibilité aux deux fluides, car les déplacements immiscibles sont soumis à la condition de contiguïté de chacune des deux phases fluides. La façon dont les pores sont répartis et interconnectés dans l'espace poreux est donc un aspect de la morphologie qui joue un rôle essentiel pour la forme des diverses caractéristiques capillaires.

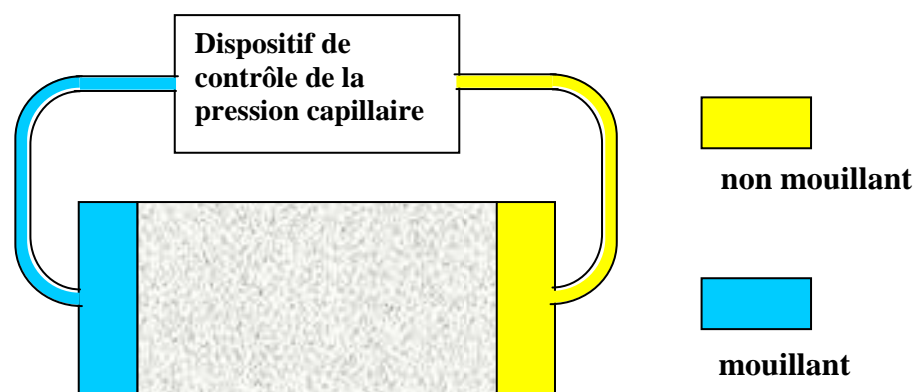


Fig. 3.4 Un dispositif expérimental de détermination des caractéristiques capillaires

La figure 3.4 donne le schéma de principe d'un dispositif expérimental de détermination des caractéristiques capillaires qu'il est bon d'avoir en tête pour comprendre toutes les données du problème. D'autres configurations sont possibles, ce qui peut avoir des conséquences plus ou moins importantes sur les caractéristiques obtenues, on y reviendra au paragraphe 2. Le dispositif doit être équipé pour contrôler la pression dans chacun des réservoirs, dont la différence est la pression capillaire P_c , et pour mesurer les volumes de fluide entrant ou sortant de l'échantillon (qui sont égaux en raison de l'incompressibilité), donnant accès à la saturation en fluide mouillant θ .

Prenons comme exemple l'imbibition primaire, au cours de laquelle, sous pression capillaire lentement décroissante, le liquide mouillant est susceptible, dans des pores de diamètre croissant, de se substituer au liquide non mouillant initialement en place.

Déplacement superficiel

Aux premiers stades du processus, une petite partie de la distribution porométrique est potentiellement accessible au liquide mouillant. Ce faible volume poreux est distribué aléatoirement dans le volume de l'échantillon. Les pores *envahissables* sont à ce stade isolés ou forment des *amas* de faible extension spatiale en moyenne et isolés les uns des autres (voir § A.8). La pénétration du liquide mouillant n'est effective que pour ceux de ces amas

qui communiquent avec la face exposée au liquide mouillant (à gauche sur la figure 3.4). Le début de l'imbibition est donc un phénomène *superficiel* affectant une épaisseur limitée au voisinage de la surface d'injection, de l'ordre de la taille des amas (voir § A.8.3). La saturation apparente θ indiquée par le volume de fluide injecté (Fig.3.5, trajectoires bleue et verte), n'est pas représentative d'un état homogène de saturation de l'échantillon. C'est pourquoi on obtient des trajectoires différentes selon la longueur de l'échantillon, sur lesquelles l'imbibition superficielle est d'autant moins visible que l'échantillon est plus long.

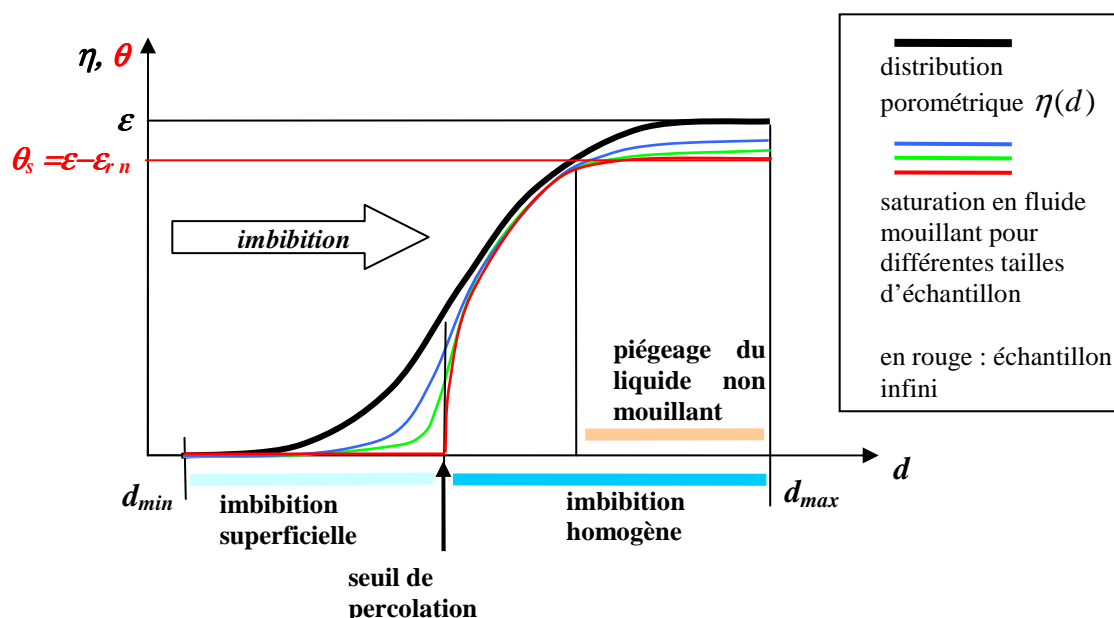


Fig. 3.5 Les phases de l'imbibition primaire

À mesure que la pression capillaire décroît, le volume poreux potentiellement envahissable augmente, les amas de pores envahissables développent entre eux de nouvelles connexions, se regroupent en amas de plus grande extension, et simultanément, l'épaisseur de la région effectivement contaminée par l'imbibition augmente.

Le seuil de percolation

Arrive un stade appelé *seuil de percolation* où apparaît un amas de pores envahissables (et effectivement envahis) d'extension infinie, l'*amas infini* en Théorie de la percolation (voir § A.8.2). La figure 3.1-b aide à imaginer la structure de cet amas. Dans les lacunes du domaine envahi se trouvent des amas de tailles diverses potentiellement envahissables mais non connectés. À partir de ce stade, l'imbibition effective devient rapidement un phénomène homogène qui, se propageant à partir de l'amas infini, affecte uniformément tout le volume de l'échantillon. Le stade de la percolation peut aussi être appelé *percée*, c'est à dire arrivée du fluide mouillant à la face de sortie de l'échantillon (à droite sur la figure 3.4)¹. À mesure que

¹ En imbibition quasi statique, la percée ne se manifeste pas par la sortie de liquide mouillant dans le réservoir aval (Fig. 3.4). En effet, tant que la pression capillaire est positive, les interfaces restent en suspens à l'extrémité

la pression capillaire diminue, l'amas infini agglomère une part de plus en plus grande du volume envahissable au détriment des amas isolés dont l'extension diminue et qui sont bientôt quasiment éliminés (voir § A.8.2). À partir de ce moment, la saturation en fluide mouillant tend à se confondre pratiquement avec le volume $\eta(d)$, et la caractéristique capillaire coïncide avec la caractéristique de référence 1 (Fig. 3.5).

Piégeage

Simultanément, un autre phénomène apparaît et gagne en importance, le **piégeage** du liquide non mouillant. En effet, pour que le fluide mouillant puisse se substituer au fluide non mouillant en place dans une région potentiellement envahissable donnée, deux conditions sont requises. La région considérée doit être reliée à la face d'injection par l'amas infini préalablement envahi. Mais il faut aussi, pour que le liquide non mouillant puisse être expulsé, que cette région soit reliée à l'extérieur par un domaine contigu encore occupé par celui-ci. Or à mesure que l'imbibition progresse, le volume restant occupé par le fluide non mouillant se réduit et se fractionne. Des régions isolées encore non envahies par le fluide mouillant apparaissent, jusqu'à la rupture de la connexité à grande distance de la phase non mouillante (disparition de l'amas infini de fluide non mouillant). Le fluide non mouillant contenu dans les amas qui se sont trouvés isolés au cours de l'imbibition est définitivement piégé. Au stade final de l'imbibition, un volume ε_{rn} de fluide non mouillant appelé **saturation résiduelle** (ou *irréductible*) demeure dans l'échantillon. La teneur volumique en fluide mouillant est alors $\theta_s = \varepsilon - \varepsilon_{rn}$ (l'indice s est emprunté au langage des physiciens des sols : « teneur en eau à saturation », inférieure à la porosité s'il y a piégeage d'air). Aux derniers stades de l'imbibition comme aux premiers, l'état de saturation dans l'échantillon est inhomogène. En effet, l'isolement de poches de fluide non mouillant est moins important à proximité de la face de sortie, car les amas potentiellement isolables communiquent en plus grand nombre avec le réservoir aval. C'est pourquoi la saturation résiduelle observée dépend de la taille de l'échantillon (Fig.3.5, trajectoires bleue et verte).

1.2.3 Commentaires

Remplissage différé irréversible, effet « bouteille d'encre »

Bien qu'elle soit supposée quasi-statique et obtenue par décroissance infiniment lente de la pression capillaire, l'imbibition telle qu'elle est décrite ici est un phénomène irréversible. La pénétration lente du fluide mouillant dans un pore cylindrique à la pression capillaire précise prévue par la loi de Laplace est réversible. Mais ce n'est pas toujours ainsi que se remplissent

des pores située sur la face de sortie. Il en est de même au drainage. Le terme de « percée » est plus approprié pour désigner l'apparition effective à l'aval de l'échantillon d'un débit du liquide injecté à la face amont. Ce type de percée s'observe au cours des expériences de déplacement à *débit contrôlé*, pratiquées au laboratoire par les pétroliers. Ces expériences qui ne sont pas quasi-statiques mettent en jeu des gradients de pression capillaire entre les extrémités de l'échantillon dus à la dynamique de l'écoulement.

¹ Selon la théorie de la percolation (§ A.8), ce stade peut ou non, selon le degré de connexion de l'espace poreux, être atteint avant que la totalité de la distribution porométrique soit envahissable.

les pores en raison de l'interdépendance des pores pour l'accessibilité au fluide mouillant. La pénétration différée dans les amas potentiellement remplissables, mais restés isolés tant qu'ils n'ont pas été atteints par un amas en communication avec la face d'entrée, est irréversible. En effet, elle a lieu sous une pression capillaire inférieure à celle qui permet l'équilibre de l'interface dans les pores composant cet amas. Ces irréversibilités sont à l'origine de l'hystérésis.

Le remplissage différé et irréversible des pores par le fluide mouillant (ou non mouillant dans le cas du drainage) est fréquemment présenté dans la littérature sous le nom d'« *effet bouteille d'encre* » ou comme le résultat d'un « *diamètre d'accès* » aux pores différent du diamètre du pore lui-même. Ce schéma, correct dans son principe quant à la cause fondamentale de l'irréversibilité, a cependant l'inconvénient de présenter le phénomène à l'échelle d'un pore et de ses voisins immédiats. Avec le concept d'amas de pores potentiellement accessibles à l'un des fluides et d'amas infini évoluant au cours du processus de déplacement, la théorie de la percolation montre de façon beaucoup plus juste que l'accessibilité effective se joue à l'échelle de tout l'échantillon et met en jeu de façon coopérative tous les pores potentiellement accessibles à un stade donné, et non les seuls voisins immédiats d'un pore.

Effets de taille

La figure 3.5 indique un effet de la taille de l'échantillon sur la plus grande partie de la trajectoire. C'est dû au fait qu'aux premiers et derniers stades, la progression de l'imbibition est superficielle, localisée respectivement au voisinage des faces d'entrée du fluide mouillant et de sortie du fluide non mouillant (voir § A.8.3). La quantité de fluide mouillant présent à une pression capillaire donnée dans ces régions proches des frontières, liée à l'extension et à la structure des amas finis, est déterminée par la morphologie de l'espace poreux. Le corps de l'échantillon n'étant pas affecté par l'imbibition superficielle, ces effets de bord se manifestent d'autant moins sur la saturation moyenne de l'échantillon portée sur la figure 3.5 que celui-ci est plus long. La courbe rouge donne la tendance lorsque la taille d'échantillon tend vers l'infini, avec la disparition de tout effet superficiel : saturation nulle tant que le seuil de percolation n'est pas franchi, et piégeage total du fluide non mouillant dès que l'amas infini de fluide non mouillant disparaît.

En principe, la trajectoire correspondant à un hypothétique échantillon de taille infinie devrait présenter une saturation strictement nulle jusqu'au seuil de percolation, suivie d'une rupture de pente et d'une croissance brutale de la saturation (trajectoire rouge Fig. 3.5). C'est ce qu'indique la théorie de la percolation (§ A.8.2), mais cela n'est pratiquement jamais observé expérimentalement. Ce qui se passe au voisinage du seuil de percolation est en effet très particulier. La théorie de la percolation prévoit que l'amas infini envahissable qui apparaît soudainement au seuil de percolation est un objet fractal du type de celui qui est représenté sur la figure 3.1-b. Il n'existe pas d'EVR pour ce type d'objet. Aucun échantillon réel, aussi grand soit-il ne peut contenir une partie représentative de l'amas infini¹. Le voisinage du seuil

¹ En toute rigueur, pour un échantillon de taille finie, le seuil de percolation n'est pas l'apparition de l'amas infini (au singulier, car il est unique en théorie de la percolation) mais d'un amas assez grand pour traverser cet échantillon particulier. Nul ne peut dire (et d'ailleurs, ça n'a pas de sens) si cet *amas traversant* est un morceau

de percolation se traduit donc, sur les trajectoires expérimentales, par un arrondi suivi d'une inflexion. Cette région de la courbe est fortement dépendante de la distribution spatiale particulière des pores dans l'échantillon utilisé, c'est une région critique, médiocrement reproductible d'un échantillon à l'autre.

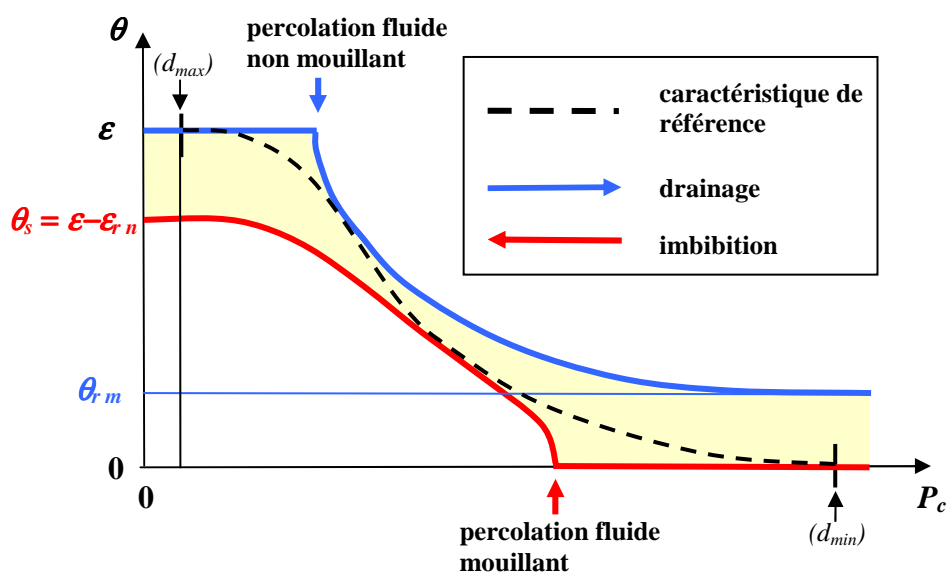


Fig. 3.6 Allure théorique des caractéristiques primaires d'imbibition et de drainage

Sur la figure 3.6, on a représenté l'allure théorique de la caractéristique capillaire d'imbibition primaire qui résulte de l'analyse précédente. Il suffit pour cela sur la figure 3.5 de remplacer en abscisse l'échelle des diamètres d par celle de la pression capillaire, proportionnelle à $1/d$. Seule la caractéristique limite correspondant à un échantillon de taille infinie a été retenue, car elle seule caractérise l'espace poreux indépendamment de la taille d'échantillon considéré. En ce qui concerne le drainage primaire, tous les phénomènes qui se succèdent lors de l'imbibition se reproduisent, pour des valeurs croissantes cette fois de la pression capillaire.

Du schéma théorique à la réalité

La description proposée du processus de déplacement immiscible est largement tributaire de la théorie de la percolation et du schéma des pores cylindriques. Les formes de caractéristiques capillaires observées expérimentalement pour des matériaux poreux réels sont souvent assez éloignées de l'allure théorique représentée figure 3.6. En particulier, les effets de seuil de percolation sont souvent fortement adoucis, voire complètement estompés, et le piégeage du fluide mouillant au drainage n'est pas toujours nettement observé.

de l'amas infini ou de l'un des grands amas finis qui se développent avant le stade de la percolation et coexistent avec lui au seuil et au delà.

En dehors de l'explication liée au caractère fractal de l'amas de percolation proposée ci-dessus et de celles qui seront indiquées par la suite pour le cas des fluides compressibles et volatils, l'hypothèse des pores cylindriques de section circulaire peut également être invoquée pour expliquer ces écarts entre le modèle de la percolation et l'observation. Les expériences conduites sur des poreux artificiels gravés (« micromodèles ») ont permis de mettre en évidence, dans des pores prismatiques à section rectangulaire, la présence, dans les dièdres des canaux occupés par le fluide non mouillant, de coins de fluide mouillant présentant une interface cylindrique parallèle à l'arête du canal¹. Cette configuration de la phase mouillante, parfaitement compatible avec les règles de la capillarité et du mouillage, permet en principe d'établir entre tous les pores envahissables par le fluide mouillant la communication qui serait impossible sans les dièdres des canaux. En l'absence de limitations d'accessibilité, la phase initiale de l'imbibition serait profondément modifiée et la caractéristique d'imbibition se confondrait dans cette partie avec la caractéristique de référence. Au drainage, le piégeage du fluide mouillant n'aurait plus lieu, donnant une caractéristique également confondue avec la caractéristique de référence dans sa partie finale. L'hypothèse d'une forme prismatique des pores peut paraître assez artificielle, mais on peut imaginer dans les structures poreuses réelles, des effets de microrugosité de la surface des pores qui peuvent jouer un rôle comparable à celui des angles, et favoriser à des degrés divers la connexion de la phase mouillante.

Une forte réduction des limitations d'accessibilité des fluides peut également provenir d'une structuration semi-aléatoire de l'espace poreux favorisant l'interconnexion entre pores de diamètres proches (réseaux corrélés).

1.3 LE COUPLE LIQUIDE-GAZ

Les phénomènes de déplacement immiscible tels que nous venons de les décrire sont modifiés lorsque l'un des deux fluides est un gaz. Comme nous l'avons indiqué, le cas où le liquide est non mouillant est le moins fréquent, il sera examiné au paragraphe 3.3 à propos de la porométrie au mercure, admettons pour l'instant que le liquide est mouillant. La compressibilité du fluide non mouillant gazeux donne lieu à certaines modifications des caractéristiques capillaires, mais on conserve la condition d'immiscibilité si le gaz est rigoureusement insoluble. On sort du domaine de l'immiscibilité si le gaz est soluble dans le liquide. Lorsque le liquide est volatil, une situation encore nouvelle apparaît et se subdivise en deux nouveaux cas : a) la vapeur du liquide est seule en présence du liquide dans l'espace poreux ; b) elle est mélangée à un gaz non condensable (mais le cas échéant soluble). De plus la vapeur peut se condenser en film adsorbé à la surface des pores dont le volume est occupé par le gaz. Enfin les effets de ces diverses situations sur le processus de déplacement sont différents selon qu'il s'agit de drainage ou d'imbibition.

Une grande variété de situations peut donc se présenter selon les propriétés des fluides en présence, s'ajoutant à la diversité déjà mentionnée due à la forme des pores et à la

¹ R. Lenormand, C. Zarcone, A. Sarr : Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. *Journal of Fluid Mechanics*, 135:337-353, 1983.

structuration de l'espace poreux dans son ensemble. Plutôt que de procéder à l'examen fastidieux de toutes ces situations et de leurs effets sur les caractéristiques capillaires, nous les évoquerons à propos des divers procédés expérimentaux de caractérisation présentés au paragraphe 3 ci-après et au chapitre 4.

1.4 LA FORME VAN GENUCHTEN

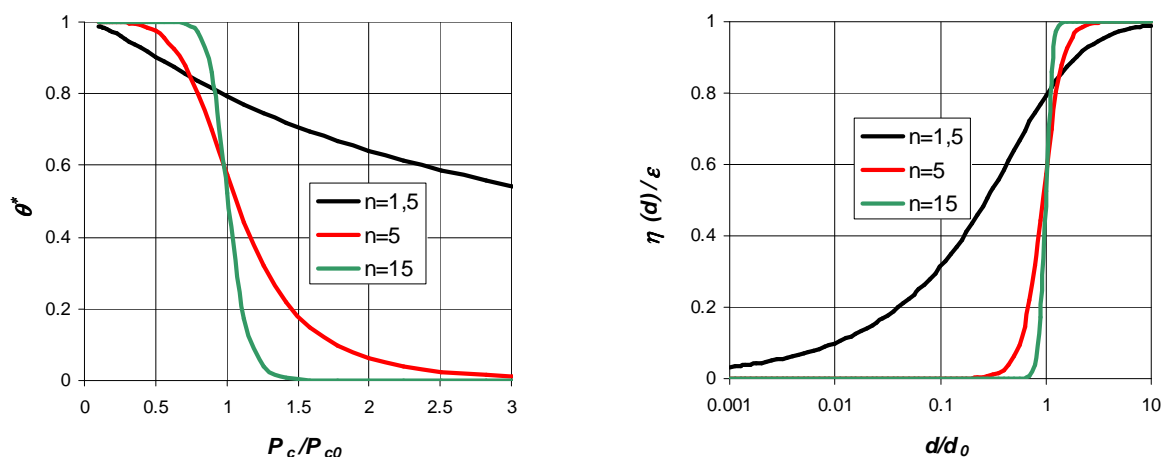


Fig. 3.7 (a) Caractéristiques capillaires de Van Genuchten (b) Distributions porométriques correspondantes

Van Genuchten¹ a proposé une équation type pour représenter les caractéristiques capillaires, dans la grande variété des formes possibles :

$$\theta^* = \frac{\theta - \theta_{r,m}}{\theta_s - \theta_{r,m}} = \left[1 + \left(\frac{P_c}{P_{c0}} \right)^n \right]^{-m} \quad [3.2]$$

Le paramètre P_{c0} est lié, pour m et n donnés, à l'extension de la caractéristique sur l'échelle des pressions, en relation, selon la Loi de Laplace, avec le diamètre minimum de la distribution porométrique. Les exposants m et n permettent de moduler la forme de la courbe, liée à l'étalement de la distribution porométrique et de distinguer entre imbibition et drainage. La relation $m = 1 - 1/n$ entre ces exposants est souvent adoptée pour les sols. Dans la définition de la saturation normée θ^* , les paramètres permettent de tenir compte d'éventuels effets de piégeage en fin d'imbibition ($\theta_{r,m} = 0$, $\theta_s < \epsilon$) ou en fin de drainage ($\theta_s = \epsilon$, $\theta_{r,m} \neq 0$). La forme mathématique ne permet pas de reproduire rigoureusement les parties rectilignes des caractéristiques provenant des phénomènes de percolation et de piégeage prévues théoriquement (Fig. 3.6), mais on peut s'en rapprocher fortement en modulant les exposants m et n (Fig. 3.7-a).

¹ Van Genuchten M Th : A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society American Journal*, vol. 44, 1980.

La figure 3.7-a montre quelques caractéristiques capillaires de la forme proposée par Van Genuchten, obtenues avec la condition $m = 1 - 1/n$. La distribution porométrique correspondante, si ces caractéristiques sont considérées comme des caractéristiques de référence (§ 1.2.1), est représentée figure 3.7-b avec une échelle logarithmique des diamètres. La distribution se rétrécit à mesure que l'exposant n augmente.

Il est clair que cette forme mathématique est purement empirique, mais elle est suffisamment souple pour permettre l'ajustement sur les caractéristiques expérimentales dans une large variété de cas. Conçue par son auteur en vue de la physique des sols, elle a été utilisée de façon satisfaisante pour représenter le comportement d'une grande variété d'autres matériaux poreux. Cette forme analytique est particulièrement commode pour évaluer la perméabilité des matériaux au moyen du modèle de Mualem (article cité) et pour la simulation numérique des transferts¹. En raison de son caractère empirique, il faut cependant s'attendre à ce que la forme de Van Genuchten ne convienne pas pour les matériaux présentant une distribution porométrique trop particulière, par exemple les distributions bimodales.

1.5 ORDRES DE GRANDEUR

La figure 3.8 indique le domaine porométrique couvert par quelques matériaux. À l'échelle des diamètres de pores est associée une échelle des pressions capillaires, calculée sur la base de l'équation de Laplace [3.1], le fluide mouillant étant l'eau à la température de 20 °C ($\sigma = 0,073 \text{ Nm}^{-1}$ en présence de l'air ou du vide), supposée parfaitement mouillante ($\alpha = 0$). L'échelle de la pression capillaire est également donnée en termes de colonne d'eau (CE), selon l'usage en physique des sols (1 bar \cong 10 m CE). L'humidité relative (HR) correspondante ϕ est calculée au moyen de la loi de Kelvin [1.5].

Les indications concernant les matériaux portées sur ce tableau sont toutes sujettes à discussion, elles ne prétendent pas être plus que des ordres de grandeur. La classification des pores en trois catégories et l'intervalle des tailles de pore attribué à chacune d'elles varient selon les auteurs et les communautés scientifiques. En ce qui concerne la plage couverte par la distribution porométrique, pour les catégories génériques comme « sols courants » ou « mortiers de construction » par exemple, des sous-classifications peuvent être définies, et la plage couverte par la porométrie d'un matériau particulier peut être beaucoup plus étroite que celle de la catégorie dans son ensemble.

La distribution porométrique des argiles dépend fortement de leur état hydrique, elles sont souvent sujettes à la microfissuration au séchage, même sous une humidité relative modérée. Le domaine porométrique et la structuration de l'espace poreux des ciments et mortiers dépendent beaucoup des conditions de fabrication, notamment de la quantité d'eau de gâchage (« rapport eau/ciment »). Les terres cuites, dans lesquelles les particules argileuses jouant le rôle de liant ont été plus ou moins soudées à la cuisson, présentent souvent un espace poreux à forte surface spécifique, qui peut être attribuée à un effet de microrugosité des parois plutôt qu'à un véritable volume poreux. Les tailles typiques de la microrugosité peuvent être ou non

¹ Logiciel *Hydrus* : http://www.pc-progress.cz/Pg_Hydrus_1D.htm

considérées comme partie intégrante de la distribution. On voit qu'en matière de distribution porométrique, et sans parler des autres propriétés également déterminantes pour le comportement, chaque matériau est un cas spécifique qui demanderait un développement spécial.

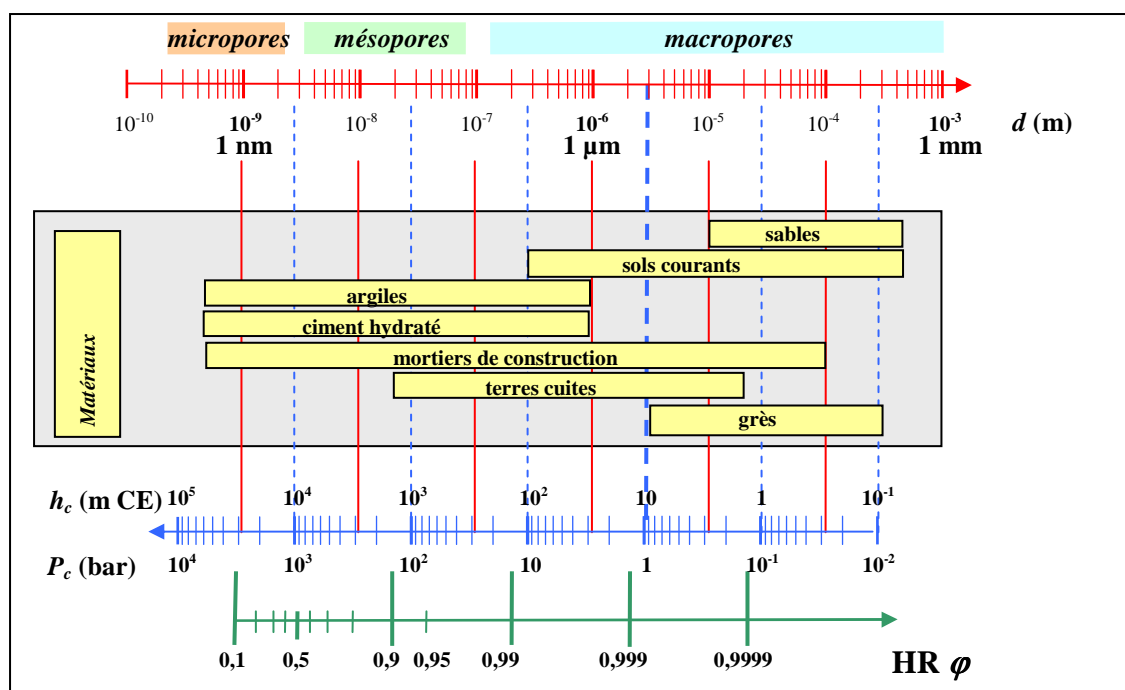


Fig. 3.8 Étendue de la distribution porométrique de quelques matériaux et étalement correspondant de leur caractéristique capillaire (eau à 20°C).

1.6 LE CAS DES MATÉRIAUX DÉFORMABLES

Dans le cas des matériaux qui sont sujets à déformation selon l'état de saturation, les variations des dimensions extérieures de l'échantillon s'accompagnent souvent d'une fissuration interne au drainage et surtout au séchage, et éventuellement de la reconsolidation à la réhumidification. La fissuration proprement dite (variations du volume extérieur exclues) n'engendre pas de variation sensible de la porosité totale du matériau car le volume de la phase solide est invariable, tout au moins lorsque celle-ci est minérale. La fissuration modifie en revanche profondément la distribution porométrique en redistribuant la porosité totale en faveur des pores de grandes dimensions par la création des fissures au détriment des pores les plus fins dont le volume diminue par tassement de la matrice solide.

Il faut alors tenir compte, dans la mesure de la saturation, des variations du volume extérieur de l'échantillon. Par ailleurs, il faut garder en mémoire que la caractéristique capillaire obtenue moyennant cette correction résulte des lois de la capillarité (loi de Laplace et mouillage) agissant dans le cadre d'un espace poreux dont la morphologie et la distribution porométrique elles-mêmes évoluent avec la pression capillaire. Tant que la pression capillaire est la seule variable gouvernant les deux phénomènes, il n'est pas *a priori* nécessaire de chercher à séparer leurs contributions respectives à la forme de la caractéristique capillaire. Cependant, on ne peut évidemment utiliser celle-ci pour en déduire, comme on le fait pour les matériaux indéformables, une distribution porométrique qui est par nature évolutive.

En présence de contraintes autres que la pression capillaire et notamment lorsque des charges mécaniques extérieures sont appliquées, les déformations de l'échantillon ou du massif poreux aussi bien que la morphologie de l'espace poreux dépendent de ce second facteur. Il est clair que les caractéristiques capillaires ne suffisent plus à caractériser le comportement du matériau. On s'écarte ici de notre propos pour entrer dans le domaine de la poromécanique.

2 MÉTROLOGIE DE LA CAPILLARITÉ

2.1 MESURE DE LA PRESSION CAPILLAIRE. TENSIONNOMÈTRE.

La mesure de la pression capillaire se pratique au moyen d'un *tensionnometre* dont le principe est schématisé figure 3.9.

Rôle de la cellule poreuse

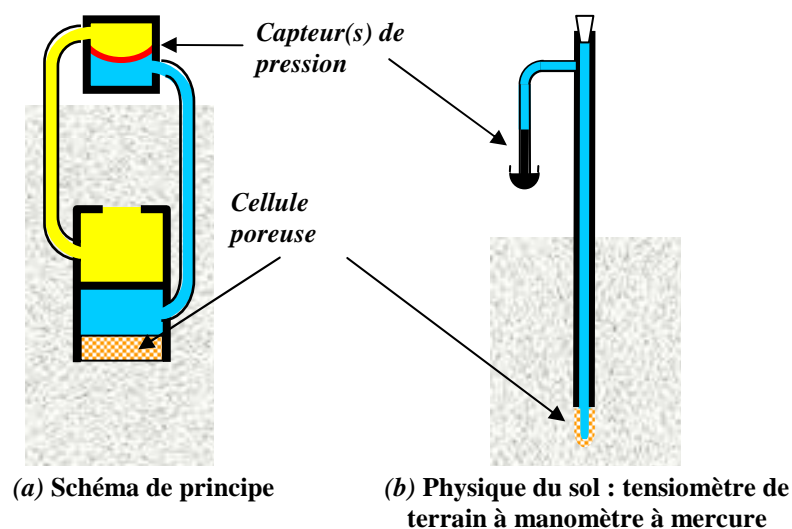


Fig.3.9 Mesure de la pression capillaire : tensionnometre

La cellule poreuse assure la transmission de la pression du fluide mouillant au compartiment correspondant du tensionnometre. Pour qu'elle remplisse correctement sa fonction, elle doit être faite d'une matière mouillable ayant une distribution porométrique telle que dans toute la gamme de pression capillaire pour laquelle le tensionnometre est conçu, elle reste nettement en dessous du seuil de percolation du fluide non mouillant sur la courbe de drainage (Fig. 3.6). On utilise pour cela des céramiques à distribution porométrique étroite. Ainsi, la cellule poreuse, saturée du fluide mouillant avant utilisation, joue le rôle de membrane semi-perméable traversée par le seul fluide mouillant et transmettant sa pression au compartiment correspondant du tensionnometre. Le contact entre la cellule poreuse et le matériau doit être excellent. Si, en effet, un interstice trop important les sépare, il sera occupé par le fluide non mouillant et la transmission de la pression ne sera plus assurée. Pour favoriser le contact, en particulier lorsque le tensionnometre est implanté dans un matériau consolidé, il est recommandé d'appliquer entre la cellule et le matériau une couche d'argile qui restera en principe suffisamment saturée de fluide mouillant pour assurer la transmission de la pression.

Le second compartiment du tensionnometre, destiné au fluide non mouillant, doit au contraire être mis au contact du matériau par l'intermédiaire d'un orifice ou d'une grille à maille suffisamment large pour que le fluide mouillant ne puisse pas s'y introduire par capillarité.

Mesure des pressions

La pression des deux fluides est transmise soit à des capteurs de pression séparés, soit à un capteur de pression différentiel qui indiquera directement la pression capillaire. Celui-ci peut le cas échéant être intégré dans le tensiomètre lui-même. Différents capteurs de pression peuvent être utilisés. Il peut s'agir de simples manomètres à colonne de mercure comme dans le cas des tensiomètres de terrain traditionnels (Fig. 3.9-b), ou de capteurs à membrane déformable équipée de jauges extensométriques (Fig. 3.9-a).

La contiguïté de chacune des deux phases depuis le matériau jusqu'aux chambres du capteur de pression doit être assurée. Des dispositifs de purge doivent être prévus pour cela. Lorsque le capteur de pression est éloigné du tensiomètre proprement dit et placé à une altitude différente, les différences de pression hydrostatiques entre ces deux points dans chacun des deux fluides doivent être prises en compte pour corriger l'indication du ou des capteur(s) de pression.

Dans le cas où le fluide non mouillant est constitué par l'atmosphère ambiante, on peut admettre que celle-ci est à pression uniforme au sein de l'échantillon ou du massif poreux étudié comme à l'extérieur. Cette hypothèse est pleinement justifiée lorsque les fluides sont à l'équilibre dans le massif poreux, le gradient de pression hydrostatique dans l'atmosphère étant négligeable par rapport à celui qui règne dans le liquide. En revanche, durant les processus de transfert, cette hypothèse demande à être justifiée et discutée, et peut dans certaines circonstances être mise en défaut. L'hypothèse est généralement admise sans plus de discussion par les physiciens des sols, y compris dans l'étude des phénomènes de transfert. Dans ces conditions, le circuit de mesure de la pression locale du fluide non mouillant devient inutile et peut être éliminé du dispositif (Fig. 3.9-b).

Cavitation du liquide mouillant

Nous avons remarqué au chapitre 1 (§ 2.3) qu'en présence d'un gaz interstitiel à la pression ambiante de l'ordre de 1 bar, le liquide est porté à une pression qui devient négative dès que la pression capillaire atteint cette valeur. La figure 3.8 montre que cela se produit aisément pour de nombreux matériaux, y compris les sols. Les pressions de liquide négatives peuvent parfaitement exister au sein du poreux et de la cellule poreuse du tensiomètre (Chap. 2, § A.1.3), mais ne peuvent pas être transmises au circuit de mesure du tensiomètre, où le liquide se vaporisera inévitablement. Il est donc impossible de mesurer directement au moyen d'un tensiomètre une pression capillaire qui dépasse la pression gazeuse¹. En pratique, la pression capillaire maximale mesurable est limitée en outre par la dépression hydrostatique

¹ Dans les dispositifs comme la plaque de pression de Richards (§ 3.2 ci après) où la pression capillaire est engendrée par une pression du gaz P_g supérieure à 1 bar, le tensiomètre est utilisable presque jusqu'à une pression capillaire égale à P_g . Par ailleurs, lorsque la pression capillaire dépasse la pression gazeuse ambiante, une cellule poreuse peut néanmoins être utilisée pour transmettre la pression capillaire qui se traduira dans la cellule, selon la loi de Kelvin, par le taux de saturation de la vapeur qui règne dans le poreux, et qui peut être mesuré par un moyen approprié (Chap. 4, § 1.1.2).

dans le circuit de transmission et par le dégazage de l'eau dans celui-ci. Pour limiter cet effet, on utilise de l'eau dégazée sous vide.

Temps de réponse

Quel que soit le type de capteur de pression adopté, la mise en équilibre du système exige l'échange avec le matériau d'un volume plus ou moins important de fluide mouillant (ou des deux fluides), correspondant au déplacement de la colonne de mercure ou à la déformation de la membrane (Fig. 3.9). Cet échange de fluide est un phénomène dynamique caractérisé par un certain temps de réponse du tensiomètre. De plus, l'écoulement des fluides dans le matériau même perturbe plus ou moins son état capillaire dans le voisinage du tensiomètre. Dans le pire des cas, cette perturbation locale peut persister assez durablement et compromettre la représentativité de la mesure. Pour minimiser ces perturbations, aussi bien que pour réduire le temps de réponse, il est clair qu'il faut limiter autant que possible le volume fluide à échanger lors de la mise en équilibre, et pour cela préférer les capteurs à membrane. La présence de bulles d'air dans les circuits mal purgés, même si elle ne rompt pas la contiguïté du liquide, est un facteur d'augmentation du temps de réponse en raison des variations de volume des bulles avec la pression dans le circuit.

La résistance hydraulique de la cellule poreuse est le second facteur déterminant du temps de réponse de l'appareil. Cette résistance à l'écoulement du fluide mouillant entre le tensiomètre et le matériau dépend de l'épaisseur de la cellule et de sa perméabilité. En augmentant le diamètre de pore typique de la cellule, on améliore sa perméabilité et on réduit le temps de réponse, mais on réduit le niveau de pression capillaire que la cellule poreuse peut supporter sans se désaturer. La porométrie de la cellule doit donc être optimisée en fonction de la gamme de pression capillaire visée.

2.2 MESURE DE LA SATURATION

2.2.1 Saturation et grandeurs connexes

La mesure directe des saturations par gravimétrie se pratique sur un échantillon de poreux par extraction et pesée du ou des fluides. Nous nous limiterons au cas du couple capillaire atmosphère / eau (ou autre liquide évaporable). L'extraction de l'eau¹ peut alors se faire par différents procédés de séchage plus ou moins élaborés, nous y reviendrons au paragraphe 2.3...3. Dans le cas des expériences mettant en jeu deux liquides immiscibles, telles qu'elles sont pratiquées en génie pétrolier par exemple, des procédés d'extraction et de séparation beaucoup plus complexes doivent être employés.

La saturation volumique θ telle qu'elle a été définie (Chap.1, § 2.4.2) est la variable qui sera la plus commode ultérieurement pour l'étude des transferts de fluide en poreux. Cependant,

¹ Dans tout ce qui suit, nous parlons d'eau par commodité, mais les mêmes procédés peuvent s'appliquer à tout liquide mouillant, sauf ceux qui se fondent sur les propriétés particulières de l'eau et notamment la présence d'hydrogène.

dès lors qu'on parle de mesure et particulièrement de gravimétrie, diverses notions connexes employées notamment par les mécaniciens des sols sont impliquées.

La matière qui constitue la matrice solide est caractérisée par la **masse volumique matricielle** (ou granulaire pour les mécaniciens des sols) ρ_m . C'est en général une moyenne pondérée qui dépend de la composition de la matrice solide. En vue d'évaluations grossières, la masse volumique de la silice, 2700 kg m^{-3} , peut être retenue comme ordre de grandeur de référence pour la plupart des sols et des minéraux.

La masse volumique apparente, ou **masse volumique sèche** (ρ_d , *dry density* en anglais) d'un poreux ne contenant aucun fluide, mis à part l'air atmosphérique de masse négligeable, se mesure par le quotient de la masse d'un échantillon et de son volume extérieur. Elle est liée à la porosité ε par :

$$\rho_d = \rho_m (1 - \varepsilon) \quad [3.3]$$

La masse volumique matricielle est en pratique considérée comme invariable, tandis que la masse volumique sèche peut, pour les poreux déformables, varier en même temps que la porosité sous l'effet de la capillarité du liquide mouillant occupant partiellement l'espace poreux et de la contrainte mécanique appliquée.

La quantité d'eau (ou autre fluide mouillant) présente dans l'échantillon est accessible à la gravimétrie sous la forme de la **teneur en eau massique**, notée W (comme *water content*) par les mécaniciens des sols. C'est le quotient de la masse d'eau et de la masse de solide contenues dans l'échantillon. Sa détermination ne nécessite que deux pesées de l'échantillon, dans son état humide, et après élimination de l'eau. Même si le séchage dégrade la structure poreuse de l'échantillon ou modifie son volume extérieur, la masse de matrice solide n'est pas affectée (sauf dégradation chimique), et W reste correctement mesuré.

La teneur en eau massique est liée à la saturation volumique θ par :

$$W = \frac{\rho_l \theta}{\rho_d} \quad [3.4]$$

2.2.2 La pycnométrie

La pycnométrie¹ consiste à mesurer le volume d'un objet solide par immersion dans un liquide ou dans un gaz. Couplée à une pesée, elle donne accès à la masse volumique.

Le *pycnomètre à eau* (ou autre liquide) est un simple récipient de verre dont le bouchon est ajusté très précisément à l'émeri, et muni d'un capillaire marqué d'une gravure afin de contrôler très précisément le volume d'eau qu'il contient. L'objet, préalablement pesé, est

¹ La racine grecque « pycno » désigne la densité, la compacité. La pycnométrie est la mesure de la densité.

immergé dans le pycnomètre et le volume d'eau déplacé est déterminé par pesée différentielle.

Ce procédé pose problème pour la mesure du volume extérieur d'un objet poreux car l'eau servant à l'immersion s'imbibe plus ou moins spontanément dans l'échantillon, mais de façon mal contrôlée en raison du piégeage de l'air. Le volume extérieur de l'échantillon peut être obtenu par la pycnométrie à l'eau pratiquée sur un échantillon préalablement saturé, sous réserve qu'il s'agisse d'un poreux indéformable et suffisamment cohérent pour résister à ce traitement (voir le procédé de saturation § 2.3.2 ci-après). Par ailleurs, la pesée de l'échantillon saturé et après séchage donne accès à la masse de l'eau saturant l'échantillon, puis à son volume, connaissant la masse volumique de l'eau. Le rapport de ces deux volumes donne la porosité ε . La masse volumique sèche ρ_d découle également de ces mesures, la masse sèche et le volume extérieur de l'échantillon étant connus. La masse volumique matricielle ρ_m s'en déduit enfin par la relation [3.3]. Il est clair que ce procédé est à exclure pour les matériaux déformables dont le volume extérieur varie avec la saturation.

La pycnométrie *au gaz* (à l'hélium en général, ce gaz étant inerte et peu adsorbable) consiste à introduire l'objet (poreux ou non) dont on veut mesurer le volume solide dans une enceinte de volume connu avec précision. Un vide poussé est ensuite appliqué de façon à éliminer l'air contenu dans l'enceinte, y compris dans l'échantillon lorsqu'il est poreux, ainsi que les gaz qui peuvent y être adsorbés. Une quantité connue d'hélium est ensuite introduite dans l'enceinte et la pression est mesurée après équilibrage. L'équation d'état des gaz parfaits permet d'en déduire le volume effectif occupé par le gaz, puis le volume du solide par différence avec celui du récipient. La pesée de l'échantillon permet d'en déduire la masse volumique matricielle ρ_m avec une grande précision.

Il est à noter que la pycnométrie au gaz fournit le volume de la phase solide, mais non le volume extérieur de l'échantillon s'il est poreux. Celui-ci doit être déterminé par ailleurs si on souhaite accéder à la masse volumique sèche, puis à la porosité par la relation [3.3] dans laquelle la masse volumique matricielle est fournie par la pycnométrie au gaz. L'intérêt du pycnomètre à hélium pour la caractérisation de l'espace poreux est donc limité, au regard du coût de l'appareil. Sa précision est illusoire en ce qui concerne les poreux dont les propriétés sont en général médiocrement reproductibles. Le pycnomètre à eau qui permet d'obtenir les mêmes résultats est suffisamment précis.

2.2.3 Gravimétrie et volumétrie

La saturation volumique θ est plus difficile à déterminer que la teneur en eau massique, car les pesées ne suffisent pas. Il faut en effet déterminer d'une part le volume extérieur de l'échantillon, d'autre part le volume du liquide qu'on en a extrait. Ce dernier est facilement accessible, connaissant la masse volumique du liquide, par deux pesées de l'échantillon, dans son état humide, et après élimination de l'eau.

Le volume de l'échantillon quant à lui est directement accessible lorsqu'il a une forme simple dont les dimensions sont mesurables. C'est le cas des échantillons cylindriques obtenus par carottage dans un massif de sol et soigneusement tronçonnés, ou des échantillons usinés dans un matériau poreux bien consolidé. Le volume extérieur d'un échantillon de forme irrégulière, d'un fragment, est moins facilement accessible. Il peut être mesuré par pycnométrie après saturation comme il a été indiqué ci-dessus.

Pour certains matériaux, les dimensions de l'échantillon peuvent être modifiées par les variations de saturation qui lui sont éventuellement imposées ultérieurement. C'est le cas notamment de certaines argiles. On doit mesurer ces variations dimensionnelles (ce qui n'est possible que pour un échantillon de forme régulière) et en tenir compte pour le calcul de la saturation dans chacun des états étudiés.

Gravimétrie et protocole expérimental

La saturation et le séchage qui sont nécessaires aux déterminations gravimétriques s'accompagnent le plus souvent d'un endommagement plus ou moins important de l'échantillon et de sa structure poreuse. Il ne faut donc les pratiquer qu'une fois que toutes les opérations et mesures prévues par le protocole expérimental sont terminées. Par exemple, pour la détermination de la caractéristique capillaire au cours du drainage ou de l'imbibition, l'échantillon sera pesé à chaque étape du processus, et c'est seulement à la fin que sera réalisée la pesée à sec après séchage nécessaire pour déterminer les saturations aux différents stades.

Dans le cas de l'étude expérimentale de la dynamique et de la spatialisation d'un phénomène de transfert, les mesures de saturation doivent être localisées dans le temps et dans l'espace. Chaque échantillon servant à la mesure de saturation doit être prélevé par carottage dans le massif soumis à l'expérimentation en un point donné et à un instant donné. Cela demande une optimisation des tailles du massif et des échantillons prélevés ainsi que des dates de prélèvement afin de limiter les dégâts subis par le massif. Un tel protocole perturbe inévitablement le déroulement du phénomène étudié.

On peut s'affranchir de cette perturbation en conduisant l'expérience à l'identique sur plusieurs massifs semblables simultanément. Il s'agit souvent de processus unidimensionnels pratiqués sur des colonnes de matériau. Chacune des colonnes soumises au même protocole est sacrifiée à une date donnée et tronçonnée pour déterminer la répartition spatiale de la saturation à cette date. Ce procédé assez lourd se heurte en outre dans le cas des matériaux inhomogènes à la difficulté de pouvoir disposer de plusieurs colonnes identiques.

Pour l'étude expérimentale des phénomènes dynamiques, il est donc préférable d'adopter une méthode indirecte mais non destructive de mesure de la saturation. Nous donnons ci-après un aperçu des procédés non destructifs.

2.2.4 Gammadensimétrie

Ce procédé (Fig. 3.10) employé au laboratoire est basé sur l'absorption du rayonnement γ par la matière condensée. Un faisceau collimaté est produit par une source, traverse le massif étudié qui l'absorbe partiellement, et le rayonnement non absorbé est capté par un détecteur. L'électronique de détection permet d'éliminer toutes les longueurs d'onde autres que celle qui correspond au pic principal d'émission de la source, notamment les rayonnements secondaires produits par l'absorption du rayonnement. L'ensemble peut être monté sur un chariot mobile pour procéder à la mesure en différents points successivement.

L'absorption du rayonnement sur un parcours élémentaire dx est proportionnelle à l'intensité locale et à la masse de matière rencontrée, avec un coefficient d'absorption α_i propre à chaque composé chimique. L'intensité du rayonnement décroît ainsi de façon exponentielle avec la distance parcourue x . L'intensité I qui parvient au détecteur après la traversée de l'épaisseur d du massif est :

$$I = I_0 \exp[-(\sum \alpha_i \rho_i) d]$$

Pour l'étude du transfert en poreux indéformable d'eau (ou autre liquide) en présence de l'atmosphère ambiante qui n'absorbe pratiquement pas le rayonnement, la concentration volumique des divers composés de la matrice solide est invariable, et seule varie la concentration du liquide, qui s'écrit $\rho_l \theta$. La loi d'absorption s'écrit alors :

$$I = I_0 \exp[-\overline{\alpha_s \rho_s} d] \exp[-\alpha_l \rho_l d \theta]$$

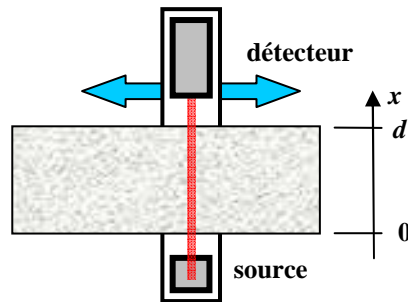


Fig. 3.10 Dispositif gammamétrique mobile

Si on dispose d'une mesure de référence de l'intensité du faisceau ayant traversé le massif à l'état sec, les variations ultérieures de l'intensité donnent accès à la saturation volumique, connaissant le coefficient d'absorption du liquide. Lorsque le dispositif est mobile, il est recommandé d'effectuer la mesure en des points prédéterminés et de mesurer l'intensité de référence pour chacun d'eux, afin de s'affranchir de l'imparfaite homogénéité de la densité matricielle. Le rayonnement est en fait constitué d'impulsions distribuées aléatoirement dans le temps correspondant chacune à un photon \square . L'intensité est déterminée par comptage sur une durée qui croît comme le carré de la précision exigée. Typiquement, on adopte des durées de quelques minutes, ou plus quand le phénomène étudié est suffisamment lent.

Pour l'étude des matériaux déformables, il existe des dispositifs comportant deux sources émettant deux rayonnements qui donnent lieu à des coefficients d'absorption différents pour le liquide et pour la matrice solide. La double information obtenue permet dans certaines conditions de déterminer à la fois les variations de la concentration du liquide et de celle du solide.

2.2.5 Humidimétrie neutronique

L'humidimètre à neutrons est un appareil utilisé sur le terrain par les physiciens des sols, les agronomes, les hydrologues, et d'autres. La sonde, mobile dans un tube d'accès, peut être placée à des profondeurs variables allant jusqu'à quelques mètres.

Les neutrons à forte énergie émis par la source sont ralentis (ou « thermalisés ») par les chocs avec les atomes du sol. Les chocs les plus efficaces sont ceux qui ont lieu avec les atomes de même masse que les neutrons, c'est à dire l'hydrogène. Dans la mesure où le sol ne contient pas trop de composants hydrogénés hormis l'eau, la thermalisation sera essentiellement sensible à la concentration volumique de l'eau. Le détecteur mesure la concentration des neutrons lents par comptage d'impulsions. Un étalonnage, dépendant légèrement de la minéralogie du sol, est nécessaire pour relier le taux de comptage à la saturation volumique en eau.

La région d'influence de la source où sont produits les neutrons lents a un diamètre de l'ordre de la dizaine de centimètres. La saturation mesurée représente donc une moyenne dans un volume de cette taille. Il est donc clair que l'humidimètre à neutrons n'est pas l'instrument idéal pour les physiciens du sol en vue d'étudier finement les processus de transfert de l'humidité. Il est employé, associé à d'autres mesures, pour établir des bilans hydriques locaux entre évaporation, infiltration et stockage de l'humidité à l'échelle de la parcelle agronomique.

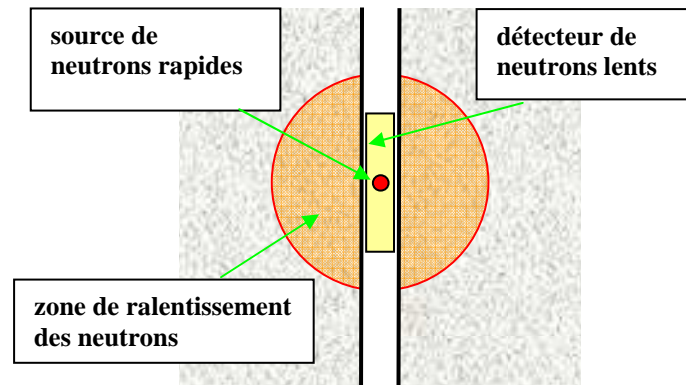


Fig. 3.11 Humidimètre neutronique

2.2.6 Autres procédés

Plusieurs autres procédés de mesure ou d'évaluation de la saturation fondés sur l'électromagnétisme sont employés au laboratoire ou sur le terrain, à des échelles extrêmement variées. Nous nous limiterons à énumérer les principaux sans entrer dans le détail, car, comme l'humidimètre neutronique, ce ne sont pas en général des instruments adaptés à l'étude des mécanismes de transfert ni à la détermination des propriétés des poreux.

Conductivité électrique et constante diélectrique des poreux

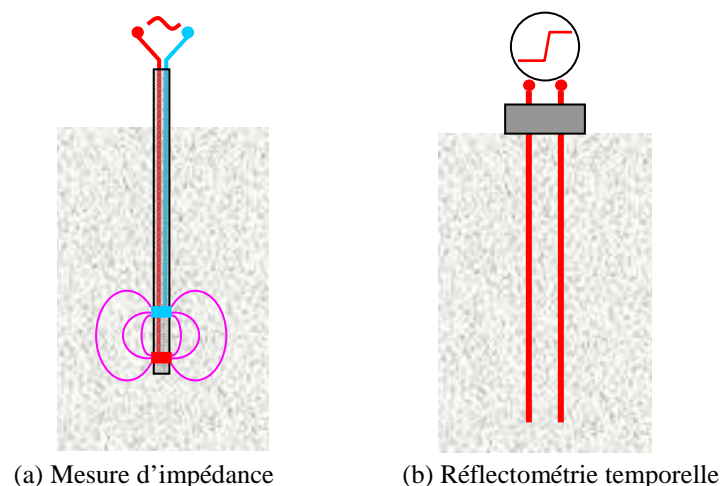


Fig. 3.12 Méthodes électriques et électromagnétiques

L'eau est, sauf exception, plus conductrice de l'électricité que la plupart des minéraux qui composent les poreux. Elle possède aussi une constante diélectrique exceptionnellement grande. Les poreux possèdent donc une conductivité et une constante diélectrique dépendant

fortement de la saturation en eau. C'est sur ces propriétés que reposent les dispositifs électriques de mesure de la saturation en eau.

Le volume de poreux situé dans le voisinage de deux électrodes (Fig. 3.12-a) constitue une impédance composée d'une résistance et d'une capacité. Selon la fréquence, l'appareil fonctionne plutôt comme un conductivimètre ou comme un capacimètre. Un étalonnage est en tout cas nécessaire. La conductivité de l'eau dépend fortement de la concentration en ions de l'eau, même si celle-ci est faible. L'exploitation de la conductivité n'est donc possible, au laboratoire, que moyennant un contrôle de la qualité de l'eau, et sur le terrain, sur les sites où la chimie de l'eau est stable.

Le capteur Boyoucos¹

Ce capteur est fondé sur le principe de conductivimétrie décrit ci-dessus. C'est un bloc de plâtre équipé d'électrodes qu'on implante dans le sol à différentes profondeurs. Le bloc se met en équilibre hydrique avec le sol environnant, c'est à dire adopte la pression capillaire ambiante. À cette pression capillaire correspond, sur la caractéristique capillaire *du plâtre*, une saturation qui détermine la conductivité mesurée. On voit donc que ce capteur est un indicateur, non de la saturation du sol, mais de celle du bloc de plâtre, et de la pression capillaire qui leur est commune. L'indication est au demeurant peu précise, en raison notamment de l'hystérésis. L'appareil est gradué de façon arbitraire. Il est peu utilisé comme moyen de mesure par les physiciens des sols, mais il est utile aux agriculteurs et agronomes pour déterminer le degré de « stress hydrique » auquel sont soumises les plantes² et piloter l'arrosage.

La réflectométrie temporelle (Time domain reflectometry, TDR)

Le capteur (Fig. 3.12-b) est constitué de deux électrodes parallèles dont la longueur est de l'ordre de 10 cm à 2 m selon la profondeur de matériau que l'on souhaite explorer. Un signal émis en tête se propage le long des électrodes à une vitesse $c/\sqrt{\kappa}$, c étant la célérité de la lumière et κ la constante diélectrique du milieu qui sépare les électrodes. Le signal se réfléchit à l'extrémité de la sonde, permettant de mesurer la vitesse de propagation et partant la constante diélectrique, qui est liée à la saturation en eau par la relation empirique de Topp. L'une des difficultés de la méthode est que cette relation d'étalonnage, établie pour un certain type de sol, devrait en principe être contrôlée voire redéterminée pour chaque matériau.

Lorsque la constante diélectrique varie le long des électrodes, ces variations engendrent des réflexions partielles du signal. La résolution des équations de Maxwell qui régissent la

¹ Boyoucos est un des pionniers de la science des sols.

² Le « point de flétrissement » est la pression capillaire au delà de laquelle les plantes peinent à exploiter l'eau du sol. Il est évalué par les agronomes au « pF 4,2 », le pF étant le logarithme décimal de la pression capillaire exprimée en cm CE. Cela correspond à une pression de 15 bar (voir Fig. 3.8). La réserve d'eau restant dans le sol au point de flétrissement est extrêmement variable, en termes de saturation, selon la nature du sol, mais elle est en tout cas inexploitable par la plante.

propagation du signal permet sous certaines hypothèses de reconstituer la distribution spatiale de la constante diélectrique par inversion du signal et d'accéder à une estimation de la distribution spatiale de la saturation en eau¹.

La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) ou protonique (RMP) résulte de l'interaction du spin porté par le noyau des atomes, auquel est associé un moment magnétique, avec un champ magnétique externe. Sans entrer dans le détail de ce phénomène complexe, indiquons qu'en présence d'un champ magnétique, les spins s'orientent à l'équilibre parallèlement à celui-ci. Une perturbation momentanée du champ magnétique est suivie du retour à l'équilibre des noyaux, appelé relaxation, qui donne lieu à un signal magnétique mesurable. L'analyse de ce signal, et notamment la mesure des temps de relaxation apporte de nombreuses informations sur le milieu soumis à la relaxation, débouchant sur des procédés d'imagerie exploités particulièrement dans le domaine médical, et sur des applications concernant les fluides occupant un milieu poreux².

Dans le cadre de ce manuel, il est prudent de ne pas entrer dans le détail de la physique mise en jeu dans le procédé. Son exploitation comme moyen d'investigation en poreux et l'interprétation de la mesure sont en cours de développement. Il s'avère très prometteur. Deux grands types de dispositifs ont été développés.

Les premiers sont exploités au laboratoire sur des échantillons de taille limitée soumis à un champ magnétique permanent. En particulier, la relaxation des spins protoniques associés à l'hydrogène de l'eau est un processus de diffusion sensible à la taille du domaine dans lequel elle se produit, autrement dit à la taille des pores dans lesquels l'eau est contenue. Une remarquable corrélation entre le spectre des temps de relaxation mesurés sur des échantillons saturés d'eau et les spectres de tailles de pores établis par porométrie au mercure a été mise en évidence par les ingénieurs de l'industrie pétrolière, et interprétée au moyen d'une loi de diffusion du moment magnétique dans un domaine fluide figurant le pore.

La seconde catégorie de dispositifs RMN est destinée à l'investigation sur site en particulier à grande échelle. Le procédé exploite le champ magnétique terrestre comme champ permanent. La perturbation magnétique quant à elle est fournie par une excitation électrique circulant dans une large boucle disposée à la surface du sol, dont le diamètre peut atteindre plus de 10 m. La boucle sert également à capter le signal de relaxation émis par le massif de sol. Ces procédés visent à déterminer la saturation en eau du domaine d'influence de la boucle. La recherche s'oriente vers l'analyse du signal de relaxation en vue d'estimer la répartition spatiale de la saturation.

¹ Luiz Antonio Pereira dos Santos, Thèse de doctorat, UJF Grenoble 1, 1997.

² K.-J. Dunn, D.J. Bergman, G.A. Latorraca : *Nuclear Magnetic Resonance. Petrophysical and logging applications*. Pergamon, 2002.

2.3 CHOIX ET TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS

2.3.1 Choix de la taille d'échantillon

Tous les éléments qui ont été indiqués précédemment concernant les structures poreuses et la physique des caractéristiques capillaires doivent être pris en compte pour choisir la taille des échantillons destinés à la détermination des caractéristiques. Ce choix soulève bien d'autres problèmes encore. C'est toujours le résultat d'un compromis entre plusieurs critères.

Taille d'échantillon, taille de l'EVR, hétérogénéité, effets de bord

Une mesure macroscopique quelconque effectuée à l'échelle d'un échantillon, par exemple la mesure gravimétrique de la saturation, est toujours l'évaluation d'une moyenne spatiale. Un échantillon est en somme la matérialisation du volume d'épreuve que nous avons évoqué au paragraphe 1.1.4. Il devrait donc en principe, pour la détermination des caractéristiques capillaires, être de taille supérieure à celle de l'EVR, laquelle est d'ailleurs une donnée relative, associée au degré de précision attendu de la mesure. Pour l'étude de phénomènes spatialisés du fait de la gravité ou de leur caractère dynamique, la taille d'échantillon requise est beaucoup plus grande que celle de l'EVR. Il est rare que ces préceptes puissent être appliqués rigoureusement. La notion d'EVR est en effet un outil théorique, utile pour justifier de façon rigoureuse les opérations de prise de moyenne indispensables à la formulation des lois de transfert en poreux (Chap. 5, § 3.3.1), mais quasi impossible à mettre en oeuvre en pratique, sauf à faire appel à des investigations disproportionnées avec le bénéfice qu'on peut en attendre.

Dans certains cas particuliers, des critères peuvent aider au choix de la taille d'échantillon. Par exemple dans le cas des matériaux granulaires, on peut adopter comme dimension minimale d'échantillon 20 fois la taille des plus gros grains. C'est évidemment arbitraire, un échantillon dont la taille sera 100 fois celle des plus gros grains sera évidemment plus représentatif.

On préfère en général adopter des stratégies d'échantillonnage empiriques. On peut par exemple, ayant choisi la taille plutôt par excès, répéter tout ou partie des mesures sur deux ou trois échantillons et contrôler que la variabilité des résultats reste dans des limites acceptables, c'est à dire pas trop éloignées de l'incertitude provenant de la méthode de mesure elle-même. On peut au contraire adopter une taille réduite d'échantillon, probablement inférieure à celle de l'EVR, répéter les mesures sur un grand nombre d'exemplaires et faire des moyennes.

Par ailleurs, la question de la taille d'échantillon et de la variabilité des mesures ne peut être séparée de celle de l'homogénéité du matériau étudié. Même en s'en tenant au cas d'un matériau de structure homogénéisable au sens du paragraphe 1.1.4, la variabilité des mesures effectuées sur plusieurs échantillons peut être attribuée soit à une taille des échantillons insuffisante par rapport à celle de l'EVR, soit à une hétérogénéité effective du massif dans lequel ils ont été prélevés. Rien ne permet de trancher entre ces deux hypothèses, mis à part ici encore de lourdes investigations.

Enfin, en ce qui concerne les caractéristiques capillaires, on a montré au paragraphe 1.2.3 que les effets de bords inévitables dans certaines phases du déplacement ont, sur la saturation moyenne mesurée, une influence variable selon la taille de l'échantillon. L'opérateur doit choisir entre deux options : surdimensionner l'échantillon pour rendre négligeables les effets

de bord, ou les accepter comme partie intégrante d'une caractérisation dépendant de la taille, et le cas échéant répéter les mesures pour plusieurs tailles.

Certaines de ces questions d'échantillonnage et des incertitudes qui en découlent ne sont certes pas spécifiquement liées à l'étude des poreux, elles interviennent dans tout protocole d'investigation expérimentale. Elles se posent cependant de façon particulièrement aiguë pour les matériaux poreux, car ils sont intrinsèquement hétérogènes à une certaine échelle microscopique, laquelle est cependant très grande par rapport à l'échelle moléculaire. La matière poreuse (et plus généralement la matière composite) présente cette particularité de ne pouvoir être traitée comme la matière homogène qu'en opérant pour toutes les variables en jeu une prise de moyenne sur l'EVR dont la taille est à définir en fonction de celle des pores.

L'effet gravitaire

Lorsqu'un liquide est en équilibre au sein d'un échantillon poreux, la gravité induit une différence de pression capillaire hydrostatique entre le haut et le bas de cet échantillon. À cet intervalle de pression capillaire correspond sur la caractéristique capillaire un intervalle de saturation dont la largeur dépend fortement de la forme de la caractéristique et de la hauteur de l'échantillon. Ce problème pose un nouveau choix à l'opérateur : il peut rendre négligeable le différentiel de saturation en minimisant la hauteur de l'échantillon, ou s'en accommoder et adopter un protocole de mesure adapté (voir § A.2).

La durée de mise en équilibre

La détermination expérimentale d'une caractéristique capillaire consiste à soumettre l'échantillon à différents états d'équilibre successifs. Le passage de l'un à l'autre de ces états est un phénomène transitoire impliquant des transferts au sein de l'échantillon et dans son environnement expérimental. La durée de la transition dépend de nombreux facteurs, et notamment de la taille d'échantillon. Dans le cas où la dynamique de la transition est contrôlée principalement par les transferts internes à l'échantillon, la taille d'échantillon a un rôle capital. Comme on le verra ultérieurement (Chap. 6, § 2.4) la transition entre deux états d'équilibre voisins est très souvent gouvernée par une équation de diffusion. La durée typique de la transition croît alors comme le carré de la taille de l'échantillon. Elle est par ailleurs inversement proportionnelle à la diffusivité du processus, laquelle dépend fortement, pour les transferts de fluide, de l'état de saturation.

Ces aspects dynamiques sont à prendre en compte dans la conception des protocoles expérimentaux. Il est essentiel de prévoir dans le dispositif expérimental et dans le protocole un moyen de contrôle rigoureux de l'état d'équilibre. Ce n'est pas un problème trivial, car la cinétique de mise en équilibre est en général exponentielle.

L'échantillon doit être dimensionné de telle façon que la durée typique d'équilibrage soit acceptable pour tous les états de saturation successifs. Ce n'est possible que si on dispose d'un ordre de grandeur des propriétés de transfert du matériau et de la diffusivité aux différents états de saturation, ce qui est rare. À défaut, on adoptera la plus petite taille compatible avec les autres contraintes. Les durées caractéristiques liées au dispositif expérimental doivent également être prises en compte.

Le choix d'une taille d'échantillon apparaît ainsi comme un problème d'une grande complexité. C'est toujours le résultat d'un compromis entre les divers critères énumérés ci-dessus et des contraintes propres à chaque méthode expérimentale. En outre, on dispose

rarement du moyen de quantifier ces critères, de sorte que le choix est généralement aussi le résultat d'un pari dont on ne saura qu'*a posteriori* s'il était judicieux.

Échantillons prélevés et échantillons reconstitués

Le prélèvement d'échantillons de tailles diverses dans les matériaux bien consolidés se fait par carottage rotatif au moyen d'un outil diamanté. Le carottage se pratique aussi dans les sols en place présentant une cohésion suffisante, par pression exercée au moyen d'un vérin. L'outil utilisé est un carottier cylindrique en acier muni d'une tresse coupante, prolongée par une ou plusieurs chemises de même diamètre intérieur coaxiales permettant de sectionner proprement les échantillons après prélèvement. Il est préférable de conserver l'échantillon dans sa chemise durant toutes les opérations qui lui seront infligées, certaines d'entre elles, en particulier la saturation, étant susceptibles de provoquer de graves dégâts comme on l'a vu au paragraphe 1.1.3.

Le carottage est difficile ou impossible pour les sols sableux dont la cohésion est très faible, même à saturation optimale. Pour ces matériaux, ainsi que pour les poreux granulaires artificiels tels que les billes de verre, les échantillons de laboratoire sont constitués par empilement des grains en prenant des précautions pour éviter la discrimination par stratification qui tend à s'opérer lorsque la granulométrie est trop étalée, ou multimodale. On réalise un empilement aussi compact que possible, afin d'obtenir une structure stable.

2.3.2 La saturation d'un échantillon

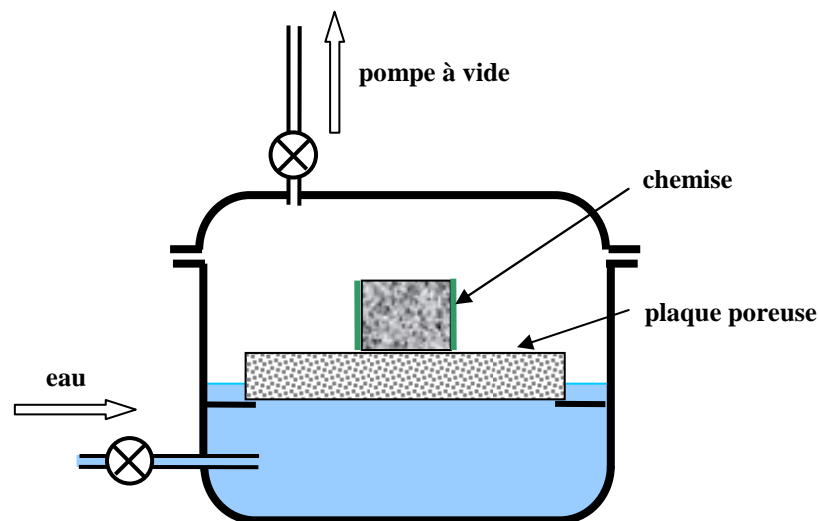


Fig. 3.13 Dispositif de saturation sous vide sans submersion pour matériau granulaire

Pour saturer un échantillon d'eau ou autre liquide mouillant, il faut se prémunir contre le piégeage du fluide non mouillant, l'air ambiant en général, en fin d'imbibition (§ 1.2.2). Si on procède à la saturation sans précaution, l'air piégé ne pourra être éliminé plus ou moins complètement que par dissolution dans le liquide, puis diffusion en phase liquide vers l'extérieur. Il faut pour cela maintenir l'échantillon sous pression capillaire nulle pendant une durée suffisante, qui peut être très grande car la diffusion en phase liquide est un phénomène très lent. La durée typique d'élimination de l'air piégé est sensiblement proportionnelle au carré de la taille de l'échantillon (§ 2.3.1).

Il est donc préférable d'éliminer l'air au préalable, en plaçant l'échantillon dans un dessiccateur à vide, et d'introduire le liquide après y avoir fait le vide durant un temps suffisant pour assurer l'élimination de l'air contenu dans l'échantillon. Cette durée dépend du matériau car l'air s'écoule au sein du poreux d'autant plus difficilement que sa porométrie est plus fine.

La saturation de l'échantillon, de même que toutes les opérations suivantes du protocole expérimental, doit être faite avec de l'eau préalablement désaérée sous vide. En effet, au cours de la saturation sous vide et dans les procédés gravitaires de drainage, l'eau contenue dans l'échantillon et dans l'ensemble du dispositif expérimental se trouve portée à une pression inférieure à la pression ambiante. Si elle n'a pas été désaérée, elle risque de libérer de l'air dissous dans l'échantillon et dans les circuits.

Les poreux consolidés peuvent être submergés sans inconvénient majeur au cours de la saturation. Il est au contraire fortement déconseillé de submerger les échantillons de sol ou autres poreux granulaires. Même si à saturation moyenne ils présentent une bonne cohésion, comme c'est le cas des sols limoneux et argileux, ils la perdront inévitablement dans l'état de saturation, et survivront difficilement à la submersion.

On ne peut se prémunir totalement contre les risques de modification structurale des milieux granulaires lors de la saturation. Pour éviter la submersion tout en approchant au mieux la pression capillaire nulle, on peut utiliser une plaque poreuse épaisse sur laquelle l'échantillon sera placé (Fig. 3.13). Cette plaque assure la transmission de la pression du liquide selon le même principe que dans le tensiomètre (§ 2.1).

2.3.3 Les procédés de séchage

Séchage à l'étuve

Le séchage consiste à placer l'échantillon dans une atmosphère où est maintenue une pression partielle de vapeur P_v inférieure à la pression de vapeur saturante P_{vs} , autrement dit une humidité relative ϕ inférieure à 1. Dans le séchage à l'étuve, cette faible humidité relative est obtenue en portant l'enceinte à une température supérieure à la température extérieure. En effet, lorsqu'on chauffe à pression constante l'air humide de l'atmosphère extérieure, ni la composition molaire de l'air humide, ni la pression partielle de la vapeur P_v ne changent, conformément à la loi des mélanges de gaz parfaits. En revanche, la pression de vapeur saturante P_{vs} augmente car la température s'élève. Le taux de saturation de la vapeur, ou humidité relative $\phi = P_v / P_{vs}$ diminue en conséquence, et c'est là le facteur véritable du séchage à l'étuve, plutôt que l'élévation de température elle-même. En notant que la pression de vapeur d'eau saturante s'élève de façon exponentielle d'environ 5% par degré, on voit qu'il n'est pas nécessaire de chauffer énormément pour obtenir un taux de saturation de la vapeur très bas à partir d'une atmosphère ambiante même humide.

L'humidité relative dans l'étuve est maintenue grâce un renouvellement de l'air suffisant pour évacuer l'humidité que l'échantillon cède à l'air. Une étuve de séchage doit être suffisamment ventilée pour que l'humidité relative de l'air ne s'élève pas trop à la traversée de l'enceinte. Par ailleurs, le brassage de l'air favorise également l'échange d'humidité avec l'échantillon.

L'état de saturation qui sera atteint par l'échantillon en fin de séchage est déterminé par l'humidité relative ambiante de l'étuve et par l'isotherme de désorption du matériau (Chap. 1,

§ 3.3). Un matériau à porométrie grossière, non hygroscopique, pourra être séché complètement en pratique sans avoir à porter très bas l'humidité relative de l'étuve. Il n'en va pas de même pour les matériaux hygroscopiques pour lesquels il convient de s'assurer d'une humidité relative très basse dans l'étuve, en utilisant éventuellement un dessiccateur en complément du chauffage.

Certains matériaux dont la matrice poreuse peut s'altérer aux températures élevées doivent être séchés à température modérée. Pour abaisser suffisamment l'humidité relative dans l'étuve malgré une température insuffisante, on peut y placer un dessiccateur comme le gel de silice en quantité suffisante et le renouveler au besoin au cours du séchage.

Par ailleurs, certains matériaux peuvent s'altérer chimiquement à l'atmosphère ambiante. C'est le cas des matériaux cimentaires qui absorbent l'anhydride carbonique d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. La prise de masse incontrôlée qui en découle est susceptible de fausser sensiblement la détermination gravimétrique de la saturation en eau. Il est recommandé de sécher ces matériaux dans un récipient clos contenant un dessiccateur, placé dans l'étuve. C'est alors le dessiccateur seul qui contrôle l'humidité relative dans le récipient, et il faut le renouveler fréquemment.

La *cinétique* du séchage à l'étuve (Voir Chap.4, § A.1) est le résultat de divers phénomènes de transfert d'humidité. On s'en tiendra pour l'instant à quelques indications qui seront justifiées et illustrées dans les chapitres suivants.

Plus l'humidité relative régnant dans l'étuve est basse, plus le flux d'humidité extrait de l'échantillon est important, et plus le séchage est rapide. De plus, on verra ultérieurement (Chap. 7, § 2.1.5) que le transport d'humidité par diffusion de vapeur, que ce soit au sein du matériau ou dans la couche d'échange avec l'ambiance, est gouverné par un coefficient de transport par diffusion proportionnel à la concentration de la vapeur saturante ρ_{vs} , laquelle varie approximativement de façon exponentielle avec la température comme la pression de vapeur saturante. Le niveau de température régnant dans l'étuve est à ce double titre un facteur important de la cinétique de séchage.

La nature du matériau et ses propriétés de transfert sont au moins aussi importantes pour la vitesse de séchage dans les différentes phases du processus. Les coefficients de transport qui gouvernent les transferts au sein de l'échantillon varient fortement selon les matériaux, et pour un matériau donné, selon son état de saturation. En début de séchage, ce sont en général les conditions régnant dans l'environnement de l'échantillon (température de l'étuve, ventilation et brassage de l'air) qui contrôlent la cinétique. En fin de séchage, les transferts d'humidité internes tendent à jouer un rôle dominant, tandis que la vitesse diminue. Le processus s'achève souvent par une cinétique sensiblement exponentielle décroissante (Chap. 6, § 2.4 et chap. 7, § 2.1.2). La constante de temps caractéristique de la phase asymptotique est alors sensiblement proportionnelle au *carré de la taille de l'échantillon*. On a donc intérêt, pour le séchage, à minimiser la taille de l'échantillon, voire à le fragmenter s'il n'a plus à être utilisé après séchage. La fragmentation permet d'augmenter considérablement la vitesse de séchage dans la phase finale, qui est la plus longue.

La variété des durées et des cinétiques de séchage possibles est telle qu'il est difficile de donner des consignes de portée générale. Le moyen le plus sûr pour contrôler que l'état d'équilibre est atteint ou approché est de peser périodiquement l'échantillon en espérant observer à terme une absence totale d'évolution. Cette méthode elle-même n'est pas toujours infaillible, la fin de séchage étant souvent asymptotique et parfois d'une durée typique de

plusieurs jours. Une méthode d'extrapolation fondée sur l'hypothèse d'une loi exponentielle peut être employée.

La consigne généralement donnée en physique des sols (« 24 h à l'étuve à 105°C ») doit donc être regardée avec un œil critique. La température de 105°C garantit une humidité relative très basse dans l'étuve, même si l'air ambiant à l'extérieur est saturé. À cette température, supérieure au point d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique ambiante, le transport de la vapeur d'eau dans l'échantillon se fait par perméation et non plus par diffusion dans l'air interstitiel, lequel a été chassé sous l'effet de l'ébullition. L'efficacité du transport gazeux interne s'en trouve largement augmentée.

En contrepartie, ce type de séchage est relativement violent dans la mesure où il risque d'engendrer des surpressions au sein du poreux. Ce risque est cependant limité, car l'échantillon n'atteint pas tout à fait en général la température ambiante de l'étuve, en raison du refroidissement dû à l'évaporation. Quant à la durée de séchage recommandée de 24 h, elle convient certainement pour les sols sableux et limoneux, mais elle est généralement insuffisante pour les argiles et les matériaux cimentaires, surtout pour les échantillons de taille importante. Il conviendra pour ces matériaux de contrôler par pesées périodiques la fin de séchage.

Séchage sous vide partiel

On peut distinguer deux types de séchage sous vide partiel, selon que la pression créée est supérieure ou inférieure à la pression de vapeur saturante à la température à laquelle est maintenu l'échantillon.

Dans le premier cas, l'échantillon est environné par un mélange d'air et de vapeur comme dans le cas du simple séchage à l'étuve, à ceci près que la pression gazeuse totale est inférieure à la pression atmosphérique ordinaire. L'évacuation de l'humidité extraite de l'échantillon se fait par diffusion de la vapeur dans l'air. Nous verrons au chapitre 4 que la diffusion de la vapeur, que ce soit dans le matériau ou dans le circuit en dépression, est favorisée par une basse pression totale ambiante. Le vide est de ce fait un facteur d'augmentation de la vitesse de séchage.

Si le vide est poussé à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante, l'air se trouve totalement éliminé de l'enceinte et du circuit. L'échantillon et l'enceinte ne contiennent que de la vapeur, à une pression contrôlée principalement par la pompe à vide, et accessoirement par les pertes de charge dépendant du débit de vapeur extrait de l'échantillon. L'élimination de l'air favorise, comme on l'a déjà indiqué, le transfert de la vapeur au sein de l'échantillon, qui se fait alors par filtration gazeuse et non par diffusion.

Dans un cas comme dans l'autre, le séchage est obtenu par transport de vapeur (par diffusion ou écoulement selon le cas) de l'échantillon vers un point du circuit où est maintenue une pression de vapeur plus basse. Dans le cas du vide poussé, la chute de pression de vapeur nécessaire au séchage pourrait en principe être entretenue par la pompe à vide elle-même, auquel cas l'eau extraite de l'échantillon serait évacuée vers l'extérieur en traversant la pompe. Ce système est à proscrire, car les pompes à palettes supportent très mal l'humidité. Il faut donc prévoir un piège à vapeur d'eau en amont de la pompe, que ce soit pour les vides modérés ou pour les vides poussés. Dès lors, c'est le piège à vapeur qui maintient la chute de pression de vapeur requise pour le séchage. La pompe ne joue plus aucun rôle après que le

niveau de vide requis ait été atteint, le circuit peut être fermé et la pompe retirée dans la mesure où l'étanchéité du circuit est suffisante.

Deux principaux types de pièges à vapeur sont employés : un dessiccateur au gel de silice par exemple qui adsorbe et accumule l'eau extraite de l'échantillon, ou un serpentin fortement refroidi par circulation d'un fluide caloporteur, sur lequel la vapeur d'eau extraite se condense sous forme de glace et s'accumule.

Afin d'accélérer le séchage, on peut chauffer l'échantillon en plaçant le récipient fermé qui le contient en étuve. L'humidité relative de l'échantillon est en effet déterminée à un stade donné du séchage par son état de saturation et par l'isotherme de sorption du matériau. Le chauffage a pour effet d'élever la pression de vapeur saturante, et par conséquent la pression de vapeur effective, à saturation donnée. Le piège à vapeur sera quant à lui laissé à l'extérieur de l'étuve. On augmente ainsi la chute de pression de vapeur à travers le système.

Cryoséchage ou lyophilisation

Ce procédé est très proche du séchage sous vide partiel poussé en présence d'un piège à vapeur à congélation. À ceci près que l'ensemble du procédé se déroule à une température inférieure à celle du point triple de l'eau (ou du liquide à extraire). L'eau au sein de l'échantillon est gelée, et la pression de vapeur saturante de référence est maintenant la pression d'équilibre glace-vapeur. Le séchage ne consiste plus en évaporation, mais en sublimation. Le circuit réfrigéré à une température de l'ordre de -150°C qui constitue le piège à vapeur est contenu à l'intérieur du lyophilisateur tandis que l'échantillon, contenu dans un tube en verre spécial est exposé en général à la température ambiante. L'échantillon et le tube sont congelés avant installation et mise sous vide. La très basse pression de vapeur engendrée par le piège à vapeur refroidi assure une grande vitesse de sublimation, qui absorbe un flux de chaleur important. D'autre part, les apports de chaleur à l'échantillon par conduction sont limités en raison du vide, et l'échange thermique avec l'ambiance est dominé par le rayonnement. De sorte que l'équilibre thermique s'établit à une température nettement inférieure à celle du point triple, et l'échantillon reste congelé tant qu'il reste de la glace à sublimer.

L'intérêt principal du cryoséchage est de s'affranchir des forces capillaires associées à l'état liquide et de leurs effets dégradants sur les structures poreuses fragiles (§ 1.1.3). C'est pourquoi il est employé industriellement pour la déshydratation des denrées alimentaires. Pour l'étude des poreux, c'est le procédé de séchage le moins destructif pour les matériaux tels les argiles et les matériaux cimentaires, dont la structure est sujette au retrait et à la microfissuration au séchage sous l'effet des forces capillaires. La congélation préalable peut éventuellement provoquer de légères dégradations (Chap. 2, § 3.2), mais elles sont sans commune mesure avec celles qui sont dues au séchage par vaporisation de liquide.

3. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE ET INTERPRÉTATION DES CARACTÉRISTIQUES CAPILLAIRES

3.1 DRAINAGE ET IMBIBITION A L'AIR LIBRE

3.1.1 Dispositif expérimental et protocole

Pour déterminer la caractéristique capillaire d'un matériau et pour d'autres expérimentations, il est nécessaire d'imposer la pression capillaire à la limite de l'échantillon. Dans le cas le plus courant où l'essai a lieu dans l'environnement atmosphérique ordinaire, il faut donc transmettre à l'échantillon une pression liquide inférieure à la pression atmosphérique ambiante. Un support poreux saturé de liquide avec un bon contact avec l'échantillon assuré au besoin par un joint de boue est, comme pour la tensiométrie (§ 2.1), l'instrument indispensable de la transmission de la pression (Fig. 3.14). Celle-ci est générée par un procédé quelconque, hydrostatique par exemple. Du fait de la cavitation dans le circuit, le procédé est limité à une pression liquide positive, c'est à dire une pression capillaire inférieure à la pression atmosphérique ambiante. L'emploi d'eau désaérée est recommandé, pour éviter la cavitation par dégazage.

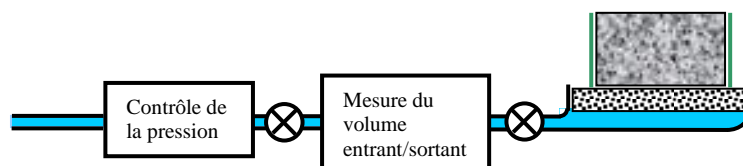


Fig. 3.14 Dispositif d'imbibition/drainage sous atmosphère standard

Lorsque la sous-pression liquide est générée par simple effet hydrostatique, la pression capillaire qui peut être atteinte est en outre limitée ... par la hauteur de plafond du laboratoire ! L'utilisation d'une colonne de mercure permet d'aller au-delà, et d'approcher plus confortablement la pression capillaire de 1 bar ou 10 m colonne d'eau, jusqu'à 8 m environ. La figure 3.16 ci-après montre que le procédé hydrostatique est suffisant pour déterminer la quasi totalité de la caractéristique capillaire des sables et roches les plus grossiers.

Il est possible d'obtenir une pression capillaire plus grande que la pression atmosphérique ambiante en employant, à la place du support poreux en céramique, une *membrane osmotique* en polymère. Dans le circuit générateur de pression, l'eau pure est remplacée par une solution de macromolécules (polyéthylène glycol par exemple) à concentration contrôlée. L'effet de barrière osmotique (Chap. 2, § 2.2) permet d'imposer des pressions capillaires allant jusqu'à une vingtaine de bar¹. Il faut alors s'assurer de la transmission de la pression du liquide,

¹ Waldron L.J. Soil moisture characteristics by osmosis with polyethylene glycol ... *Soil Science*, vol. 110, N°6, (1970).

fortement négative à l'échantillon en disposant une couche d'argile entre l'échantillon et la membrane. La caractéristique de drainage obtenue par ce procédé peut être affectée par la nucléation au sein de l'espace poreux (voir § A.7). On peut imaginer d'aller encore au-delà dans le domaine des hautes pressions capillaires. Sous réserve de disposer d'une plaque poreuse à porométrie suffisamment fine, on peut lui imposer une pression capillaire très élevée en contrôlant l'humidité relative de l'atmosphère en contact. Mais on arrive là à un procédé qui s'apparente à la sorption qui fera l'objet du chapitre 4.

Pour la mesure de la saturation du matériau, il faut éviter de peser l'échantillon à chaque pas de pression, le contact avec le support poreux en souffrirait. Les pesées seront faites seulement avant installation de l'échantillon, en fin d'expérience et après séchage complet. À moins qu'on ne dispose d'un dispositif non destructif de mesure de la saturation (gammadensimétrie par exemple, § 2.2.4), les états de saturation intermédiaires seront déterminés par la mesure du volume liquide entrant ou sortant à chaque pas de pression. Le dispositif volumétrique permettra en outre de contrôler que l'équilibre est atteint. Il peut être intéressant de prévoir une détermination précise de la cinétique d'imbibition ou de drainage donnant accès à chaque pas de pression à la constante de temps de mise en équilibre. Cela permet dans certaines conditions de déterminer une importante propriété de transfert, la *diffusivité hydrique* (Chap. 7, § 3.3.2).

Le protocole expérimental doit tenir compte des phénomènes d'hystérésis : il faut procéder par pressions constamment croissantes ou décroissantes en partant de l'état sec ou de la saturation totale. Le dispositif peut être équipé pour permettre de réaliser sur place la saturation sous vide (§ 2.3.2).

Il faut de plus s'assurer que le processus est quasi-statique. En effet, la configuration des fluides au sein de l'espace poreux est susceptible d'être affectée irréversiblement par la dynamique de l'écoulement qui conduit à l'équilibre. L'évolution quasi-statique ne peut être réalisée parfaitement, mais on s'en approchera en limitant les effets dynamiques par le choix de pas de pressions suffisamment petits par rapport à l'extension présumée de la caractéristique capillaire, et en évitant tout saut brutal de la pression. Ces contraintes ne peuvent pas toujours être parfaitement respectées, en particulier pour les matériaux à porométrie étalée, avec les dispositifs de contrôle de la pression dont la gamme est limitée.

3.1.2 Les effets hydrostatiques

Dans le cas des matériaux de porométrie grossière et étroite, la variation hydrostatique de la pression capillaire entre le haut et le bas de l'échantillon engendre un gradient de saturation qui ne peut être négligé. Il faut alors adopter une procédure spéciale de détermination de la caractéristique capillaire à partir des volumes de liquide absorbés ou extraits à chaque pas de pression. Ce cas est traité sous forme d'exercice au paragraphe A.2.

3.1.3 La saturation résiduelle au drainage

On a vu au § 1.2.2 qu'à partir d'un certain stade du drainage par déplacement immiscible, le liquide mouillant est en partie piégé, jusqu'à ce que sa contiguïté se trouve rompue, donnant lieu à une saturation résiduelle ou « irréductible ». Est-elle réellement irréductible dans le cas du drainage à l'air libre ? Assez souvent, la saturation résiduelle est en effet très mal mise en évidence. Les caractéristiques de drainage expérimentales ne présentent pas toujours une asymptote à saturation non nulle. Dans certains cas, un équilibre apparent à la saturation

résiduelle semble s'établir dans un premier temps, mais à long terme, la saturation poursuit lentement sa baisse.

Une première explication a été avancée en fin de paragraphe 1.2.3. Une contiguïté minimale et précaire de la phase liquide peut être assurée par des effets de microrugosité de l'espace poreux. Ils assurent la transmission de la pression au liquide piégé, mais avec une faible capacité de transport du liquide qui explique la lenteur de la mise à l'équilibre en fin de drainage.

Si on ne retient pas l'hypothèse précédente, un autre mécanisme peut aussi expliquer l'absence de piégeage. Passé le stade de la saturation résiduelle, il est en effet impossible de transmettre directement au liquide piégé une pression plus basse. Mais il reste possible de prolonger l'évolution des conditions appliquées à l'échantillon. Dans la configuration du laboratoire (fig. 3.14), on peut utiliser pour cela différents procédés, notamment contrôler les conditions en abaissant le taux de saturation de vapeur ambiante. C'est ce qui se produit de fait dans les conditions naturelles pour les couches supérieures du sol au cours du drainage par abaissement du niveau de la nappe phréatique. Au-delà, l'humidité relative peut continuer à baisser sous l'action des conditions atmosphériques. Au cours de ce processus, la baisse progressive du taux de saturation de la vapeur implique selon la loi de Kelvin la baisse de la pression capillaire. L'extraction du liquide résiduel se poursuit donc, non par écoulement, mais par évaporation et diffusion de l'humidité en phase gazeuse. Avec ce mode de transfert, la mise en équilibre est également beaucoup plus lente au dessous de la saturation résiduelle que dans les stades précédents du drainage.

Quelle que soit l'hypothèse retenue, il apparaît que la saturation résiduelle, lorsqu'elle se manifeste en fin de drainage à l'air libre, est plus un artefact lié à un temps d'observation insuffisant qu'une réalité physique. D'un autre point de vue, on peut la considérer comme une notion opérationnelle utile lorsqu'on s'intéresse à des processus sous l'effet de sollicitations dont l'échelle temporelle est courte par rapport à la durée requise pour que chaque élément de volume du massif poreux atteigne l'état d'équilibre complet.

3.1.4 Les effets de la compressibilité de l'air

Les mécanismes du déplacement immiscible et les phénomènes d'hystérésis qu'ils engendrent ont été décrits au paragraphe 1.2, en considérant que les deux phases fluides sont incompressibles. En quoi sont-ils modifiés lorsque le fluide non mouillant est compressible ?

Dans le cas où il s'agit de l'air atmosphérique maintenu à température et pression constantes, on serait tenté de dire que la compressibilité n'entre pas en ligne de compte. En seconde analyse, il faut s'interroger sur le comportement du fluide non mouillant qui se trouve piégé au cours de l'imbibition (§ 1.2.2). Entre la caractéristique d'imbibition obtenue avec deux fluides incompressibles et celle qui est obtenue avec un liquide et un gaz, il y a une différence qui tient au devenir du volume occlus après piégeage.

À partir du moment où, au cours de l'imbibition, une masse d'air a été piégée dans une région de l'espace poreux, elle ne communique plus avec l'atmosphère ambiante. Aux stades ultérieurs de l'imbibition, le volume de l'air occlus tend à diminuer, contrairement à ce qui adviendrait à un liquide occlus. La variation du volume d'air piégé est due à la fois à l'augmentation de la pression du liquide qui l'entoure et à l'évolution du rayon de courbure interfacial de sa frontière. Il est difficile d'en dire plus sans spéculer sur la configuration géométrique des régions de l'espace poreux où l'air est piégé (voir l'exercice § A.6). On peut

seulement s'attendre à ce que, sur la caractéristique d'imbibition à l'air libre, dès que le piégeage commence, la saturation soit plus importante que dans le cas de l'imbibition en présence d'un fluide non mouillant incompressible. La saturation atteinte en fin d'imbibition (θ_s sur la figure 3.6) sera ainsi plus proche de la porosité.

Pour être tout à fait complet, il faut préciser que ce raisonnement repose sur l'immiscibilité parfaite de l'air et du liquide. Or, l'air étant en réalité plus ou moins soluble dans la phase liquide, un volume piégé ne peut se maintenir en état de compression par rapport à l'atmosphère extérieure. Cette situation donne nécessairement lieu à un gradient de la concentration d'air dissous et à sa diffusion en phase liquide jusqu'au retour à la pression ambiante des îlots d'air occlus. Au cours de l'évolution vers ce nouvel équilibre, le rayon capillaire à la frontière des îlots d'air occlus varie à nouveau, et avec lui le volume occlus ...

N'allons pas trop loin dans la spéculation, et reconnaissons que les effets observables de la compression de l'air piégé sont difficiles à prévoir quantitativement et diffèrent selon l'échelle de temps d'observation. Il faut s'attendre à une double cinétique de mise en équilibre entre deux états au cours de l'imbibition. À court terme, la cinétique est déterminée par la dynamique du déplacement immiscible impliquant la compression de l'air occlus. À long terme, c'est la diffusion de l'air en phase liquide qui prend le relais.

3.2 LA PLAQUE DE PRESSION (DE RICHARDS)

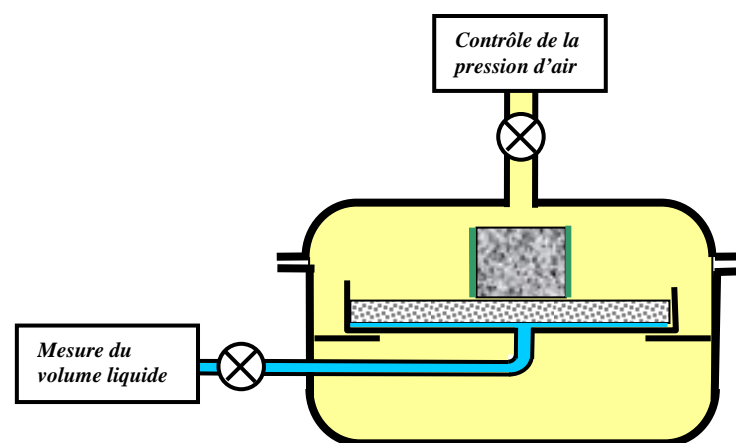


Fig. 3.15 Plaque de pression (principe)

Dans ce dispositif (Fig. 3.15) tout à fait analogue à celui qui est décrit dans le paragraphe précédent, l'échantillon et son support poreux sont placés dans une enceinte où la pression d'air est contrôlée, tandis que le réservoir d'eau est en communication avec la pression extérieure. La pression capillaire est ainsi contrôlée par la phase gazeuse et non comme précédemment par la phase liquide.

On trouve dans le commerce différents modèles se distinguant par la pression d'air maximale admissible sans désaturation par la plaque poreuse. Celle-ci peut atteindre 100 bars. Dans ces appareils, le réservoir d'eau est constitué d'une membrane de caoutchouc tendue et scellée sur la tranche de la plaque poreuse. La surpression d'air plaque la membrane contre le support poreux de façon à ce que le volume d'eau contenu entre les deux soit négligeable et ne fausse pas la mesure du volume d'eau échangé.

La plaque poreuse a un diamètre de l'ordre de 30 cm. Elle est conçue pour recevoir plusieurs échantillons de faible épaisseur (de l'ordre de 1 cm) du même matériau. L'objectif est de minimiser le temps d'équilibrage, lequel varie, rappelons-le (§ 2.3.1), comme le carré de l'épaisseur, tout en maximisant le volume liquide échangé à chaque pas de pression. La limitation de l'épaisseur de l'échantillon est particulièrement importante dans le cas de ce dispositif, destiné à des matériaux à porométrie fine dont la diffusivité hydrique est généralement plus faible que celle des matériaux grossiers.

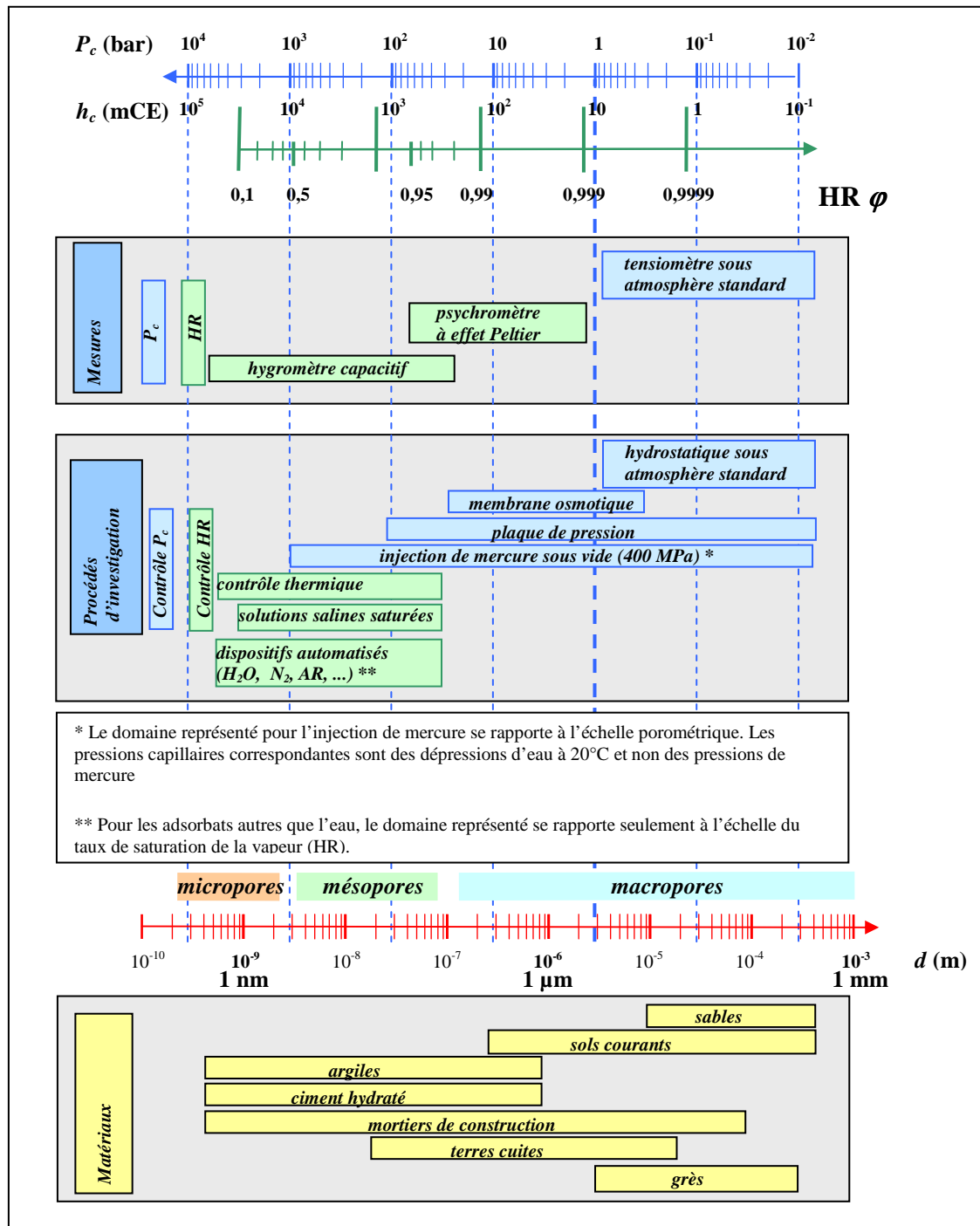


Fig. 3.16 Domaine de pression capillaire couvert par les procédés de mesure et d'investigation. Domaines correspondants d'humidité relative et de porométrie (eau à 20°C). Porométrie de quelques matériaux.

La notice d'utilisation des appareils commerciaux ne prévoit que le drainage, précédé de la saturation de l'échantillon en place à l'air libre au moyen d'une mince couche d'eau maintenue sur la plaque durant un temps suffisant. Cependant rien ne semble s'opposer à ce que l'utilisateur adapte le dispositif pour réaliser une imbibition.

La question de l'évolution du volume gazeux piégé en fin d'imbibition posée aux paragraphes 3.1.4 et A.6 est à réexaminer dans le cas présent, si toutefois on ne se limite pas à l'utilisation de l'appareil en drainage comme il est prévu par le fabricant. En effet, la décroissance de la pression capillaire au cours de l'imbibition provient maintenant de la diminution de la pression gazeuse, la pression liquide restant au contraire constante. L'air occlus, qui ne communique pas avec l'enceinte, n'a donc plus de raison d'évoluer après piégeage. Il peut *a priori* conserver la pression qui était celle de l'enceinte au stade où il a été piégé, sans variation du diamètre interfacial donné par la loi de Laplace, ni par conséquent du volume piégé. Le piégeage d'air lors de l'imbibition en plaque de pression aurait ainsi sur la caractéristique capillaire le même effet que le piégeage d'un liquide non mouillant. Cependant, à long terme, interviennent les effets difficiles à prévoir quantitativement de la dissolution de l'air et de sa diffusion en phase liquide.

La mise sous pression de l'air a en outre un effet sur tout le fonctionnement du dispositif. Elle augmente sensiblement dans l'enceinte la concentration d'air dissous dans la phase liquide, d'autant plus que la pression gazeuse est forte. De sorte que sous l'effet de la différence de pression d'air entre l'enceinte et l'atmosphère extérieure, l'air dissous diffuse en phase liquide vers l'extérieur, provoquant en fin de circuit un dégazage permanent tout à fait observable aux plus forts niveaux de pression d'air. Le dispositif de mesure du volume liquide extrait au drainage doit donc permettre d'éliminer l'air de dégazage et de s'affranchir des erreurs sur le volume liquide extrait.

3.3 LA POROMÉTRIE AU MERCURE

3.3.1 Principe et mise en œuvre

La méthode consiste à faire pénétrer le mercure sous pression croissante dans les pores du matériau préalablement soumis à un vide poussé. Le mercure est, vis à vis de la quasi totalité des solides, un fluide non mouillant. L'injection de mercure sous vide est donc un *drainage* dans lequel le rôle de la phase mouillante est joué par le vide, ou plus précisément par la vapeur du mercure, dont la pression est parfaitement négligeable. À mesure que la pression augmente, le mercure est susceptible de remplir des pores de plus en plus fins. Les appareils les plus puissants sur le marché permettent de faire varier la pression de 3 kPa (0,03 bar) à 400 MPa (4000 bar). Compte tenu des propriétés capillaires du mercure ($\sigma = 0,485 \text{ N/m}$, $\alpha = 50^\circ$) on accède ainsi aux pores dont le diamètre va de 400 μm à 3 nanomètres environ (Fig. 3.18-a).

L'opération est pratiquée sur des échantillons de petite taille, typiquement centimétrique, qu'on introduit dans une cellule appelée pénétromètre. L'échantillon peut se présenter sous différentes formes. Il peut s'agir d'un fragment unique du matériau, ou de plusieurs fragments, ou de granulés, voire de poudre, dans la mesure où les particules composant la poudre sont elles-mêmes poreuses et la taille des pores comprise dans la gamme de l'appareil.

Les pas de pression sont définis dans une table établie par l'opérateur. Étant donné la très large étendue des pressions à atteindre et des tailles de pores correspondantes (5 décades

environ), on adopte généralement une table en progression géométrique, la raison $\sqrt{2}$ permettant d'obtenir un nombre raisonnable de points dans l'ensemble de la gamme.

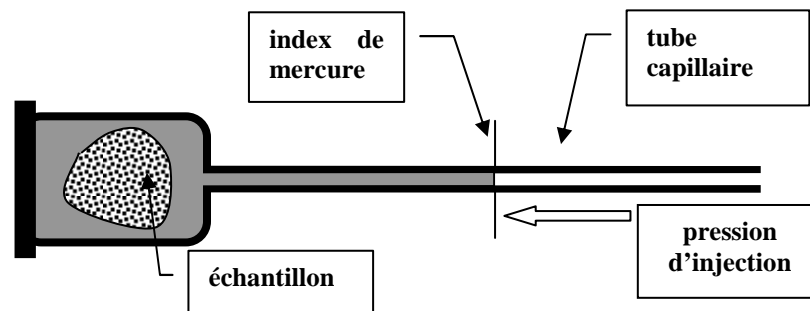


Fig. 3.17 Pénétrömètre

L'échantillon préalablement séché est placé dans le *pénétrömètre* (Fig. 3.17). Un vide poussé est établi dans l'enceinte contenant le pénétrömètre. Celui-ci est ensuite rempli de mercure à basse pression jusqu'à l'extrémité du tube capillaire. La pression d'air dans l'enceinte est augmentée pas à pas. À chaque pas de pression, le volume qui a pénétré dans les pores est mesuré au moyen de la position du ménisque dans la tige capillaire du pénétrömètre après stabilisation. La pénétration n'étant pas instantanée, les porosimètres sont équipés d'un dispositif de régulation de la pression jusqu'à stabilisation à la valeur de consigne. Le mercure est poussé par de l'air pour les pressions comprises entre la pression de remplissage et la pression atmosphérique ambiante, puis, pour les hautes pressions, par de l'huile dans laquelle le pénétrömètre est immergé. Le pénétrömètre est transporté manuellement du compartiment basse pression au compartiment haute pression, et pesé à cette occasion, afin de déterminer la masse de mercure introduite. Toutes les autres opérations sont automatisées.

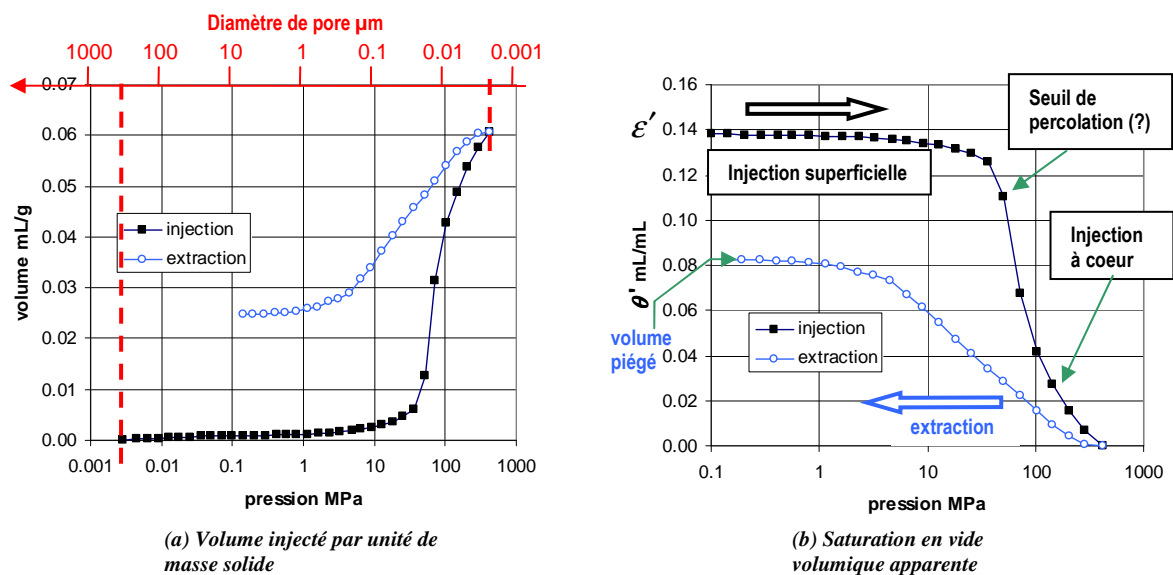


Fig. 3.18 Caractéristiques d'injection et d'extraction d'une argilite

Le résultat brut d'un essai de pométrie au mercure est ainsi la *caractéristique d'injection*, qui donne le volume pénétré dans l'échantillon en fonction de la pression du mercure, généralement présentée avec une échelle logarithmique de la pression (Fig. 3.18-a). À l'échelle de pression est associée une échelle des diamètres de pore pénétrables par le mercure (en rouge Fig. 3.18-a). Les logiciels associés aux porosimètres à mercure donnent

généralement le volume de mercure par unité de masse du matériau (mL/g). La procédure d'injection, ainsi que des pesées du pénétromètre, dont le volume est connu avec une grande précision, avant et après introduction du mercure permettent d'accéder selon le principe de la pycnométrie (§ 2.2.2) à une porosité accessible au mercure à la pression maximale d'injection. Cette porosité ε' peut différer de la porosité totale ε lorsque le matériau contient des pores de taille inférieure au minimum accessible à la pression maximale (3 nm pour 400 MPa). La caractéristique d'injection peut dès lors être convertie en mL/mL par règle de trois. La saturation volumique apparente θ' en fluide mouillant (le vide en l'occurrence) s'en déduit, ce qui permet de présenter la caractéristique d'injection sous la forme habituelle d'une caractéristique de drainage (Fig. 3.18-b).

Cette information peut être facultativement complétée par la *caractéristique d'extraction* du mercure, obtenue en ajoutant dans la table de pression, après la pression maximale, une série de valeurs décroissantes, jusqu'à la pression atmosphérique. L'extraction s'apparente à une imbibition, à l'issue de laquelle un volume de mercure plus ou moins important reste *piégé*.

3.3.2 Éléments d'interprétation¹

En comparant les caractéristiques d'injection et d'extraction du mercure (Fig. 3.18-b) avec le schéma de référence présenté pour les déplacements de deux fluides immiscibles (Fig. 3.6), on retrouve certains des caractères fondamentaux, tandis que plusieurs différences sont mises en évidence, liées notamment au fait que le « fluide mouillant » est le vide. En porométrie au mercure, l'échantillon est immergé dans le mercure, contrairement au cas du dispositif classique de déplacement diphasique (Fig. 3.4) dans lequel une face de l'échantillon est réservée à l'échange de fluide mouillant. Cette disposition n'est pas nécessaire en l'absence de fluide mouillant. Il n'en reste pas moins que la caractéristique d'injection n'est, pas plus qu'une caractéristique de drainage, la « caractéristique de référence » donnant directement accès à la distribution des tailles de pores² telle que nous l'avons définie au § 1.2.1, contrairement à ce que suggère parfois à l'utilisateur crédule la notice des porosimètres.

Phase de pénétration superficielle

À l'injection (drainage), la phase de pénétration superficielle précédant le seuil de percolation peut être plus ou moins marquée. Les échantillons soumis à la porométrie au mercure sont petits, par comparaison à d'autres méthodes d'investigation. Pour un matériau donné, l'importance relative des effets de bord est directement liée au rapport surface/volume de l'échantillon, lequel est d'autant plus grand que l'échantillon ou les granules qui le constituent est petit. Pour des matériaux à porométrie plus grossière que celle de l'argilite donnée ici en

¹ Pour plus de détails, consulter J.F. Daïan *Porométrie au mercure, le modèle XDQ* (2007)

<http://ltheln21.hmg.inpg.fr/LTHE/spip.php?article226>

² Sidney Diamond. Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30(10), p. 1517-1525, 2000)

exemple, la pénétration superficielle se manifeste beaucoup plus nettement sur l'allure de la caractéristique d'injection.

Ajoutons que dans certains cas, on peut observer une pénétration apparente de mercure, suivie d'un plateau avant même la phase de pénétration superficielle. Ce phénomène, qui s'observe particulièrement lorsque l'échantillon se présente sous forme de granulés ou de poudre, correspond en fait au remplissage de l'espace intergranulaire qui ne fait pas partie de la porosité à proprement parler. Il peut aussi s'agir du remplissage de la rugosité superficielle de l'échantillon, laquelle peut parfois engendrer un volume non négligeable par rapport à celui de la porosité interne, en particulier pour les échantillons fragmentés à grand rapport surface/volume, et pour les matériaux de faible porosité. Lorsque de telles régions de la caractéristique d'injection peuvent être identifiées, il convient de les éliminer.

Fin d'injection

À l'autre extrémité de la courbe, la fin d'injection appelle également plusieurs remarques. En premier lieu, le piégeage observé en fin de drainage diphasique n'a évidemment pas lieu en fin d'injection de mercure sous vide puisque aucun fluide mouillant n'occupe l'espace poreux. Par ailleurs, il arrive souvent que comme sur la figure 3.18-a, aucun plateau ne soit observé en fin d'injection. Cela suggère que la structure poreuse n'a pas été totalement explorée à la pression maximale d'injection. En ce qui concerne l'argilite choisie ici comme exemple, cette hypothèse est confirmée par la différence sensible entre la porosité apparente $\varepsilon' = 0,14$ qui découle de l'injection de mercure sous 400 MPa (Fig. 3.18-b) et la porosité mesurée par ailleurs par saturation en eau, $\varepsilon = 0,18$.

Il est rare qu'une caractéristique d'injection se termine par un véritable plateau, particulièrement avec la présentation logarithmique de l'échelle des pressions ou des diamètres. Différentes explications à cela peuvent être pertinentes selon le matériau étudié :

- La distribution peut effectivement comporter des micropores inaccessibles au mercure à 400 MPa. Ces micropores peuvent même contrôler l'accès à une partie des pores de plus grande taille et empêcher le mercure d'y accéder, même à la pression maximale.
- La matière qui constitue la matrice solide peut présenter une microrugosité superficielle interne représentant un volume non négligeable par rapport à celui des pores proprement dits.
- L'absence de plateau peut également provenir d'effets de compressibilité de la matrice solide ou du mercure, qui peuvent être non négligeables par rapport aux effets porométriques pour les matériaux de très faible porosité. L'effet de la compression du mercure peut être quantifié en pratiquant l'« essai à blanc », qui consiste à appliquer la procédure d'injection au pénétromètre en l'absence d'échantillon. On peut utiliser l'essai à blanc pour corriger la caractéristique d'injection d'un échantillon par soustraction de la compression du mercure. Mais c'est souvent illusoire car lorsque la compression a des effets sensibles, la part due à la matrice poreuse est souvent plus importante que celle qui provient du mercure. Il a aussi été suggéré d'appliquer une correction de compressibilité ajustée de façon à obtenir une caractéristique corrigée à pente nulle au dernier point d'injection. Cette méthode repose sur l'hypothèse arbitraire et hasardeuse que la fin de caractéristique est due exclusivement aux effets de compression.

L'extraction du mercure

L'extraction du mercure après injection diffère fondamentalement d'une imbibition. C'est une occupation progressive par le vide de l'espace poreux initialement rempli de mercure. Elle se produit par vaporisation localisée du mercure, ou *nucléation*, en tout point de l'échantillon où la taille de pore le permet¹. Contrairement à l'invasion de l'espace poreux par un fluide mouillant telle qu'elle a lieu dans le dispositif classique (Fig. 3.4), la nucléation ne met pas en jeu la connexité de la phase mouillante, et par conséquent ne donne lieu ni à l'invasion superficielle, ni au phénomène de seuil de percolation.

La nucléation se produit en principe dans chaque pore où peut s'appuyer un ménisque ayant la courbure qui correspond, selon la loi de Laplace, à la pression du mercure. On serait tenté d'en conclure que la caractéristique d'extraction n'est autre que la caractéristique de référence tant convoitée. Hélas, il n'en est rien. Il suffit pour s'en convaincre de constater qu'un volume de mercure reste définitivement piégé en fin d'extraction (Fig. 3.18).

Le piégeage, qui se produit à toutes les étapes de l'extraction, est fondamentalement la conséquence du *remplissage différé irréversible* expliqué au paragraphe 1.2.3. On a vu que lors de l'injection, l'accès du mercure à certaines régions de l'espace poreux est contrôlé par des pores de diamètre plus petit que celui des pores qui les composent. Lorsqu'au cours de l'extraction, la nucléation se produira dans les premiers, le mercure contenu dans la région qu'ils contrôlent se trouvera donc isolé et restera irréversiblement piégé. La nucléation ne s'y produira pas aux étapes ultérieures de l'extraction, puisque la pression décroissante de mercure n'est plus transmise à cette région. Autrement dit, tout volume de mercure pénétré de façon différée et irréversible à l'injection sera piégé à l'extraction. Le plateau observé en fin d'extraction (Fig. 3.18) correspond à la rupture complète de connexité du mercure à l'échelle de l'échantillon en d'autres termes à la disparition de l'« amas infini » ou plus exactement « traversant »².

Pour être complet, il faut signaler que la nucléation peut être plus ou moins retardée par des phénomènes de métastabilité difficilement modélisables, perturbant le schéma du piégeage qui vient d'être décrit. Pour toutes ces raisons, la caractéristique d'extraction n'est pas plus représentative de la distribution porométrique que la caractéristique d'injection. Il est d'usage d'adopter cette dernière comme relativement représentative, à défaut de disposer d'un modèle de reconstitution digne de confiance³.

¹ Tsakiroglou C.D., Kolonis G.B., Roumeliotis T.C., Payatakes A.C. Mercury Penetration and Snap-off in Lenticular Pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 193, Number 2, 1997.

² L'extraction étant en pratique arrêtée à la pression atmosphérique ambiante, ce stade n'est pas toujours atteint, et le plateau n'est pas observable pour tous les matériaux.

³ J.F. Daïan *Porométrie au mercure, le modèle XDQ* (2007)

<http://ltheln21.hmg.inpg.fr/LTHE/spip.php?article226> . Voir aussi :

3.4 IMAGERIE DE L'ESPACE POREUX ET DES FLUIDES INTERSTITIELS

L'imagerie est un moyen d'investigation de l'espace poreux employée de longue date, on l'a évoqué au chapitre 1 (§ 1.2). Dans les années récentes, les techniques d'imagerie et l'exploitation qui en est faite se sont considérablement développées grâce à la reconstitution tomographique. L'exploration en trois dimensions est de plus en plus pratiquée. On voit aussi se développer des procédés d'imagerie donnant accès non seulement à la morphologie de l'espace poreux mais à l'observation directe des fluides au sein de la structure. On accède ainsi à l'évaluation de la saturation, et ce qui est mieux, à une information sur la localisation du liquide, et même à son évolution au cours de processus dynamiques.

3.4.1 Microscopie optique sur lame mince

C'est le procédé d'imagerie le plus ancien, traditionnellement employé par les géologues pour l'observation des roches. Un petit échantillon centimétrique de matériau poreux est imprégné sous vide d'une résine colorée. Après solidification, on obtient par usinage une lame mince collée sur un support de verre. L'image est obtenue au microscope optique.

Une section plane de l'espace poreux est ainsi observable. On peut en tirer des informations partielles sur la structure de l'espace poreux au moyen de logiciels d'analyse d'image appropriés. En binarisant l'image en noir et blanc, on visualise l'espace poreux d'une part, la matrice solide de l'autre. La porosité de la coupe bidimensionnelle peut être considérée comme représentative du matériau tridimensionnel. Les procédures d'analyse d'image donnent accès à la distribution des tailles de « pores » apparaissant sur l'image bidimensionnelle. Il est cependant délicat de transposer cette distribution à la structure tridimensionnelle, car la taille de la section aléatoire d'un pore qui apparaît sur l'image n'est pas représentative de la taille du pore lui-même. Enfin, comme on l'a souligné (Chap. 1, § 1.1), la coupe bidimensionnelle n'apporte aucune indication sur l'interconnexion des pores. Ce qui apparaît sur l'image bidimensionnelle comme deux objets séparés peut être en réalité deux sections d'un même objet connexe dans la structure tridimensionnelle.

On voit donc que pour bâtir une représentation fiable de l'espace poreux tridimensionnel à partir des données fournies par l'image d'une coupe, il faut faire appel à des hypothèses simplificatrices lourdes, ou à des outils statistiques tels que la fonction d'autocorrélation (Chap. 1, § 1.2).

La microscopie optique est limitée en résolution. La gamme des tailles de pores qui sont visibles sur les images s'étend entre quelques microns et quelques centaines de microns. Le procédé n'est intéressant que pour les matériaux dont la partie la plus importante de la distribution pométrique se situe dans cette gamme.

G. Peter Matthews, Christophe F. Canonville, and Adam K. Moss : Use of a void network model to correlate porosity, mercury porosimetry, thin section, absolute permeability, and NMR relaxation time data for sandstone rocks. *Physical review E* 73, 031307 (2006)

http://www.pore-cor.com/downloads_41/Matthews_Canonville_PhysRevE.pdf

3.4.2 Tomodensimétrie aux rayons X bidimensionnelle

La tomodensimétrie aux rayons X peut remplacer avantageusement l'imagerie sur lame mince, en particulier parce qu'elle peut être pratiquée sur un échantillon sans le détruire. Le principe consiste à mesurer, comme en gammadensimétrie (§ 2.2.4), l'absorption d'un faisceau par le matériau. En faisant tourner le faisceau autour de l'axe de l'échantillon, ou en balayant la section dans deux directions perpendiculaires, on acquiert un grand nombre de mesures de l'absorption à partir desquelles on peut reconstituer numériquement une carte de densité de la matière dans le plan de la section explorée, qui met en évidence la coupe des pores et de la matière solide.

La tomodensimétrie bidimensionnelle présente les mêmes limitations que l'imagerie sur lame mince, puisqu'elle donne comme elle l'image d'une section. La résolution du procédé est variable selon l'équipement. La résolution qu'on peut obtenir en des temps de balayage raisonnables est du même ordre qu'en imagerie optique, soit quelques microns.

Le caractère non destructif de la mesure permet de l'exploiter pour observer en temps réel la dynamique des phénomènes de déplacements de liquide, imbibition ou drainage. La carte de densité de matière solide d'une section longitudinale de l'échantillon sec donne une image d'une coupe de l'espace poreux. Durant le phénomène de déplacement, la même section de l'échantillon est explorée de la même façon à intervalles de temps réguliers, voire en continu. Par différence entre la carte de référence établie pour l'état sec et une carte instantanée, on localise de façon détaillée l'implantation du fluide dans la structure poreuse. Un additif absorbant vis à vis du rayonnement X peut être dissous dans le liquide pour augmenter le contraste.

Ce procédé est particulièrement intéressant pour visualiser les phénomènes de percolation ou d'occupation « anormale » de l'espace poreux par le liquide. On entend par là que la règle générale qui prévaut pour les processus quasi statiques (§ 1.2.1), selon laquelle les pores sont occupés sélectivement selon leur taille, n'est plus du tout respectée. La dynamique propre des déplacements non statiques peut dans certaines circonstances engendrer de tels processus, en particulier le développement de digitations, selon l'importance relative des forces capillaires et visqueuses. Cependant, l'imagerie bidimensionnelle ne donne accès qu'à la répartition du liquide dans une section, ce qui compromet fortement la description des structures spatiales tridimensionnelles qui se développent ainsi. Le passage à la tomographie tridimensionnelle s'impose.

3.4.3 Tomodensimétrie aux rayons X tridimensionnelle

On passe en trois dimensions en ajoutant au balayage dans une section le balayage longitudinal de l'échantillon avec la même résolution. Un balayage hélicoïdal à pas fin peut être employé. Les temps d'acquisition et le volume du traitement numérique de données sont augmentés d'autant.

Les images tridimensionnelles de l'espace poreux acquises par tomographie peuvent ensuite être exploitées directement pour prévoir l'implantation des fluides et calculer des coefficients

de transport¹. Alternativement, les images peuvent être traitées² pour codifier l'information et en faciliter l'utilisation pour divers calculs, notamment de transport de fluide. Le traitement le plus courant est la squelettisation qui réduit le volume poreux à un graphe tridimensionnel constitué de segments reliant des nœuds. Des informations synthétiques comme le diamètre local de pore peuvent être associées à chaque segment du squelette. Ceci débouche sur des simulations des processus de transport microscopique moins coûteuses en temps de calcul que la résolution des équations d'écoulement dans le volume de l'espace poreux.

ANNEXES ET EXERCICES

A.1 CARACTÉRISTIQUE CAPILLAIRE ET HYDROSTATIQUE

Plusieurs des exercices qui suivent utilisent la représentation de la caractéristique capillaire généralement utilisée par les physiciens des sols et les hydrologues. Elle consiste à porter la pression capillaire exprimée en colonne de liquide, h_c , sur l'axe des ordonnées, et la saturation θ en abscisse (Fig. 3.19 par exemple).

Cette représentation est particulièrement intéressante pour étudier l'équilibre hydrostatique du liquide capillaire en présence d'une atmosphère isobare au laboratoire ou in situ. En effet, selon la loi de l'hydrostatique :

$$P_l = P_a - \rho_l g z$$

z étant l'altitude, la pression liquide diminue linéairement quand on s'élève en altitude, cependant que la pression capillaire $P_c = P_a - P_l = \rho_l g z$ augmente. La pression capillaire exprimée en colonne de liquide h_c s'identifie ainsi avec l'altitude z comptée à partir du plan de pression capillaire nulle, qui est le plan de la *surface libre*, réelle ou virtuelle.

Au dessous de la surface libre, dans la région des altitudes négatives que les hydrologues et physiciens des sols appellent *zone saturée*, la pression liquide régnant dans le poreux devient supérieure à la pression atmosphérique tandis que la pression capillaire devient négative. Cette dernière n'est d'ailleurs plus une variable pertinente puisqu'en principe le sol est saturé de liquide dans cette région et que les interfaces avec la phase gazeuse où la pression capillaire trouve son sens physique n'existent plus.

Dans les conditions de l'équilibre hydrostatique, la courbe $\theta(h_c)$ d'un matériau donné s'identifie ainsi à la répartition de la saturation selon la verticale, ce que les physiciens du sol appellent le *profil hydrique*.

¹ M. Han, S. Youssef, E. Rosenberg, M. Fleury, and P. Levitz, Deviation from Archie's law in partially saturated porous media : Wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. *Phys. Rev. E* 79, 031127 (2009)

² Voir les indications bibliographiques données en note au chapitre 1 (§ 1.2)

Les termes de « zone saturée » et « zone non saturée » sont assez malheureux car ils désignent, comme on vient de le voir, l'état de *pression* du milieu plutôt que son état de saturation. Il s'agit des régions où la pression du liquide est respectivement supérieure et inférieure à la pression gazeuse ambiante. Or un élément de volume poreux peut rester saturé de liquide sous pression capillaire positive au début d'un drainage, tant qu'on n'a pas atteint le seuil de percolation (§ 1.2.3, fig. 3.6). Le profil hydrique hydrostatique obtenu par drainage présente donc au dessus de la surface libre une région saturée plus ou moins large, appelée *frange capillaire*. Inversement, l'imbibition s'accompagne d'un piégeage d'air plus ou moins important qui persiste lorsque la pression de liquide devient supérieure à la pression gazeuse ambiante. La région du profil hydrique hydrostatique située sous la surface libre peut donc présenter un déficit de saturation.

A.2 CARACTÉRISTIQUE CAPILLAIRE D'UN MATÉRIAU À POROMÉTRIE GROSSIÈRE

EXERCICE

La figure 3.19 reproduit le dispositif de déplacement immiscible à l'air libre décrit au paragraphe 3.1.1. La caractéristique capillaire d'imbibition à déterminer est représentée à la même échelle, la pression capillaire est représentée par la colonne d'eau h_c portée sur l'axe vertical ascendant, conformément à l'usage en physique des sols.

Le schéma montre que dans un tel cas, la variation hydrostatatique de la pression capillaire entre le haut et le bas de l'échantillon engendre une saturation variable le long de l'échantillon. Le volume d'eau contenu dans l'échantillon par unité de section est représenté par l'aire grisée en jaune, la hauteur d'eau H , quotient du volume d'eau par la section de l'échantillon.

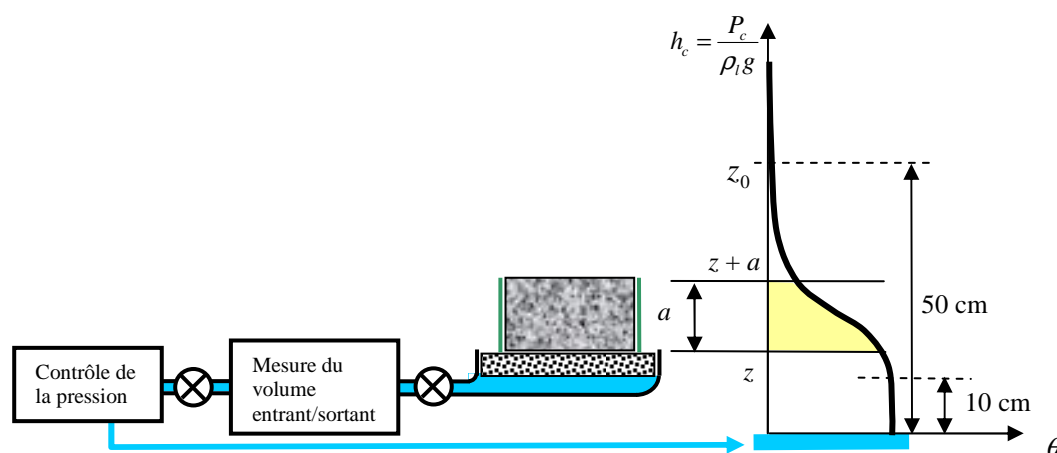


Fig. 3.19 Dispositif d'imbibition/drainage gravitaire à l'air libre

Pour obtenir la caractéristique d'imbibition, on place la base de l'échantillon initialement sec à un niveau z suffisamment grand avant d'ouvrir la vanne. Puis on abaisse ce niveau par pas suffisamment petits Δz . À chaque incrément de z à $z - \Delta z$, on attend que l'équilibre soit atteint et on mesure le volume qui a pénétré dans l'échantillon et la hauteur d'eau $\Delta H(z)$.

1) D'après les indications concernant la caractéristique capillaire données sur la figure (repères 10 et 50 cm) pouvez-vous évaluer le diamètre minimum des pores ? (Tension interfaciale de l'eau : 0.073 N/m). Et le diamètre maximum ? Qualifier la pométrie du matériau.

- 2) Exprimer le volume $\Delta H(z)$ pénétré au cours d'un pas de pression quelconque à l'aide de la fonction $\theta(h_c)$ à identifier.
- 3) En déduire une formule de récurrence pour déterminer la caractéristique
- 4) Comment initialiser le calcul ?

1) L'étendue de la caractéristique sur l'échelle de la pression capillaire est liée à l'étendue de la distribution porométrique. Par comparaison entre l'allure de la caractéristique représentée et la figure 3.6, on voit que le phénomène de percolation de la phase liquide en début d'imbibition (hautes pressions capillaires) n'est pas apparent. Les raisons possibles en ont été données en fin de paragraphe 1.2.3. Dans ces conditions, la pression maximale $h_c = 50$ cm correspond au diamètre de pore minimal qu'on peut calculer au moyen de la loi de Laplace :

$$h_{c\max} = \frac{1}{\rho_l g} \frac{4\sigma}{d_{\min}} \quad d_{\min} = 59 \mu\text{m}$$

Cet ordre de grandeur situe le matériau dans la catégorie des corps macroporeux les plus grossiers sur la figure 3.8.

Le diamètre maximal des pores peut quant à lui être estimé par la hauteur du segment rectiligne (appelé « *frange capillaire* » en sciences du sol) sur la caractéristique d'imbibition (10 cm). La saturation apparente (incluant un certain volume d'air piégé, § 1.2.2 et fig. 3.6) est atteinte dès la pression capillaire qui permet de remplir le plus gros pore de la distribution. On obtient ici un diamètre maximal de **0.3 mm** (300 μm) environ.

Rappelons que sur une caractéristique de drainage, la hauteur de la frange capillaire indique non le diamètre maximal, mais le diamètre critique qui correspond au seuil de percolation de l'air (Fig. 3.6). La frange capillaire est généralement plus apparente sur une courbe de drainage que sur une caractéristique d'imbibition.

2) A chaque incrément de z à $z - \Delta z$, la zone grisée (Fig. 3.19) se décale vers le bas sur la caractéristique. Elle perd une bande de largeur Δz en haut et en gagne une en bas. La hauteur d'eau $\Delta H(z)$ qui a pénétré dans l'échantillon est donc donnée par :

$$\Delta H(z) = [\theta(z) - \theta(z + a)] \Delta z$$

3) La formule de récurrence qui pourra donner la caractéristique est donc :

$$\theta(z) = \theta(z + a) + \frac{\Delta H(z)}{\Delta z}$$

4) La première pénétration de liquide mesurable est observée au pas $z = z_0$. Au cours des pas qui suivent, tant que $z > z_0 - a$, $\theta(z + a)$ est nul et les premiers points de la caractéristique se déduisent directement de $\Delta H(z)$. Au delà, $\theta(z + a)$ est connu et la récurrence peut être poursuivie.

A.3 ÉGOUTTAGE ET CENTRIFUGATION

EXERCICE

On utilise dans cet exercice la même représentation de la caractéristique capillaire et de la répartition de la saturation dans un échantillon de hauteur a (fig. 3.20). On ignore les effets d'hystérésis et on raisonne comme si la caractéristique capillaire était unique.

- 1) On laisse égoutter à l'air libre un échantillon après l'avoir totalement saturé d'eau. A l'équilibre, à quelle cote z se positionne la base de l'échantillon dans la représentation 3.20 ? Quelle est la quantité d'eau qui s'égoutte selon la nature pomométrique du matériau ? Est-il possible que pas une goutte ne sorte ?
- 2) La centrifugation revient à placer l'échantillon dans un champ gravitaire $g' > g$. La caractéristique capillaire du matériau sous la forme $P_c(\theta)$ est-elle modifiée ? Quelle transformation dans le graphique 3.20 donne la nouvelle caractéristique $h'_c(\theta)$?
- 3) L'échantillon égoutté dans les conditions de la question 1) est soumis à centrifugation. Représenter la répartition de la saturation à l'équilibre et la nouvelle saturation moyenne.
- 4) Un échantillon de teneur en eau moyenne quelconque θ_m dans l'état d'équilibre représenté sur la figure 3.20 dans le champ gravitaire normal est soumis à centrifugation par valeurs progressivement croissantes de g' . Représenter qualitativement l'évolution de l'état d'équilibre. À partir de quel moment commence-t-on à extraire de l'eau de l'échantillon ?

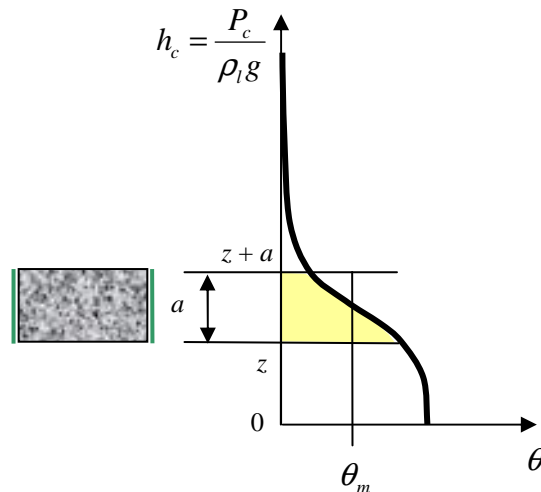


Fig. 3.20

- 5) On a supposé au départ que la caractéristique capillaire sous la forme $P_c(\theta)$ est unique, ce qui revient à dire que toutes les évolutions se déroulent sur la caractéristique de drainage primaire. Est-ce justifié pour toutes les opérations considérées ?

Illustration quantitative sur tableur

a) Générer une série de valeurs de h_c au pas de 0.2 cm entre 0 et 30 cm. Programmer une caractéristique capillaire de Van Genuchten [3.2] avec :

$$\theta_{rm} = 0, \quad \theta_s = \varepsilon = 0.3, \quad h_{c0} = 10 \text{ cm}, \quad n = 4, \quad m = 1 - 1/n.$$

b) Programmer la sommation qui donne la teneur en eau moyenne d'un échantillon de hauteur 5 cm placé dans les conditions d'égouttage de la question 1). Alors ?

c) Programmer la caractéristique $\theta(h'_c)$ du matériau centrifugé sous $g' = xg$ en prévoyant le libre choix de x . Programmer la teneur en eau moyenne dans l'échantillon de hauteur 5 cm égoutté puis centrifugé (question 3). Pour combien de g obtient-on une teneur en eau inférieure à 0.01 ? Procéder par tâtonnement.

d) (Question 4) Un échantillon du matériau est à l'équilibre sous gravité normale avec une teneur en eau moyenne de 0.05. À combien de g commence-t-il à perdre de l'eau ?

1) La répartition hydrostatique de la pression capillaire s'établit dans un échantillon saturé dès qu'on le place en position d'égouttage. À l'équilibre, la pression du liquide décroît à altitude croissante, tandis que la pression capillaire augmente. Elle est minimale à la base de l'échantillon. L'eau ne peut se maintenir dans l'échantillon que si aux frontières la pression capillaire est positive ou nulle en tout point. À l'équilibre, la pression capillaire est donc nulle à la base de l'échantillon.

L'état d'équilibre en fin d'égouttage est représenté à gauche Fig. 3.21-a. On voit que la teneur en eau moyenne dépend essentiellement de la hauteur de l'échantillon a et de la forme de la caractéristique capillaire.

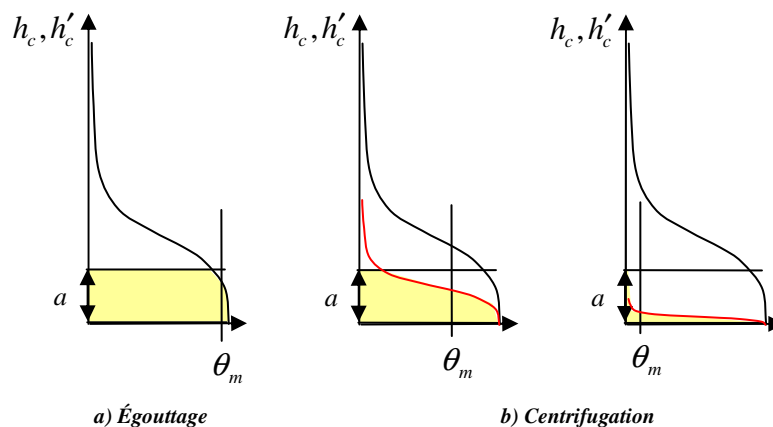


Fig. 3.21 Égouttage et centrifugation d'un échantillon initialement saturé

L'absence totale d'égouttage est possible dans le cas où la hauteur de l'échantillon est inférieure à la **frange capillaire**, représentant en colonne d'eau la pression capillaire en deçà de laquelle le matériau reste saturé en drainage. Selon le schéma du paragraphe 1.2.2, cela correspond au seuil de percolation de l'air au drainage. Ce point est généralement appelé **pression d'entrée d'air**. Sous entendu « à coeur », car une pénétration superficielle de l'air sans effet très visible sur la saturation moyenne précède le stade de la percolation.

2) La relation $P_c(\theta)$ découle de la loi de Laplace [1.1] dans laquelle la courbure interfaciale est fonction de θ via la morphologie de l'espace poreux. Seule la tension interfaciale figure dans cette relation et non la gravité. Celle-ci apparaît en revanche si on exprime la pression capillaire sous la forme h_c d'une colonne d'eau, ce qui facilite le traitement des problèmes notamment hydrostatiques dans le champ de la pesanteur. C'est l'usage en science des sols. Modifier la valeur de la gravité en centrifugeant, cela revient, à saturation et par conséquent à pression capillaire donnée, à diviser la hauteur représentative h_c par le rapport $x = g'/g$. La caractéristique capillaire $h'_c(\theta)$ s'obtient par affinité de rapport $1/x$ selon l'axe h_c (Fig. 3.21).

3) Les états d'équilibre sous centrifugation de l'échantillon préalablement égoutté sont représentés Fig. 3.21. On voit que l'aire grisée et la teneur en eau moyenne correspondante diminuent à mesure que g' augmente. La centrifugation concentre l'eau à la base de l'échantillon et lui confère une répartition de plus en plus contrastée à mesure que la gravité augmente. Lorsque la gravité normale sera rétablie, si la centrifugation a été suffisamment poussée, la saturation se redistribuera dans l'échantillon de façon quasi uniforme à un niveau très bas.

4) Pour un échantillon initialement non saturé, tant que la pression capillaire est positive dans tout l'échantillon, aucun égouttage n'a lieu. Sous gravité croissante, la seule évolution possible dans un premier temps est une redistribution de la saturation qui conserve l'aire grisée et la teneur en eau moyenne (Fig. 3.22-a et b). Arrive le moment où la pression capillaire atteint la valeur nulle à la base de l'échantillon (stade c). Alors commence le drainage qui se poursuit dès lors comme précédemment (stade d).

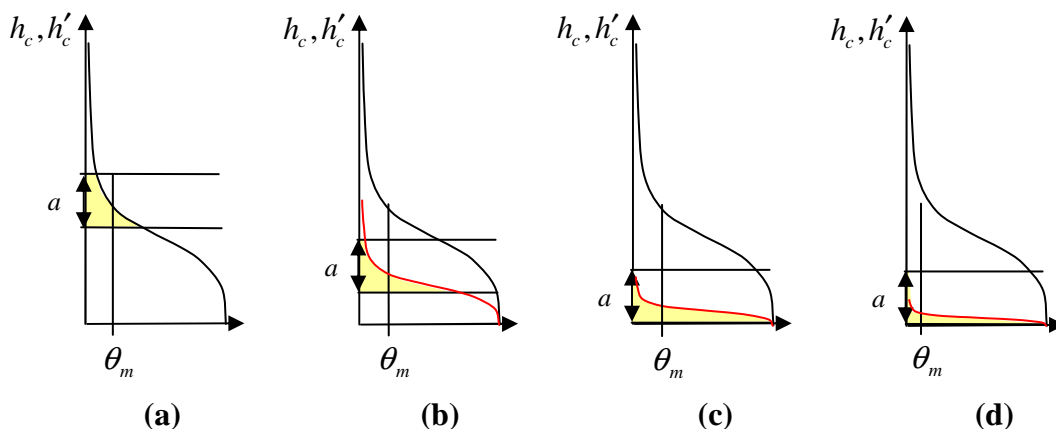


Fig. 3.22 Centrifugation d'un échantillon non saturé

5) Dans le cas d'un échantillon initialement saturé, on voit sur la figure 3.21 que tous les points de l'échantillon subissent une décroissance de la saturation. On reste donc sur la courbe de drainage durant tout le processus.

En revanche, pour un échantillon initialement non saturé, la figure 3.22 montre que la redistribution d'une quantité d'eau constante aux stades a, b, c entraîne la baisse de la teneur en eau à la partie supérieure de l'échantillon, mais son augmentation à la base. Les parties inférieures de l'échantillon subissent donc une réimbibition, laquelle suit une trajectoire différente de la caractéristique de drainage primaire. Difficile de prendre en compte cet effet d'hystérésis, puisque la trajectoire suivie n'est même pas la caractéristique d'imbibition

primaire. Les distributions de saturation selon les caractéristiques indiquées en rouge ne sont donc pas exactes.

Illustration quantitative

a) Cette caractéristique capillaire (Fig. 3.23) s'étendant jusqu'à $h_c = 0.3$ m environ est celle d'un matériau macroporeux grossier (voir Fig. 3.8). Considérée comme une caractéristique de drainage primaire, le choix d'une saturation résiduelle au drainage nulle appelle les remarques du paragraphe 3.1.3.

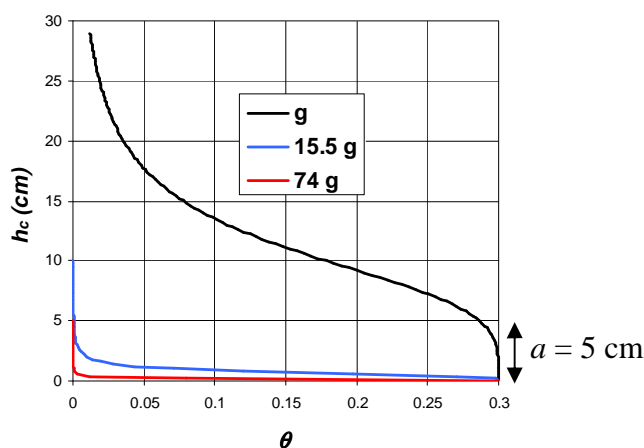


Fig. 3.23 Caractéristiques capillaires sous gravité croissante

b) Pour obtenir la saturation moyenne de l'échantillon, il faut programmer sur les lignes du tableau allant jusqu'à $h_c = 5$ cm la formule de récurrence :

$$X_i = X_{i-1} + \frac{1}{a} \left(\frac{\theta_{i-1} + \theta_i}{2} \right) (h_{ci} - h_{ci-1})$$

Comme on pouvait s'y attendre en voyant la figure 3.23, on obtient une valeur très proche de la saturation totale, $\theta_m = 0.287$. Même avec des matériaux aussi grossiers, l'égouttage gravitaire est inefficace.

c) La saturation moyenne passe au dessous de 0.01 pour **74g**.

d) Le même procédé de tâtonnement montre que la saturation moyenne d'un échantillon dont la base est à pression capillaire nulle est de 0.05 pour **15.5g**. C'est à partir de là que commence l'extraction de l'eau d'un échantillon de saturation moyenne initiale 0.05. Avec les réserves relatives aux effets d'hystérésis déjà indiquées question 5.

A.4 DISTRIBUTIONS POROMÉTRIQUES ET ÉQUILIBRE HYDROSTATIQUE SUR SITE

En hydrologie des sols non saturés, on rencontre rarement sur site des sols homogènes. Le sol est généralement stratifié, et on peut dans une certaine mesure définir sur la verticale un certain nombre d'« horizons », chacun étant caractérisé par une distribution pométrique propre. L'exercice qui suit illustre la relation entre la pométrie de chacun des horizons et la

répartition de teneur en eau sur une verticale qu'on peut en principe observer sur site dans les conditions de l'équilibre hydrostatique en présence d'une nappe phréatique.

L'équilibre hydrostatique est une référence, mais n'est jamais réalisé dans les conditions naturelles. Il est perturbé en permanence par les sollicitations à la surface du sol et dans la couche superficielle (pluie, évaporation et prélèvement d'eau par les plantes) ainsi qu'en profondeur (variation du niveau de la surface libre de l'aquifère en liaison avec les mouvements hydrologiques à l'échelle régionale).

Dans l'exercice qui suit, la porométrie des horizons est caractérisée par injection de mercure. Pour qui dispose d'un porosimètre, ce procédé est certainement plus facile à mettre en œuvre que la détermination de la caractéristique capillaire par drainage ou imbibition à l'air libre (§ 3.1) pour laquelle on ne trouve pas commercialement de dispositifs automatisés et qui ne donne accès qu'à une partie limitée de la caractéristique. La plaque de pression (§ 3.2) couvre un domaine de pression capillaire (Fig. 3.16) suffisant pour caractériser la porométrie de la plupart des sols et nettement plus large (jusqu'à 1000 m colonne d'eau) que celui qu'on peut rencontrer sur site à l'équilibre hydrostatique en présence d'une nappe phréatique.

L'inconvénient de la porométrie au mercure est cependant la petite taille des échantillons. Comme on l'a indiqué au § 1.1.5, les sols naturels peuvent présenter plusieurs échelles de structuration, surtout dans les horizons superficiels, de sorte que la taille centimétrique n'est pas toujours pertinente et produit souvent une caractérisation peu reproductible d'un échantillon à l'autre.

EXERCICE (sur tableur)

Pour des échantillons prélevés dans trois horizons d'un site, l'injection de mercure a donné les caractéristiques indiquées dans le tableau ci-après. Le logiciel du porosimètre donne le volume de mercure pénétré en mL/g en fonction du diamètre de pores potentiellement accessibles en μm . Il indique par ailleurs la porosité ε du matériau (première ligne du tableau).

- 1) Qualifier ces trois sols d'un point de vue porométrique.
- 2) L'injection de mercure est assimilable à un drainage (à discuter). Établir à partir du tableau la caractéristique de drainage de chaque horizon sous la forme usuelle en hydrologie des sols non saturés $h_c(\theta)$. Tension interfaciale de l'eau vis à vis de l'air : 0.073 N/m.
- 3) Représenter graphiquement les répartitions hydrostatiques selon la verticale de la teneur en eau au cours du drainage en présence d'une nappe dont la surface libre est placée aux profondeurs successives 5 m, 10 m, 20 m.

Horizon (profondeur)	0-3 m	3-5 m	> 5 m
Porosité	0.45	0.41	0.25
D, microns	Vol mercure (mL/g)	Vol mercure (mL/g)	Vol mercure (mL/g)
407.	0	0	0
263.	0.0036	0.0026	0.0011
187.	0.0116	0.0066	0.0033
133.	0.0206	0.0111	0.0054
97.4	0.0374	0.0163	0.0075
69.2	0.0527	0.0286	0.0102
49.1	0.0728	0.0516	0.015
34.8	0.0939	0.0861	0.0238
24.7	0.1139	0.1241	0.0409
17.5	0.1323	0.1527	0.056
12.4	0.1474	0.1744	0.0734
8.79	0.1596	0.1903	0.0908
5.98	0.1639	0.1966	0.0988
4.25	0.1712	0.2055	0.1106
3.08	0.1771	0.2125	0.1184
2.19	0.1823	0.2171	0.1233
1.55	0.1867	0.2203	0.1266
1.09	0.1906	0.2226	0.129
0.763	0.1947	0.2244	0.1307
0.549	0.1984	0.2262	0.131
0.389	0.2025	0.2276	0.1316
0.274	0.2072	0.2291	0.1321
0.194	0.2125	0.2307	0.1329
0.137	0.2186	0.232	0.1338
0.0972	0.2272	0.2338	0.1347
0.0688	0.2378	0.2358	0.1358
0.0487	0.2483	0.238	0.1371
0.0345	0.2602	0.2408	0.1386
0.0244	0.2729	0.2439	0.1405
0.0172	0.2867	0.2472	0.1426
0.0122	0.297	0.2509	0.1453
0.0086	0.3029	0.2543	0.1478
0.0061	0.307	0.2573	0.151
0.0043	0.3095	0.2593	0.1527
0.003	0.311	0.2609	0.154

1) Les caractéristiques d'injection (après conversion des mL/g en mL/mL, § 3.3.1) représentées sur la figure 3.24-a montrent que les trois horizons ont une grande partie de leur porosité dans le domaine des diamètres supérieurs à 1 μm . Une partie non négligeable de la porosité est cependant de plus petite taille, allant jusqu'à 10 nanomètres au moins. Pour les deux horizons inférieurs, on peut s'interroger sur la nature de ce volume relativement faible de mésopores : s'agit-il d'une véritable porosité intergranulaire ou d'une microrugosité de la surface des grains ? En revanche, le doute n'est pas permis pour l'horizon supérieur qui présente un volume important de pores fins.

2) L'injection de mercure se distingue d'un drainage immiscible par l'absence de piégeage de la phase mouillante (le vide ne se laisse pas piéger). Or ce piégeage ne se manifeste pas nécessairement non plus lors du drainage d'eau à l'air libre, pour les raisons données au paragraphe 3.1.3. Dans ces conditions, les deux processus sont parfaitement similaires.

En supposant l'eau parfaitement mouillante, la caractéristique de drainage à l'air libre s'obtient en associant à chaque diamètre de pore la pression capillaire exprimée en colonne d'eau :

$$h_c = \frac{1}{\rho_l g} \frac{4\sigma}{d}$$

Comme indiqué au paragraphe 3.3.1, la teneur en eau correspondante s'obtient par la différence entre la porosité (donnée par le porosimètre) et le volume poreux occupé par le mercure. Or celui-ci est donné par unité de masse de l'échantillon (mL/g) et non par unité de volume. La transposition se fait par le rapport de la porosité au volume (mL/g) pénétré dans l'échantillon en fin d'injection (dernière ligne du tableau). On peut aussi multiplier les volumes par la masse volumique sèche ou « densité apparente » de l'échantillon (§ 2.2.1), qui figure parmi les données fournies par le porosimètre.

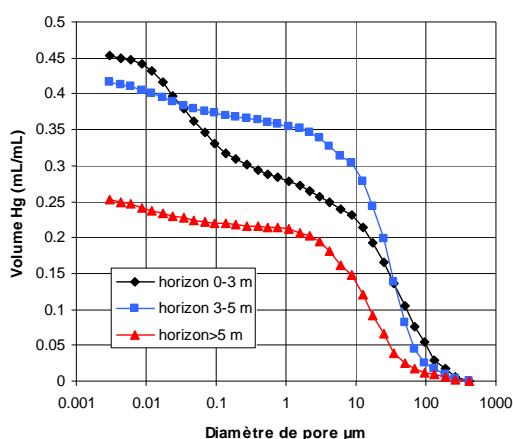
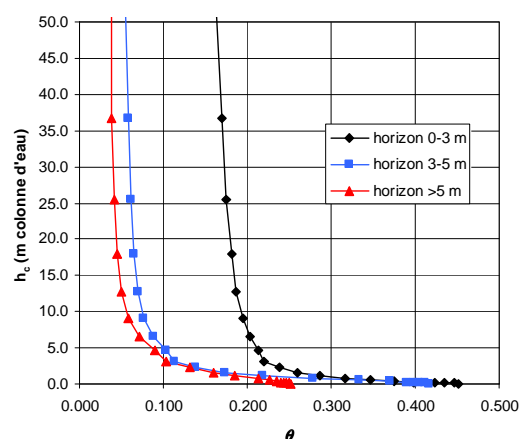


Fig. 3.24 (a) Caractéristiques d'injection du mercure



(b) Caractéristiques capillaires dans la présentation $h_c(\theta)$

Une réserve peut être faite sur la porosité réelle qui n'est pas toujours accessible en totalité en fin d'injection du mercure (§ 3.3.2). Les caractéristiques d'injection semblent indiquer que c'est le cas pour les sols étudiés (pente non nulle en fin d'injection fig. 3.24-a), mais en l'absence de mesure indépendante de la porosité, on ne peut pas en tenir compte.

Les caractéristiques $h_c(\theta)$ obtenues (Fig. 3.24-b) ont été limitées à la hauteur 50 m. Chacune d'elles peut s'interpréter comme la répartition de teneur en eau à l'équilibre hydrostatique dans un sol homogène sur une verticale, au dessus du niveau d'une surface libre placée à l'ordonnée 0 (§ A.1). Bien que le calcul suppose qu'aucun piégeage n'a lieu, la figure 3.24-b ainsi tronquée donne l'illusion que les courbes présentent une asymptote qu'il serait tentant d'interpréter comme une saturation résiduelle. C'est peut-être une nouvelle façon d'interpréter la notion, contestée en physique des sols, de saturation résiduelle : ce serait la saturation minimale observable en pratique sur site par drainage ...

Notons encore qu'un drainage à l'air libre jusqu'à la hauteur d'eau 50 m est irréalisable sur échantillon au laboratoire (§ 3.1.1) car une pression de liquide inférieure à 10 m d'eau ne peut être transmise sans cavitation. Sur site, la pression est transmise par le sol, au sein duquel la pression liquide peut être négative.

3) Sur la figure 3.25, les horizons sont délimités par des traits interrompus. Les trois caractéristiques capillaires sont représentées en traits fins, trois fois chacune, avec des translations verticales correspondant aux trois niveaux de la surface libre. Les lignes épaisses superposées donnent les trois profils de teneur en eau. Chacun est obtenu en retenant sur chacune des caractéristiques la partie située dans l'horizon qu'elle caractérise.

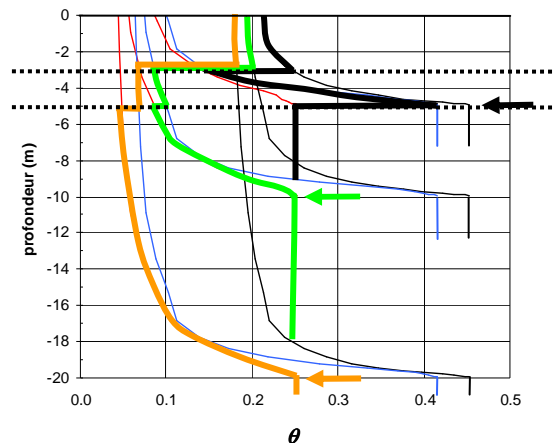


Fig. 3.25 Répartition verticale de la teneur en eau pour trois niveaux de surface libre indiqués par les flèches.

Les profils de teneur en eau sont discontinus à la limite entre deux horizons, bien que la répartition hydrostatique de la pression soit évidemment continue puisqu'elle s'identifie avec l'altitude. Cela illustre le caractère « contingent » de la variable θ (Chap. 1, § 3.4), contrairement à la pression qui est une variable d'état.

L'horizon supérieur, bien qu'il soit soumis aux plus fortes pressions capillaires, conserve une saturation relativement élevée, même pour les plus bas niveaux de nappe. C'est dû à sa plus grande teneur en pores fins.

A.5 BARRIÈRE CAPILLAIRE

Comme le montre le paragraphe précédent, lorsqu'on a affaire à un volume occupé par différents matériaux poreux ayant des distributions porométriques très différentes, d'importants contrastes de saturation pourront apparaître entre les matériaux à porométrie grossière et ceux dont la porométrie est plus fine dans des conditions de pression capillaire contrôlées par un niveau de nappe libre ou par tout autre circonstance.

L'effet de barrière capillaire exploite ce fait dans le but de préserver de l'incursion de l'eau capillaire une cavité souterraine destinée au stockage de matériaux, des déchets industriels par exemple, qu'on veut isoler de l'environnement pour éviter la pollution par diffusion dans l'eau du sol. On interpose pour cela entre les parois de la cavité et le sol environnant une couche de matériau poreux jouant le rôle d'isolant hydrique, fait de graviers et de sable grossier. Lorsque le sol environnant se trouve soumis à une pression capillaire faible sous l'effet d'une remontée de la nappe phréatique ou de l'infiltration des eaux de pluie, il peut

atteindre une saturation élevée. Le matériau d'isolation hydrique au contraire, si sa porométrie est bien choisie, pourra rester sous cette même pression capillaire dans un état de très faible saturation en liquide.

La barrière capillaire a pour fonction de rompre la contiguïté de la phase liquide entre la cavité et son environnement. On empêche ainsi, d'une part la diffusion en phase liquide des matières polluantes, d'autre part le transport de l'eau liquide elle-même. On peut dire de ce point de vue que son rôle est symétrique de celui de la cellule poreuse à distribution porométrique fine employée par exemple dans le tensiomètre (§ 2.1), dont le rôle est au contraire d'assurer la contiguïté de la phase liquide et d'interdire la traversée à la phase gazeuse. Toutes deux jouent dans un certain domaine de pression capillaire le rôle de paroi semi perméable, l'une vis à vis du liquide, l'autre vis à vis du gaz.

Le terme de barrière capillaire ne doit pas faire illusion, elle ne met pas la cavité à l'abri de l'« humidité », car elle n'empêche pas dans les conditions de l'équilibre la transmission du taux de saturation de la vapeur, lequel est, dans les conditions régnant généralement sous terre, très voisin de l'unité. Cette humidité relative quasi saturante règne potentiellement à l'équilibre dans l'atmosphère de la cavité, et tout ce qui y est entreposé y est exposé. Tout objet tant soit peu hygroscopique est donc susceptible d'atteindre à terme une saturation en liquide élevée.

De ce point de vue, le fonctionnement d'une barrière capillaire doit être reconsidéré du point de vue des transferts d'humidité et de leur dynamique. À travers la barrière capillaire, le transport d'humidité ne peut se produire que par diffusion de la vapeur d'eau, mode de transport dont l'efficacité est sans commune mesure avec celle du transport direct en phase liquide. Son rôle effectif vis à vis de l'humidité est ainsi, non d'empêcher une trop forte humidification des matières entreposées, mais de la ralentir considérablement.

On objectera non sans pertinence que le même résultat serait obtenu en disposant lesdites matières sur des supports non poreux, l'atmosphère de la cavité jouant un rôle tout aussi efficace pour limiter le transport d'humidité. C'est ainsi que fonctionne le « vide sanitaire » ménagé sous les constructions, dont l'efficacité peut être en outre augmentée par ventilation naturelle ou forcée. Mais n'accablons pas les adeptes de la barrière capillaire, qui peut trouver des applications utiles, en particulier lorsqu'elle doit assurer à la fois sa fonction d'isolation hydrique et une fonction mécanique de matériau porteur.

A.6 LE DEVENIR DE L' AIR OCCLUS DURANT L'IMBIBITION

EXERCICE : de l'art de coincer la bulle

On étudie l'occlusion d'air durant l'imbibition primaire dans un échantillon exposé à l'atmosphère à pression constante P_a . On note P_l la pression du liquide qui est parfaitement mouillant et $P_c = P_a - P_l$ la pression capillaire, positive et décroissant au cours de l'imbibition. La pression P_b dans la bulle piégée peut être différente de la pression P_a qui règne dans la phase gazeuse connectée à l'ambiance.

La région de l'espace poreux étudiée est un cylindre de diamètre D à extrémités hémisphériques. Le volume de cette cavité est $V_0 = n \times \pi D^3 / 6$ c'est à dire n fois le volume de la sphère de diamètre D . Son entrée est contrôlée par des pores de diamètre inférieur qui sont remplis de liquide

dès que la pression capillaire a la valeur requise, piégeant alors une bulle dont le volume V_b est initialement V_0 (situation **a**) et diminue ensuite.

1) Dans la situation **a**, l'interface capillaire vient de prendre appui sur les parois de la cavité, l'air piégé est encore à la pression P_a . Exprimer la pression capillaire et la pression du liquide.

On définit le diamètre caractéristique $D_0 = 4\sigma / P_a$. Calculer sa valeur pour l'atmosphère standard 1 bar et la tension interfaciale de l'eau, $\sigma = 0.073$ N/m. Quel rôle joue-t-il pour la pression du liquide au stade **a** ?

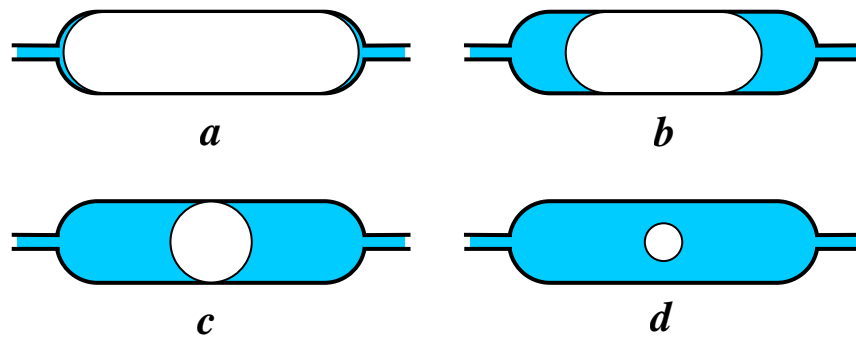


Fig. 3.26 Devenir de l'air piégé

2) Appliquer l'équation d'état des gaz parfaits aux situations **a** et **b** et en déduire la relation entre les rapports V_b / V_0 et P_c / P_a .

3) Exprimer la pression capillaire dans la situation **c** où se forme une bulle sphérique de diamètre D . À quelle condition cela peut-il se produire pour une pression capillaire positive ?

4) Dans la situation **d**, on note D/x ($x > 1$) le diamètre de la bulle sphérique comprimée. Exprimer le rapport P_c / P_a en fonction de x et donner l'allure de la courbe représentative. Selon les valeurs de n et de D_0/D , quelle est la position du maximum par rapport à $x = 1$? Quel est le sort de la bulle après le stade **c** ?

1) L'air est piégé au moment où les accès à la cavité se remplissent de liquide, avec une interface hémisphérique de même diamètre. Ensuite, la pression capillaire continue à diminuer, le rayon de courbure de l'interface augmente et elle devient une calotte sphérique appuyée à l'extrémité du tube. Cela n'entraîne aucune variation notable du volume de liquide, ni de la pression dans la bulle piégée. Le stade **a** est atteint quand l'interface capillaire peut s'appuyer sur les parois de la cavité. Alors :

$$P_c = \frac{4\sigma}{D} \quad P_l = P_a - \frac{4\sigma}{D}$$

Pour l'eau, et sous atmosphère de 1 bar, le diamètre caractéristique est :

$$D_0 = \frac{4\sigma}{P_a} = 2.9 \mu\text{m}$$

Si $D > D_0$, la pression du liquide est positive au stade *a*, négative sinon. Notons au passage que pour les poreux comportant des pores de taille inférieure à D_0 , il est impossible de déterminer la totalité des caractéristiques capillaires par le dispositif hydrostatique décrit au paragraphe 3.1.1.

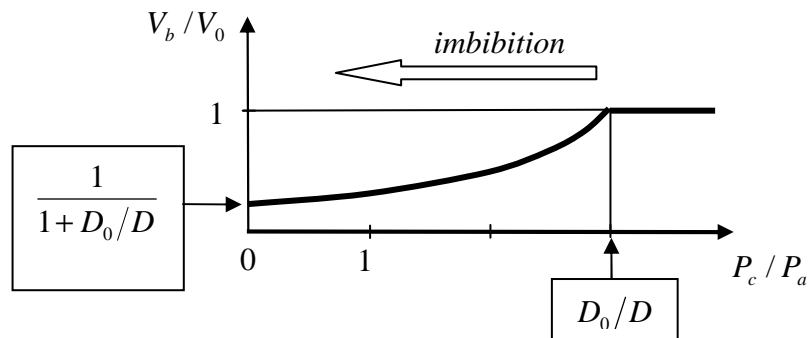
2) Après le stade *a*, la pression capillaire continue à diminuer. Le volume de la bulle piégée diminue, sa pression P_b augmente donc au delà de la valeur initiale au stade *a*, P_a , mais le rayon de l'interface reste constant ainsi que la pression capillaire « locale ». La loi de compression isotherme s'écrit :

$$P_b V_b = P_a V_0 \quad \text{avec} \quad P_b = P_l + \frac{4\sigma}{D} = P_a - P_c + \frac{4\sigma}{D}$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\frac{V_b}{V_0} = \frac{1}{1 + \frac{D_0}{D} - \frac{P_c}{P_a}}$$

L'évolution du volume piégé peut être représentée ainsi :



La compression subie par la bulle piégée lorsqu'on arrive à la pression capillaire nulle (submersion du poreux) est d'autant plus importante que le diamètre D est petit par rapport au diamètre caractéristique D_0 . Globalement, la compression de l'air piégé en fin d'imbibition est d'autant plus importante que la distribution porométrique est plus fine.

3) La situation *c* est atteinte lorsque $V_b = V_0 / n$, alors :

$$\frac{P_c}{P_a} = 1 + \frac{D_0}{D} - n$$

Pour que cela puisse se produire avant que la pression capillaire soit nulle, il faut que $D < D_0 / (n - 1)$. Pour une forme de cavité donnée, c'est dans les milieux à porométrie fine qu'on passera à ce nouveau stade de compression de l'air piégé le plus tôt avant la fin de l'imbibition.

4) Au stade d , le volume de la bulle est réduit d'un facteur nx^3 par rapport au stade a où la pression était P_a . La pression est donc multipliée par ce même facteur. On a successivement :

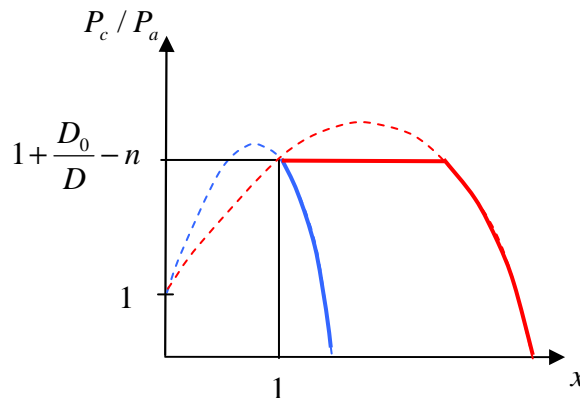
$$P_b = P_a nx^3 \qquad P_l = P_a nx^3 + \frac{4\sigma}{D/x} \qquad P_c = P_a - P_l$$

$$\frac{P_c}{P_a} = 1 + \frac{D_0}{D}x - nx^3$$

Cette fonction présente un maximum pour :

$$x = x_m = \left[\frac{D_0}{3nD} \right]^{1/2}$$

Les deux cas représentés en bleu et en rouge sur la figure ci dessous peuvent se présenter, selon la position de x_m par rapport à l'unité. L'évolution d commence en $x = 1$ et la pression capillaire décroît par la suite. La trajectoire bleue est donc possible. En revanche, la trajectoire en tirets rouges ne peut être suivie dès $x = 1$, puisqu'elle représente une pression capillaire croissante. La bulle va donc subir une brutale implosion pour atteindre le second diamètre compatible avec le niveau de pression capillaire, avant de poursuivre sa compression régulière.



Le premier cas (bleu) se présente pour $D > D_0/3n$. On voit à nouveau que c'est pour les cavités de petit diamètre que l'effet de compression est le plus sévère (trajectoire rouge).

La conclusion qui s'impose est que même en se restreignant à une géométrie particulièrement simple de la cavité, il est bien difficile de prévoir les effets de la compression de l'air piégé sur la caractéristique capillaire d'imbibition.

Il ressort néanmoins de ces calculs que les effets de compression sont à toutes les étapes d'autant plus importants que la distribution porométrique est plus fine. Selon la question 2), les poreux les plus grossiers dont tous les pores sont de taille nettement supérieure au diamètre caractéristique de $2.9 \mu\text{m}$ (pour l'eau sous atmosphère standard) seront peu sujets à la compression de l'air occlus. Ils subiront pleinement les effets du piégeage à l'imbibition comme si l'air était incompressible, et ont des chances de présenter un important déficit de saturation à la pression capillaire nulle. Pour les poreux à distribution porométrique fine au

contraire, l'air piégé sera très vite comprimé de façon importante, et son volume pourra devenir négligeable en fin d'imbibition à la pression capillaire nulle.

A.7 LA NUCLÉATION AU DRAINAGE

La nucléation est susceptible de se produire en milieu poreux quand la pression du liquide est inférieure à la pression de vapeur saturante, c'est à dire en pratique négative. La question ne se pose donc que pour les matériaux à porométrie suffisamment fine pour que la pression du liquide puisse, avec le procédé de drainage employé, devenir négative avant le drainage complet du matériau.

La question ne se pose pas non plus pour les procédés de drainage qui n'autorisent pas la pression du liquide à devenir négative, en particulier le drainage par dépression hydrostatique (§ 3.1.1), et bien entendu la plaque de pression (§ 3.2). En revanche, la nucléation pourra être observée au drainage avec le contrôle osmotique de la pression liquide (§ 3.1.1) et les procédés de contrôle de la pression de vapeur qui seront abordés au chapitre 4.

Rappelons aussi que la nucléation ne se produit pas nécessairement quand les conditions en sont réunies, le fluide pouvant rester à l'état de liquide métastable. C'est un phénomène en grande partie aléatoire, favorisé par des facteurs circonstanciels comme la présence d'aspérités ou de poussières.

Pour que la nucléation puisse avoir lieu effectivement en un point donné de l'espace poreux, il faut que la bulle de vapeur qui apparaît, dont le diamètre est déterminé selon la loi de Laplace par la pression du liquide, puisse tenir dans le pore où elle se forme (annexe Chap. 2, § A.1.3). Or ce diamètre, infini pour la pression de liquide nulle, devient de plus en plus petit à mesure que la pression liquide devient plus négative. Au cours du drainage, l'éventuelle nucléation concernera donc les pores dans l'ordre des tailles décroissantes. Il en est de même pour l'occupation des pores par l'atmosphère ambiante pénétrant le poreux à partir des frontières de l'échantillon. Mais pour un diamètre de pore donné, la pénétration de l'atmosphère ambiante se produit pour une pression du liquide différente de la pression de nucléation.

L'exercice suivant permet de fixer quelques ordres de grandeur.

EXERCICE (sur tableur)

On étudie la nucléation en poreux pour un drainage sous atmosphère de 1 bar, poussé jusqu'à la pression capillaire 100 bars. La tension superficielle de l'eau est $\sigma = 0.073$ N/m.

Générer une série logarithmique de pressions capillaires de 0.1 à 100 bars comportant 10 valeurs par décade.

Programmer les colonnes suivantes : a) la pression du liquide b) le diamètre des pores pénétrables par l'atmosphère ambiante c) le diamètre des pores où la nucléation peut se produire.

Commenter les résultats.

Les grandeurs demandées en a), b), c) sont respectivement données par les relations :

$$P_l = P_c - P_a$$

$$D_{pénétr} = \frac{4\sigma}{P_c}$$

$$D_{nucl} = -\frac{4\sigma}{P_l}$$

P_c bar	P_l bar	diamètre pénétrable microns	diamètre nucléation microns
0.10	0.90	29.200	
0.13	0.87	23.194	
0.16	0.84	18.424	
0.20	0.80	14.635	
0.25	0.75	11.625	
0.32	0.68	9.234	
0.40	0.60	7.335	
0.50	0.50	5.826	
0.63	0.37	4.628	
0.79	0.21	3.676	
1.00	0.00	2.920	∞
1.26	-0.26	2.319	11.277
1.58	-0.58	1.842	4.992
2.00	-1.00	1.463	2.934
2.51	-1.51	1.162	1.931
3.16	-2.16	0.923	1.350
3.98	-2.98	0.733	0.980
5.01	-4.01	0.583	0.728
6.31	-5.31	0.463	0.550
7.94	-6.94	0.368	0.421
10.00	-9.00	0.292	0.324
12.59	-11.59	0.232	0.252
15.85	-14.85	0.184	0.197
19.95	-18.95	0.146	0.154
25.12	-24.12	0.116	0.121
31.62	-30.62	0.092	0.095
39.81	-38.81	0.073	0.075
50.12	-49.12	0.058	0.059
63.10	-62.10	0.046	0.047
79.43	-78.43	0.037	0.037
100.00	-99.00	0.029	0.029

La nucléation est impossible sous atmosphère ambiante de 1 bar pour les corps macroporeux dont tous les pores sont de taille supérieure à 2.9 μm, notamment les sables et limons les plus grossiers et les grès (Fig. 3.8).

Les deux diamètres de pore calculés diffèrent sensiblement pour les pressions capillaires allant de 1 à 10 bar environ, ce qui correspond à la pénétration potentielle de l'atmosphère dans les pores de 3 à 0.3 μm. Pour les pores de plus petite taille, la pénétration de l'atmosphère ambiante et la nucléation ont lieu pour des pressions capillaires voisines, peu différentes en valeur absolue de la pression du liquide.

La pénétration de l'atmosphère ambiante est contrôlée au début du drainage par le processus de percolation (§ 1.2.2 et fig. 3.6), qui restreint la pénétration de l'atmosphère dans les pores.

Trois situations peuvent se présenter en ce qui concerne l'interférence de la nucléation avec le processus de percolation.

- Si la distribution porométrique du milieu est suffisamment grossière pour que le processus de percolation soit pratiquement achevé avant la pression capillaire de 1 bar où la nucléation est susceptible de se produire, celle-ci n'aura aucun effet sur la caractéristique capillaire. En effet, à pression capillaire donnée, la nucléation intéresse des pores de taille plus grande que la pénétration de l'atmosphère, qui auront été antérieurement occupés par l'atmosphère si la percolation est achevée.
- Si au contraire la région de la caractéristique de drainage où le processus de percolation est inachevé contient tout ou en partie l'intervalle de pression capillaire 1-10 bars, la nucléation est susceptible d'interférer avec le processus de percolation en évacuant le liquide de certains des pores qui n'ont pas encore été atteints par l'amas de percolation de l'atmosphère. La nucléation aura pour effet de rapprocher plus ou moins la caractéristique de drainage de la caractéristique de référence (Fig. 3.6).
- Enfin, dans le cas des matériaux dont la distribution porométrique est en totalité dans le domaine des pores de taille inférieure à $0.3 \mu\text{m}$ (matériaux en grande partie mésoporeux, Fig. 3.8), la percolation de l'atmosphère et la nucléation débutent en même temps et affectent des pores pratiquement de même taille. Alors, la caractéristique de drainage se rapproche de la caractéristique de référence par rapport à la figure 3.6, voire coïncide avec elle si la nucléation a lieu systématiquement, annihilant le phénomène de percolation. C'est ce qui justifie la démarche des chimistes qui considèrent que l'isotherme de désorption permet d'accéder à une bonne évaluation de la distribution des tailles de pores pour les corps mésoporeux (Chap. 4, § 2.3.3).

A.8 NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE LA THÉORIE DE LA PERCOLATION

Extrait et adapté de : J.F. Daïan Porométrie au mercure, le modèle XDQ (2007)

<http://ltheln21.hmg.inpg.fr/LTHE/spip.php?article226>

La Théorie de la percolation dont l'origine peut être située dans les années 1950, présente des aspects multiformes selon les domaines d'application visés, lesquels sont très divers. La rapide présentation proposée ici ne prétend pas à la rigueur mathématique des exposés les plus généraux et abstraits¹. Il s'agit au contraire de mettre en évidence ce qui dans cette théorie est utile pour ce que nous voulons en faire, c'est à dire traiter de l'espace poreux et de son occupation par les fluides².

¹ Stauffer D. & Aharony A. Introduction to Percolation Theory (2^{ème} ed.). Francis & Taylor, 1994.

² Sahimi M. Applications of Percolation Theory. Francis & Taylor, 1994.

Dans cette optique nous nous contenterons de la définir comme la théorie des propriétés statistiques de connexion dans les réseaux maillés occupés aléatoirement. Le réseau de liens à maille cubique représenté figure 3.27 est un exemple parmi d'autres de réseau de percolation, que nous choisissons ici pour exposer les principaux concepts de la Théorie de la percolation.

A.8.1 Occupation aléatoire des réseaux de percolation

Les liens du réseau sont activés ou non de façon aléatoire. Activé signifiera pour nous selon les cas occupé par un pore, ou occupé par un pore capable de contenir un fluide mouillant ou non mouillant. Ce qui caractérise cette activation ou occupation aléatoire, c'est la probabilité de présence d'un élément actif sur un lien du réseau, notée génériquement p , évidemment comprise entre 0 et 1, appelée taux d'activation ou **taux d'occupation**.

Il s'agit d'étudier comment se comporte la connexion des éléments actifs lorsqu'on fait croître le taux d'occupation. Deux liens actifs du réseau sont connectés s'ils ont en commun un nœud de la grille. Les ensembles de liens actifs interconnectés deux à deux sont des **amas**.

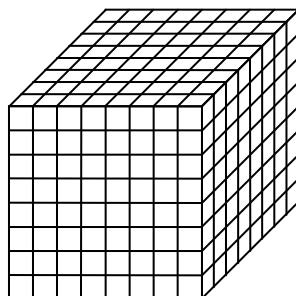


Fig. 3.27 Réseau de liens à maille cubique

Il y a deux façons d'envisager l'évolution de la connexion lorsque le taux d'occupation croît. On peut considérer une grille d'extension infinie et s'intéresser à l'évolution de la taille des amas. Ou envisager un échantillon fini découpé dans cette grille, par exemple un cube dont le côté contient N liens, et s'intéresser aux liens actifs qui sont connectés aux limites de l'échantillon. Dans ce dernier cas, il s'agit de *percolation d'invasion*. On devine que le second point de vue est le plus fructueux pour l'étude de l'occupation par capillarité d'un échantillon de poreux, mais commençons tout de même par le premier.

La taille des amas peut être définie de plusieurs façons. Sans entrer dans le détail de la définition, disons que la **longueur de corrélation** représente une moyenne de l'extension spatiale des amas, mesurée avec pour unité le pas du réseau, et admettons que c'est le paramètre le plus caractéristique du degré de connexion du réseau. Comme toute moyenne, elle masque la diversité des tailles des amas présents dans le réseau.

A.8.2 Seuil de percolation, amas infini

Lorsque le taux d'occupation augmente à partir de 0, la taille des amas augmente en moyenne tout en se diversifiant. Arrive un stade où apparaît un amas d'extension infinie, c'est le **seuil de percolation**. Cet événement se produit pour la valeur critique p_c du taux d'occupation. Au seuil de percolation, la longueur de corrélation devient infinie, et la diversité des tailles d'amas est également infinie, ce qui confère des propriétés fractales à l'amas infini.

La Théorie de la percolation pure et dure ne s'intéresse pas à autre chose que le voisinage du seuil de percolation, précisément parce que de la nature fractale de l'amas infini découle toute une série de comportements en loi puissance, dont celle qui gouverne la divergence de la longueur de corrélation. C'est la science des « exposants universels » qui, contrairement au seuil de percolation p_c , ne dépendent pas de la géométrie du réseau. En ce qui nous concerne, nous nous intéresserons à tous les taux d'occupation du réseau, et non seulement au voisinage du seuil.

Il va de soi que tous les comportements mis en évidence par la Théorie de la percolation reposent fondamentalement sur l'hypothèse de l'occupation aléatoire du réseau. Elle ne peut donc s'appliquer en principe qu'à des poreux dont la structure est désordonnée.

Lorsque le taux d'occupation augmente au delà de la valeur critique p_c , l'amas infini agglomère de plus en plus de liens actifs, il se fait du lard et perd progressivement sa maigreur pathologique et fractale. Les amas de taille finie persistent cependant, leur extension moyenne, qui est toujours la longueur de corrélation, diminue rapidement.

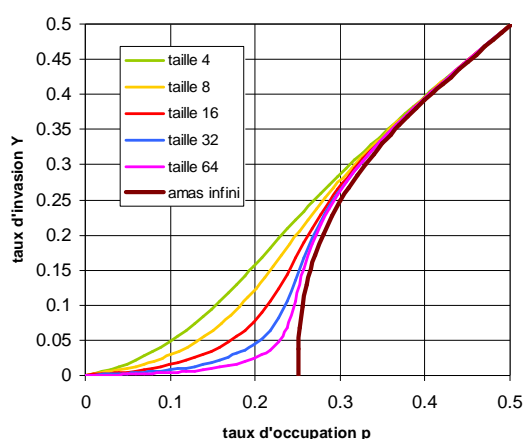


Fig. 3.28 Caractéristiques d'invasion d'un échantillon cubique de réseau de liens

Sur la Figure 3.28, la courbe « amas infini » représente la proportion $Y_\infty(p)$ des liens du réseau qui sont actifs et intégrés dans l'amas infini. Cette courbe commence au seuil de percolation $p_c = 0.25$ (valeur caractéristique du réseau cubique de liens) avec un comportement en loi puissance dont l'exposant caractéristique est $\beta = 0.41$. Aux environs du taux d'occupation $p = 0.4$, cette courbe se rapproche de la première bissectrice, ce qui signifie qu'au delà, il n'y a pratiquement plus de liens actifs dans les amas finis. On s'éloigne de la région fractale et on entre dans le domaine du « milieu effectif », avec de nouvelles propriétés statistiques moins bizarres où la linéarité reprend ses droits¹.

¹ Kirkpatrick S. Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.*45, 1973.

A.8.3 Invasion des réseaux de taille finie

Passons au point de vue de l'échantillon cubique de taille finie, dont le côté est indiqué sur la Figure 3.28 par le nombre N de pas de réseau qu'il contient. Les courbes $Y_N(p)$ représentent maintenant la proportion des liens actifs qui appartiennent à des amas touchant le bord du cube. Ces **caractéristiques d'invasion** qui ont évidemment une valeur statistique, ont été obtenues par simulation numérique, en prenant la moyenne d'un nombre de répétitions d'autant plus grand que la taille est petite.

Au dessous du seuil de percolation, l'invasion est purement superficielle. Le début de l'invasion à cœur qui se manifeste par l'apparition d'un amas traversant l'échantillon, a lieu au voisinage du taux d'occupation critique. Bien que les puristes de la Théorie de la percolation distinguent le seuil de percolation d'un échantillon fini du stade critique, on peut dire sans prétendre à la rigueur que l'amas traversant a des chances d'être un morceau de l'amas infini, tandis que les amas qui ne touchent qu'un bord sont plutôt des parties d'amas finis. Vers le taux d'occupation $p = 0.4$, les courbes d'invasion rejoignent, comme la caractéristique de l'amas infini, la première bissectrice. L'invasion superficielle précritique est d'autant plus importante que l'échantillon est plus petit, et lorsque la taille augmente, les courbes se rapprochent de plus en plus de la caractéristique de l'amas infini. La Théorie de la percolation donne une loi d'échelle impliquant les exposants universels pour le comportement des caractéristiques $Y_N(p)$ au voisinage du seuil de percolation.

Chap. 4 Sorption et porométrie : investigations expérimentales

1 MÉTROLOGIE DE LA SORPTION	150
1.1 MESURE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR	150
1.1.1 Température de rosée	150
1.1.2 Application à la mesure du taux de saturation de la vapeur : psychrométrie	151
Le psychromètre ventilé.....	151
Le psychromètre à refroidissement Peltier.....	152
Fonctionnement en évaporation libre.....	152
Fonctionnement en régime régulé.....	153
1.1.3 Capteurs capacitifs d'humidité relative.....	153
1.2 CONTRÔLE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES ISOTHERMES DE SORPTION.....	154
1.2.1 Contrôle thermique de l'humidité relative.....	154
1.2.2 Contrôle osmotique de l'humidité relative.....	155
1.2.3 Autres procédés. Dispositifs automatisés.....	157
Bancs de sorption en conditions standard	157
La sorption continue en atmosphère de vapeur pure.....	157
Dispositifs commercialisés	158
2 ISOTHERMES DE SORPTION : INTERPRÉTATION	158
2.1 COMPORTEMENT CAPILLAIRE ET ADSORPTION.....	158
2.2 ADSORPTION PURE : L'INTERPRÉTATION BET ET LA SURFACE SPÉCIFIQUE.....	159
2.2.1 Surface spécifique, expressions de la quantité adsorbée	159
2.2.2 Exploitation du modèle BET.....	160
2.2.3 Les écarts au comportement BET.....	161
2.3 CONDENSATION CAPILLAIRE : L'INTERPRÉTATION BJH.....	162
2.3.1 Le modèle BJH.....	162
2.3.2 Exploitation du modèle.....	163
2.3.3 Phénomènes retardés et piégeage.....	164
Désorption en atmosphère de vapeur pure	164
Sorption en atmosphère de vapeur pure.....	165
Sorption et désorption en atmosphère ordinaire.....	165
3 EFFETS THERMIQUES, CHALEUR D'ADSORPTION, EFFETS OSMOTIQUES	166
3.1 L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.....	166
3.2 LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	166
3.3 L'INFLUENCE DES ESPÈCES DISSOUTES.....	166
ANNEXES ET EXERCICES.....	167
A.1 SÉCHAGE À L'ÉTUVE D'UN MATÉRIAU HYGROSCOPIQUE : ÉTUDE SIMPLIFIÉE	167
A.2 CINÉTIQUE D'ÉQUILIBRAGE DANS UNE ENCEINTE À CONDITIONNEMENT OSMOTIQUE.....	169
A.3 POROMÉTRIE BJH.....	171
A.4 POROMÉTRIE MERCURE ET MODÈLE BJH.....	172
A.5 DÉTERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	175

Chap. 4 Sorption et porométrie : investigations expérimentales

1 MÉTROLOGIE DE LA SORPTION

Lorsque un liquide mouillant volatil chimiquement pur occupe partiellement un milieu poreux, en présence de sa vapeur, pure ou mélangée à un gaz inerte non condensable, la loi de Kelvin établit l'équivalence entre la pression capillaire et le taux de saturation de la vapeur comme variables d'état représentatives de l'état thermodynamique du fluide à température donnée. Du même coup apparaît l'équivalence entre caractéristique capillaire et isotherme de sorption.

D'un point de vue purement métrologique, et indépendamment du matériau poreux étudié, nous avons vu au chapitre 3 (§ 2.1, 3.1, 3.2) que les procédés de mesure et de contrôle de la pression capillaire au moyen des pressions de la phase liquide et de la phase gazeuse récapitulés sur la figure 3.16 (Chap. 3 et reproduite ci-après) sont limités en pratique au domaine des pressions capillaires inférieures à 100 bars environ. Pour explorer les états thermodynamiques qui sont en dehors de ce domaine, il faut passer à la mesure ou au contrôle du taux de saturation de la vapeur ou humidité relative. Sur les échelles représentées sur la figure 3.16 (relatives à l'eau mais où les ordres de grandeur sont représentatifs pour de nombreux fluides), on voit que le domaine des pressions capillaires supérieures à 100 bars est opportunément celui pour lequel le taux de saturation de la vapeur s'écarte significativement de l'unité. Inversement, il est en pratique impossible de mesurer ou contrôler des taux de saturation de la vapeur trop proches de l'unité. On peut ainsi distinguer, sur l'échelle des états thermodynamiques, le domaine où la pression capillaire est la variable la plus commodément contrôlable et mesurable, dans la limite de 100 bars environ, et celui où le taux de saturation de la vapeur devient la seule variable manipulable en pratique.

1.1 MESURE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR

1.1.1 Température de rosée

Soit une ambiance gazeuse à la température T comportant une vapeur (pure ou mélangée à un gaz non condensable) à la pression partielle $P_v = \phi P_{vs}(T)$. La température de rosée T_r est la température à laquelle il faut porter cette ambiance en conservant la pression partielle de la vapeur (ainsi que la pression totale s'il s'agit d'un mélange gazeux, conformément à la relation [2A.27]) pour provoquer la condensation :

$$P_{vs}(T_r) = P_v = \phi P_{vs}(T) \quad [4.1]$$

Lorsque la différence $T - T_r$ est suffisamment petite, c'est à dire lorsque le taux de saturation de la vapeur est proche de l'unité, on peut linéariser les variations de la pression de vapeur saturante en adoptant un coefficient de variation constant α_{vs} (K^{-1}) :

$$P_{vs}(T_r) \cong P_{vs}(T)[1 + \alpha_{vs}(T_r - T)] = \phi P_{vs}(T) \quad 1 - \phi \cong \alpha_{vs}(T - T_r) \quad [4.2]$$

La pression de vapeur saturante de l'eau varie d'environ 5% par degré ($\alpha_{vs} \cong 0.05 \text{ K}^{-1}$).

1.1.2 Application à la mesure du taux de saturation de la vapeur : psychrométrie

La *psychrométrie* désigne les différents procédés de mesure du taux de saturation de la vapeur régnant dans une ambiance ou au sein d'un milieu poreux fondés sur la condensation par refroidissement (la racine grecque *psychros* signifie *froid*). Mais ce n'est pas toujours la température de rosée qui est directement mesurée.

Le psychromètre ventilé

Ce procédé est le plus anciennement employé pour déterminer l'humidité relative ambiante en météorologie notamment. L'air est envoyé dans un conduit où sa température est mesurée par un « thermomètre sec » (*dry bulb*). En aval, on place un « thermomètre humide » (*wet bulb*) entouré d'une mèche capillaire qui l'alimente en eau liquide. L'air qui circule au voisinage du thermomètre humide absorbe de l'humidité, en principe jusqu'à saturation. La mèche fournit donc un débit continu d'eau liquide qui s'évapore au contact de l'air en circulation. Elle se refroidit en conséquence à une température d'équilibre T_h .

Le fonctionnement idéal de cet hygromètre peut être analysé par le bilan thermodynamique de l'air partiellement saturé d'humidité passant sur le « thermomètre humide ». Soit P sa pression totale, $P_v = \phi P_{vs}(T)$ la pression partielle de la vapeur, c_p sa chaleur massique à pression constante. Les indices a et v désignent respectivement l'air sec et la vapeur d'eau. En exprimant que la variation d'enthalpie de l'air est égale à la chaleur latente de vaporisation de la masse d'eau qu'il a gagnée, on obtient :

$$c_p(T - T_h) = L_v \frac{M_v}{M_a} \left[\frac{P_{vs}(T_h)}{P - P_{vs}(T_h)} - \frac{P_v}{P - P_v} \right] \quad \text{avec} \quad c_p = \left[c_p^a + c_p^v \frac{M_v}{M_a} \frac{P_v}{P - P_v} \right] \quad [4.3]$$

Cette « relation psychrométrique » détermine implicitement la température humide T_h en fonction de l'humidité relative ϕ et de la température T de l'ambiance analysée. Elle se traduit par le *diagramme de Carlier* et les *tables psychrométriques* en usage dans l'industrie de la climatisation.

La validité de ce bilan d'enthalpie repose sur des hypothèses simplificatrices concernant les échanges de chaleur et de vapeur entre le thermomètre humide et l'écoulement. On admet généralement que la relation psychrométrique [4.3] est applicable pour une vitesse d'écoulement au moins égale à 6 m/s. D'autres approches du fonctionnement de l'appareil ont été proposées, sur la base des lois d'échange de chaleur et d'humidité entre un corps et un écoulement. Les relations psychrométriques qui en découlent font intervenir la conductivité thermique de l'air et le coefficient de diffusion de la vapeur qui gouvernent les transferts à travers la couche limite de l'écoulement et les nombres adimensionnels correspondants (Nusselt, Prandtl ...).

Le psychromètre à refroidissement Peltier

Ce capteur peut être utilisé pour déterminer le taux de saturation de la vapeur (humidité relative en l'occurrence) au sein d'une atmosphère ambiante aussi bien que d'un milieu poreux¹. Il est employé en général en physique des sols et agronomie, dans des conditions de pression atmosphérique et de température standard. Dans ces conditions, le psychromètre à effet Peltier permet de mesurer des pressions capillaires allant jusqu'à quelques dizaines de bars (soit des humidités relatives supérieures à 0,95 environ, Fig. 3.16) qui sont les plus courantes en physique des sols et agronomie.

L'utilisation du psychromètre à effet Peltier pour d'autres applications, en particulier en atmosphère de vapeur pure, ou pour des fluides autres que l'eau est *a priori* envisageable, mais on n'en trouve guère d'exemple dans la littérature relative aux poreux.

La pression de la vapeur est transmise à la chambre de mesure à travers une grille ou une cellule poreuse comparable à celle d'un tensiomètre pour la mesure en milieu poreux (Chap. 3, § 2.1), mais de dimension plus petite, inférieure au centimètre. Il n'est pas nécessaire que la cellule soit saturée de liquide, puisque c'est la pression de vapeur qu'elle doit transmettre. Une jonction de refroidissement à effet Peltier et un thermocouple, réalisés en une seule soudure entre trois conducteurs, sont implantés dans la chambre de mesure et pilotés par une électronique extérieure. Le dispositif peut être exploité selon deux modes.

Fonctionnement en évaporation libre

Dans ce mode d'exploitation de l'appareil, la jonction est refroidie dans un premier temps par effet Peltier jusqu'à condensation d'humidité sur la soudure. Le courant de refroidissement est ensuite interrompu et la température de la jonction humide mesurée par le thermocouple est enregistrée. On observe la stabilisation de la température à une valeur T_h , qui se maintient tant qu'il reste de l'humidité liquide sur la soudure. Lorsque l'eau liquide est épuisée, la température retourne rapidement à la valeur de l'ambiance, T .

Le palier de température indique qu'un régime d'évaporation libre stationnaire est établi. Celui-ci peut être modélisé par bilan thermique de façon plus ou moins élaborée pour donner lieu à diverses formules psychrométriques.

En régime stationnaire, les deux principaux termes du bilan thermique sont d'une part le flux conductif de chaleur sensible à travers la chambre, d'autre part le flux de chaleur latente lié à la diffusion à travers la chambre de la vapeur produite sur la soudure humide. Compte tenu des dimensions réduites de la chambre, la convection peut être négligée pour le transfert thermique aussi bien que pour le transfert d'humidité. De plus, le transfert de chaleur et la diffusion de vapeur étant régis par des lois analogues, les facteurs géométriques caractérisant la chambre sont les mêmes pour l'expression de chacun des deux flux. Le bilan s'écrit alors, indépendamment de la géométrie du capteur :

¹ Laurent Bruckler, Utilisation de micropsychromètres pour la mesure du potentiel hydrique du sol en laboratoire et in situ. *Agronomie*, 4 (2), 1984.

$$\lambda_a(T - T_h) = L_v D_v [\rho_{vs}(T_h) - \rho_v] = L_v D_v [\rho_{vs}(T_h) - \phi \rho_{vs}(T)]$$

où λ_a est la conductivité thermique de l'air (qu'on admet indépendante de l'humidité relative), et D_v le coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur dans l'air.

La modélisation peut être affinée, donnant lieu à une relation psychrométrique plus complexe, en prenant en compte les transferts radiatifs et la perte thermique par conduction le long des fils du thermocouple, mais alors, les facteurs géométriques doivent être explicités. Quoiqu'il en soit, on préfère généralement étalonner l'appareil.

Fonctionnement en régime régulé

Ce second mode d'exploitation est avantageux car il donne accès directement à la température de rosée et ne nécessite en principe ni étalonnage, ni relation psychrométrique. Une fois obtenue la condensation sur la soudure, le courant de refroidissement est maintenu et régulé de telle façon que la température de la soudure, mesurée simultanément par le thermocouple reste constante. L'intensité moyenne du courant de refroidissement est contrôlée par hachage asservi à l'évolution de température captée hors passage du courant de refroidissement par le thermocouple. On obtient ainsi un fonctionnement stationnaire dans lequel la pression partielle de vapeur reste uniforme à travers la chambre. Il n'y a donc ni diffusion de vapeur, ni par conséquent évaporation à la soudure, ni production de chaleur latente. La chaleur de refroidissement alimente uniquement la conduction due à la chute de température à travers la chambre. La pression de vapeur à la soudure est saturante, et elle est égale à la pression de vapeur du milieu transmise par la chambre. La température de la soudure est donc la température de rosée, conformément à la relation 4.5].

1.1.3 Capteurs capacitifs d'humidité relative

L'élément sensible des capteurs d'humidité capacitifs est une couche mince de polymère adsorbant dont la constante diélectrique varie fortement avec la saturation en eau adsorbée. La capacité électrique de la membrane est mesurée au moyen d'une électronique appropriée, qui transforme également le signal et affiche directement l'humidité relative. On trouve dans le commerce plusieurs modèles de ce type de capteurs, qui sont de loin les hygromètres les plus faciles à utiliser. Une mesure de la température est fréquemment associée au capteur. Leur fiabilité et leur robustesse, notamment vis à vis de la pollution chimique du polymère sensible, sont maintenant satisfaisantes. Les modèles les plus perfectionnés couvrent de façon fiable la gamme des humidités relatives comprises entre 0.1 et 0.98. Le temps de réponse n'est pratiquement pas limité par le polymère qui se met en équilibre quasi instantanément, il dépend en revanche du dispositif de transmission de la pression de vapeur entre l'ambiance et la membrane.

Ces capteurs peuvent être placés directement à l'air libre pour déterminer l'hygrométrie d'une ambiance. Leur taille centimétrique permet aussi de les utiliser pour la mesure de l'humidité relative régnant au sein d'un sol ou autre matériau poreux, au laboratoire ou sur site. On les place pour cela, comme les psychromètres à effet Peltier, dans une chambre poreuse (un peu plus grande toutefois) qui transmet à la membrane l'humidité relative régnant localement dans le massif poreux.

comme il a été indiqué au paragraphe 1.1.1 afin de conserver la pression partielle de la vapeur. La saturation et le réchauffement se font par circulation dans un circuit généralement fermé, en prévoyant une vitesse et des longueurs d'écoulement suffisantes pour que les échanges de chaleur et d'humidité dans les différentes parties du circuit soient complets. La saturation de l'air se fait au contact d'un bain de liquide dont la température est réglée au niveau T_r . On peut procéder par barbotage ou par douchage. La température requise dans le saturateur peut être obtenue en refroidissant le bain par excès au moyen d'un serpentin où circule un fluide caloporteur refroidi par un réfrigérateur externe, tandis qu'une résistance asservie à la température du bain assure la régulation.

L'humidité relative qu'on peut obtenir au moyen d'un tel procédé n'est pas limitée en principe. Cependant, le contrôle de l'humidité relative à un niveau proche de l'unité, disons supérieure à 0,98, se heurte à deux difficultés pratiques. La principale est que le degré de saturation de l'air à la sortie du saturateur est incertain et difficilement contrôlable. En second lieu, une imprécision sur les températures du saturateur d'une part, de l'enceinte d'utilisation d'autre part, peut entraîner d'importantes erreurs sur l'humidité relative obtenue lorsque la valeur visée est proche de l'unité.

1.2.2 Contrôle osmotique de l'humidité relative

Comme indiqué dans l'annexe du chapitre 2 (§ A.5.4), la pression de vapeur régnant au contact d'une solution est inférieure à la pression de vapeur saturante du solvant pur, et donnée par :

$$\frac{P_v}{P_{vs}} = \varphi = a_{solv} \quad \text{Rappel [2A.35]}$$

L'activité chimique du solvant s'identifie dans certaines conditions à sa fraction molaire dans la solution. C'est le principe du contrôle osmotique de la pression de vapeur, ou de l'humidité relative.

Le plus souvent, il est exploité avec une solution saturée d'un corps pur, présent en excès à l'état solide dans la réserve de solution. Cela permet de contrôler la concentration, et partant l'activité chimique, même si le solvant est amené à s'évaporer ou à se condenser dans la réserve de solution au cours du fonctionnement. Des tables donnent l'humidité relative des solutions salines aqueuses saturées les plus couramment utilisées pour le contrôle de l'humidité relative¹.

Pour le contrôle de l'humidité relative à des niveaux très proches de l'unité (au dessus de 0.98), il n'existe pas de gamme de sels adaptés. On a alors recours à des solutions non saturées et au contrôle de la concentration. Le chlorure de sodium par exemple confère à saturation l'activité 0.75 au solvant, celle-ci variant de façon quasi linéaire avec la concentration. Avec ce procédé, il faut veiller à ce que la réserve de solution soit suffisante

¹ http://www.meteo.fr/meteo_france/implantation/setim/labo/uhsalin5.html

pour que la quantité de solvant prélevé ou apporté au cours du fonctionnement ne fasse pas varier sensiblement sa concentration. En outre, le contrôle de l'humidité relative au voisinage de l'unité, par ce procédé comme par un autre, requiert une isothermie rigoureuse (§ 1.2.1).

Cette méthode peut être mise en application pour réguler l'humidité relative d'air circulant dans un circuit fermé par douchage ou barbotage comme pour le contrôle thermique (§ 1.2.1), le circuit étant dans ce cas isotherme.

Dans les dispositifs plus rudimentaires de contrôle de l'humidité relative, on se contente de placer la solution au fond d'un récipient (le cas échéant un dessiccateur à vide) et l'échantillon sur un support au dessus de la surface (Fig. 4.1). L'échantillon sera pesé périodiquement, jusqu'à ce que la stabilisation de sa masse indique qu'il a atteint la saturation d'équilibre. La durée d'équilibrage dépend de plusieurs facteurs dont il faut tenir le plus grand compte dans le dimensionnement du dispositif.

Le transport de l'eau entre la solution et l'échantillon se fait par diffusion de vapeur à travers la lame d'air qui les sépare. C'est souvent le principal facteur de la durée d'équilibrage. C'est une différence essentielle avec les procédés décrits au chapitre 3 (§ 3.1 et 3.2), où l'échange d'eau en phase liquide entre la source et l'échantillon rencontre peu de résistance, conférant au transfert au sein de l'échantillon le rôle limitant principal. Le flux de vapeur échangé par diffusion pour une chute d'humidité relative donnée est inversement proportionnel à l'épaisseur de la lame d'air. Il est donc important que l'échantillon soit disposé le plus près possible de la surface de la solution (malgré les risques d'éclaboussure que cela peut comporter).

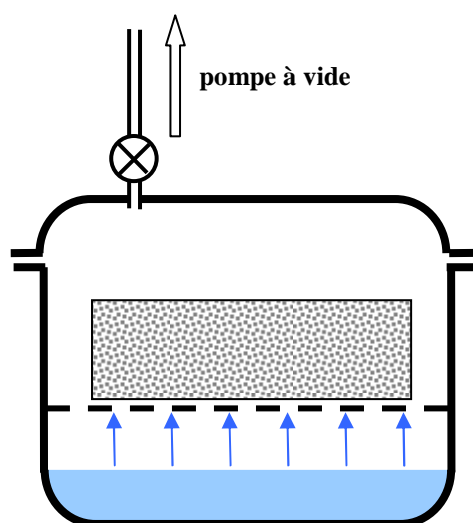


Fig. 4.1 Enceinte à humidité relative contrôlée par solution saline

D'autre part, plus le volume de l'échantillon est grand, plus la masse d'eau à transférer pour atteindre l'état d'équilibre est grande, cependant que le taux de transfert est principalement contrôlé par la diffusion dans la lame d'air. La durée typique d'équilibrage augmente donc à proportion du volume de l'échantillon. Il convient donc de le réduire autant que possible. La durée d'équilibrage est au mieux de quelques jours et peut atteindre plusieurs dizaines de jours (voir exercice § A.2).

Enfin, comme on l'a indiqué à propos du séchage sous vide partiel (Chap. 3, § 2.3.3), l'abaissement de la pression totale du mélange gazeux favorise la diffusion de la vapeur. Si

l'air en est totalement éliminé, on passe même d'un processus de diffusion à un processus d'écoulement de la vapeur entre la solution et l'échantillon encore plus efficace. Il est donc avantageux d'utiliser comme enceinte un dessiccateur à vide. Bien entendu, la pompe à vide doit être arrêtée et l'enceinte fermée hermétiquement lorsque la pression visée est atteinte, faute de quoi la pression de vapeur risquerait de ne plus être contrôlée par la solution.

1.2.3 Autres procédés. Dispositifs automatisés

Une grande variété de dispositifs expérimentaux destinés à la détermination des isothermes de sorption et des propriétés porométriques qu'on peut en déduire ont été mis au point dans différents laboratoires ou sont distribués commercialement.

Bancs de sorption en conditions standard

Les bancs de sorption les plus courants (banc automatique du CSTB, système AGLAE du LCPC) visent à caractériser la sorption de vapeur d'eau dans les matériaux dans les conditions standard de pression atmosphérique et de température. L'humidité relative est contrôlée dans un circuit fermé ventilé qui alimente la chambre de mesure contenant l'échantillon. L'humidité relative peut être contrôlée par le procédé thermique décrit ci dessus (§ 1.2.1). Alternativement, on peut faire appel à un procédé de mélange isotherme. De l'air saturé d'humidité à la température de l'expérimentation est produit dans un circuit par barbotage ou douchage. Il est mélangé à de l'air sec provenant d'une bouteille (éventuellement après passage sur un dessiccateur). Les deux débits d'air sont contrôlés de façon à ce que le mélange ait l'humidité relative visée avant son injection dans la chambre de mesure.

L'échantillon est pesé de façon continue au moyen d'une balance. Ceci permet en premier lieu de contrôler qu'il a atteint l'état d'équilibre avant de passer au niveau d'humidité relative suivant. D'autre part, la cinétique de prise (ou perte) de masse à chaque pas d'humidité relative peut donner accès comme on l'a indiqué à propos de l'imbibition ou du drainage à une évaluation de la diffusivité hydrique du poreux (chap. 3, § 3.1.1, Chap. 7, § 3.3.2). Il faut toutefois s'assurer pour cela que la constante de temps du dispositif de contrôle d'humidité du circuit est petite par rapport à celle des transferts au sein de l'échantillon.

La sorption continue en atmosphère de vapeur pure

Ce dispositif mis au point au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS¹ et commercialisé réalise la sorption en injectant de façon continue dans la chambre de mesure, préalablement mise sous vide poussé, un très faible débit de la vapeur saturante de l'adsorbat. Le débit de vapeur est limité par une microvanne réglable. Dans ces conditions, la vapeur se condense au fur et à mesure dans l'échantillon. Celui-ci impose à chaque instant dans la chambre la pression de vapeur qui correspond sur l'isotherme de sorption à la masse d'adsorbat qu'il a accumulé. Dans la mesure où l'évolution est suffisamment lente, on est à tout moment en quasi-équilibre. La masse de l'échantillon et la pression de vapeur dans la

¹ Rouquerol J. et al, A critical assessment of quasi-equilibrium gas adsorption techniques ... in *Characterization of porous solids*, 1988, Elsevier.

chambre sont mesurées en continu. Le procédé peut être appliqué à la sorption de différentes vapeurs ou gaz, notamment l'azote. Il est à noter qu'il est conçu semble-t-il pour la sorption et non la désorption. On peut cependant concevoir que ce procédé de quasi-équilibre puisse être mis en œuvre pour la désorption par extraction lente de l'adsorbat contenu dans un échantillon initialement saturé.

Dispositifs commercialisés

Divers dispositifs plus ou moins sophistiqués de détermination des isothermes de sorption et désorption sont disponibles sur le marché. Ils réalisent la sorption et la désorption sous vide de divers gaz et vapeurs : azote, krypton, argon, anhydride carbonique, monoxyde de carbone, hélium. Certains sont équipés pour la sorption de vapeur d'eau ou, pour la caractérisation des catalyseurs poreux, de toutes vapeurs d'intérêt dans l'industrie chimique. La température opératoire est en général choisie au voisinage de la température d'équilibre de l'adsorbat à la pression atmosphérique standard, afin d'opérer sous pression inférieure à celle-ci. A ces appareils sont associés des logiciels donnant accès à la surface spécifique sur la base du modèle BET et à la distribution porométrique selon le modèle BJH (voir ci-après § 2.3). Certains d'entre eux permettent de déterminer les isothermes d'adsorption pour une série de températures afin d'en déduire la chaleur d'adsorption (chap. 2, § 1.5.7 et § A.5 ci après).

2 ISOTHERMES DE SORPTION : INTERPRÉTATION

2.1 COMPORTEMENT CAPILLAIRE ET ADSORPTION

La première différence entre l'interprétation des caractéristiques capillaires telle qu'on l'a présentée aux paragraphes 1 et 3 du chapitre 3, et l'interprétation des isothermes de sorption qu'on va aborder maintenant, est que cette dernière prend en compte, outre le liquide capillaire occupant les pores, limité par une interface courbée avec la phase gazeuse, le liquide condensé par adsorption à la surface des pores dont le volume n'est pas occupé par le liquide capillaire.

À tous les taux de saturation de la vapeur, ces deux formes du fluide condensé sont susceptibles de coexister dans des proportions extrêmement variables au sein de l'espace poreux. Aux faibles taux de saturation de la vapeur, aucun pore d'un matériau donné n'est suffisamment petit pour que le liquide capillaire puisse s'y implanter selon le schéma de la figure 3.3 (Chap. 3). Il existe ainsi un domaine plus ou moins étendu du taux de saturation de la vapeur dans lequel on a affaire à l'adsorption pure. Un film adsorbé se développe sur la totalité de la *surface interne* de l'espace poreux, appelée aussi *surface spécifique*. La quantité de fluide adsorbé par unité de surface de l'espace poreux augmente avec le taux de saturation de la vapeur.

Le liquide capillaire apparaît au taux de saturation de la vapeur qui permet le remplissage des pores les plus fins de la distribution porométrique. La limite du domaine de l'adsorption pure dépend donc essentiellement du matériau poreux considéré. On entre alors dans le domaine où le fluide adsorbé et le liquide capillaire coexistent dans l'espace poreux. Avec l'apparition du liquide capillaire en quantité croissante avec le taux de saturation de la vapeur, des phénomènes d'hystérésis capillaire sont susceptibles de se produire. Les isothermes de sorption et de désorption observés sont généralement distinctes dans ce domaine.

Que ce soit en sorption ou en désorption, plus le taux de saturation de la vapeur est élevé, plus le domaine porométrique concerné par le remplissage capillaire est étendu. En même temps, à

taux de saturation de la vapeur croissant, la part de la surface interne disponible pour l'adsorption diminue, cependant que la quantité adsorbée par unité d'aire augmente. Ces trois facteurs contribuent aux isothermes de sorption ou désorption observés hors du domaine de l'adsorption pure.

Les mécanismes de sorption et de désorption se distinguent en second lieu par le fait que l'échantillon est environné par la vapeur du fluide considéré à taux de saturation contrôlé, à l'exclusion de tout contact avec une phase liquide extérieure. Le partage de l'espace poreux entre vapeur et fluide condensé est déterminé essentiellement par le changement de phase (condensation ou évaporation) au sein de l'espace poreux et non par les conditions de connexité de chacune des phases qui gouvernent les processus de déplacement immiscibles décrits au chapitre 3 (§ 1.2). Cela nous oblige à réexaminer tous les phénomènes de remplissage différenciés par l'une des deux phases et de piégeage précédemment décrits. De ce point de vue, il est important de préciser si la sorption ou la désorption a lieu en atmosphère de vapeur pure, ou en présence d'un gaz inerte. La sorption en atmosphère de vapeur pure est pratiquée de préférence dans des appareils automatisés dans des buts de caractérisation porométrique qui intéressent entre autres les ingénieurs chimistes. Mais les isothermes obtenus ainsi ne coïncident pas nécessairement *a priori* avec ceux qui seraient observés dans les conditions standard de l'environnement atmosphérique¹.

2.2 ADSORPTION PURE : L'INTERPRÉTATION BET ET LA SURFACE SPÉCIFIQUE

2.2.1 Surface spécifique, expressions de la quantité adsorbée

La *surface spécifique* peut s'exprimer par unité de masse solide du poreux (m^2/kg) ou, ce qui est préférable dans notre optique, par unité de volume (m^2/m^3), et nous la noterons alors A . C'est une propriété importante de l'espace poreux.

La quantité de fluide (chimiquement pur, rappelons-le) adsorbé par unité de surface de l'espace poreux peut s'exprimer par la *concentration molaire surfacique* n_s (moles/ m^2 , Chap.2, § 1.3.1) ou par la *masse surfacique correspondante* Mn_s (kg/m^2). Dans le domaine de l'adsorption pure, où la totalité de la surface spécifique A (m^2/m^3) est couverte du film adsorbé, la masse d'adsorbat condensée par unité de volume du poreux est AMn_s . En attribuant au liquide adsorbé la masse volumique de l'adsorbat à l'état liquide, ρ_l , on définit la quantité adsorbée par une *teneur volumique en liquide équivalente* θ :

$$\theta = \frac{AMn_s}{\rho_l} \quad [4.4]$$

¹ Les développements qui suivent s'inspirent notamment de l'ouvrage de S.J. Gregg & K.S.W. Sing : *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 1982.

Avec cette même hypothèse, en considérant que le volume spécifique d'adsorbat équivalent θ est uniformément réparti sur la surface spécifique A , on peut définir une *épaisseur équivalente* du film adsorbé e (m) :

$$e = \frac{\theta}{A} = \frac{Mn_s}{\rho_l} \quad [4.5]$$

Les quantités θ et e ne représentent pas réellement l'encombrement du film adsorbé, puisque comme on l'a vu avec le schéma BET (Fig. 2.2 Chap. 2), la concentration spatiale des molécules n'est pas uniforme dans le film¹.

2.2.2 Exploitation du modèle BET

Rappelons l'équation des isothermes qui découle du modèle BET d'adsorption sur une surface considérée comme plane (Chap. 2, § 1.3.1) :

$$\frac{\theta}{\theta_m} = \frac{n_s}{n_{sm}} = \frac{C\varphi}{(1-\varphi)(C\varphi+1-\varphi)} \quad \text{Rappel [2.2]}$$

Ce modèle comporte deux paramètres à identifier pour chaque poreux. La teneur en liquide adsorbé monomoléculaire θ_m est celle qui est atteinte lorsque la totalité de la surface spécifique A est couverte d'une couche de molécules adsorbées avec une concentration identique à celle de l'état liquide. Dans l'unité de volume de liquide, chaque molécule occupe statistiquement, nonobstant le désordre moléculaire, un cube dont l'arête est tout à la fois une évaluation du « diamètre » de la molécule et de l'épaisseur de la couche monomoléculaire e_m :

$$e_m = \left(\frac{M}{\rho_l N_{Av}} \right)^{1/3} \quad [4.6]$$

où N_{Av} est le nombre d'Avogadro. On calcule ainsi par exemple que l'épaisseur statistique d'une monocouche d'eau est de 3.1 Angström.

La teneur en liquide monomoléculaire est alors :

$$\theta_m = Ae_m \quad [4.7]$$

¹ Dans la suite de ce chapitre, nous caractériserons la quantité adsorbée par les grandeurs θ et e , parce que notre approche privilégie la description géométrique de l'espace poreux. En génie chimique, il est plus courant de la quantifier par la masse ou par le nombre de moles d'adsorbat condensé par unité de masse de solide poreux. Ces grandeurs s'expriment respectivement en fonction de θ par $\theta\rho_l / \rho_d$ et $\theta\rho_l / M\rho_d$. Cela a l'avantage d'éviter toute hypothèse sur la concentration moléculaire dans le film adsorbé.

Identifier θ_m sur une isotherme expérimentale revient donc à identifier la surface spécifique du poreux. Le second paramètre à identifier, C , est lié à l'énergie de liaison des molécules d'adsorbat à la surface solide (Chap. 2, § 1.3.1).

Pour évaluer l'adéquation de la relation BET à une isotherme expérimentale $\theta(\varphi)$ et identifier les paramètres, on met la relation [2.2] sous la forme :

$$\frac{\varphi}{(1-\varphi)\theta} = \frac{1+(C-1)\varphi}{C\theta_m}$$

Si le modèle BET est adéquat, en traçant en fonction de φ le premier membre issu de l'isotherme expérimentale, on obtient une droite, au moins dans le domaine des faibles valeurs de φ . Sa pente et son ordonnée à l'origine donnent accès à θ_m (donc à la surface spécifique A) et à C .

2.2.3 Les écarts au comportement BET

Les isothermes qui sont bien décrites par l'équation BET sur un assez large domaine sont classifiées en génie chimique dans le « type II ».

Lorsque l'isotherme expérimentale s'écarte de la courbe BET aux fortes valeurs de φ (supérieures à 0.4 pour fixer les idées) avec apparition d'une nette hystérésis entre sorption et désorption dans ce domaine, elle est rangée dans le « type IV ». Cela s'interprète comme l'apparition de la condensation capillaire dans une partie des pores, et les isothermes de ce type sont traitées au moyen du modèle BJH qui donne accès à une distribution porométrique pour les solides mésoporeux.

Lorsque l'inadéquation de l'équation BET se manifeste dès les faibles taux de saturation de la vapeur, on a affaire au « type I », généralement expliqué par la présence d'un volume notable de micropores. En effet, le schéma BET qui prévoit l'adsorption sur une surface plane n'est pas tenable pour des pores dont le diamètre est du même ordre de grandeur que l'épaisseur typique du film adsorbé (Chap. 2, § 1.2 et § 1.5.1). Cependant, l'adsorption microporeuse ne fait pas l'objet de théories aussi largement reconnues que le modèle BET où celui de Halsey.

Pour traiter les isothermes de ce type, et notamment évaluer la surface spécifique hors micropores, on a recours à une autre méthode que les chimistes anglo-saxons appellent dans leur langage fleuri le *t-plot*¹. On se donne une loi d'adsorption sur la surface hors micropores de l'espace poreux sous la forme d'une relation $e(\varphi)$. Ce n'est pas la forme BET qui est retenue en général pour cette opération, mais une forme du type de celle de Halsey ou Lifschitz (Chap. 2, § 1.3.2) :

¹ t comme *thickness*, l'épaisseur du film adsorbé, que par pur anticonformisme on s'obstine ici à noter e .

$$\frac{e}{e_m} = B(-\ln \varphi)^{-\nu} \quad [4.8]$$

Dans cette « isotherme standard », la constante B et l'exposant ν sont choisis en fonction de la nature chimique du poreux et de l'adsorbat en faisant appel aux données expérimentales de la littérature. L'exposant ν est ainsi en général légèrement supérieur à la valeur $1/3$ prévue par la théorie quantique de l'adsorption.

On trace alors la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de film prévue par l'« isotherme standard » (Fig.4.2). La courbe obtenue présente en général une partie rectiligne qui s'interprète comme le domaine de l'adsorption sur une surface plane ou modérément courbée (mésopores). La pente de cette droite n'est autre que la surface spécifique hors micropores, si le volume adsorbé est exprimé par θ (relation 4.5).

Les parties de la courbe expérimentale qui s'écartent de l'ajustement rectiligne représentent, aux faibles épaisseurs, le domaine de l'adsorption microporeuse, et aux fortes épaisseurs, le domaine de la condensation capillaire qui peut être traité selon le modèle BJH après avoir retranché des quantités adsorbées l'ordonnée à l'origine de l'ajustement (translation d'axe sur la figure 4.2).

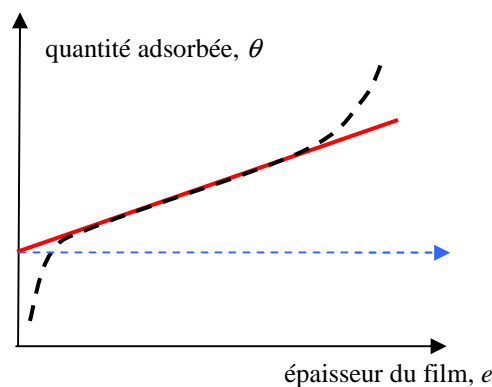


Fig. 4.2 Le « t-plot »

2.3 CONDENSATION CAPILLAIRE : L'INTERPRÉTATION BJH

Le principal modèle traitant du domaine où coexistent adsorption de surface hors micropores et occupation capillaire des pores est dû à Barrett, Joyner et Halenda (1951). Il peut s'appliquer aux solides ne comportant pas de micropores (isothermes « de type IV ») ou aux solides en partie microporeux, en éliminant la partie de l'isotherme correspondant à l'adsorption microporeuse comme indiqué au paragraphe précédent (Fig. 4.2).

2.3.1 Le modèle BJH

Les hypothèses sur lesquelles repose le modèle sont les suivantes.

- Sorption ou désorption ont lieu en présence de vapeur pure, en l'absence de gaz inerte susceptible d'engendrer des phénomènes de piégeage.

- L'espace poreux est représenté par un ensemble de pores cylindriques de diamètre courant d dont la distribution porométrique est définie par le volume spécifique $\eta(d)$ cumulé à partir des plus petits diamètres (Chap. 3, § 1.1.2 et Fig. 3.5).
- La surface interne est la surface latérale des pores cylindriques qui composent l'espace poreux. On peut ainsi définir la distribution cumulative de la surface interne selon les diamètres de pores, $A(d)$, la surface spécifique totale du milieu notée jusqu'ici A est maintenant $A(d_{\max})$.
- Compte tenu du rapport surface latérale / volume d'un cylindre, qui est $4/d$, la distribution de la surface spécifique est :

$$A(d) = \int_{u=d_{\min}}^{u=d} \frac{4}{u} d\eta \quad [4.9]$$

Cette relation montre qu'à volume donné, les pores contribuent à la surface spécifique en raison inverse de leur diamètre. Dans le cas des distributions porométriques très étalées, l'essentiel de la surface spécifique provient des pores les plus fins.

- La surface latérale des pores exempts de condensation capillaire à taux de saturation de vapeur donné est couverte d'un film adsorbé dont l'épaisseur $e(\varphi)$ est celle prévue par l'« isotherme standard » comme si elle était plane. Pour le calcul de la quantité adsorbée, on néglige néanmoins la courbure du film, et sa section est évaluée par πde .
- Le remplissage capillaire éventuel des pores se fait selon le schéma décrit au chapitre 3 (§ 1.2.1 et Fig. 3.3), avec un angle de contact nul, à ceci près que l'interface hémisphérique s'appuie sur le film adsorbé et non sur la paroi du pore. Pour déterminer la limite d_1 entre les pores qui, au taux de saturation de vapeur φ , sont remplissables par capillarité et ceux qui sont sujets à l'adsorption latérale, il faut prendre en compte à la fois le rayon d'interface sphérique $d_k(\varphi)$ donné par la loi de Kelvin-Laplace, et l'épaisseur adsorbée donnée par le modèle standard $e(\varphi)$:

$$d_k(\varphi) = \frac{4\sigma M}{\rho_l RT(-\ln \varphi)} \quad e(\varphi) = e_m B(-\ln \varphi)^{-\nu} \quad d_1(\varphi) = d_k(\varphi) + 2e(\varphi) \quad [4.10]$$

Dans ces conditions, on peut définir une *isotherme BJH de référence* comme on a défini une caractéristique capillaire de référence. Elle dépend de la distribution porométrique $\eta(d)$, de la distribution associée de surface spécifique $A(d)$ (relation [4.9]), et de la loi d'adsorption $e(\varphi)$. Elle est donnée par :

$$\theta(\varphi) = \eta(d_1) + [A(d_{\max}) - A(d_1)]e(\varphi) \quad [4.11]$$

où d_1 est donné par [4.10].

2.3.2 Exploitation du modèle

La détermination des distributions de la surface et du volume spécifiques se pratique sur l'isotherme de désorption, dont on admet qu'elle coïncide avec l'isotherme de référence. Cette

hypothèse sera discutée au paragraphe suivant. Nous renvoyons à l'annexe § A.3 le détail de la procédure.

2.3.3 Phénomènes retardés et piégeage

En première analyse l'absence de fluide non mouillant autre que le vapeur du liquide lors de la sorption et de la désorption en atmosphère de vapeur pure devrait faire disparaître tous les phénomènes de remplissage différé et de piégeage décrits au chapitre 3 (§ 1.2) à propos des déplacements immiscibles. Ceux-ci découlent en effet de la condition de contiguïté de chacune des phases immiscibles. Au contraire, le changement de phase permet en principe au liquide comme à sa vapeur d'occuper sans restriction toute région de l'espace poreux dans le respect des conditions de contact avec le solide et de courbure interfaciale. On observe néanmoins dans la région capillaire une hystérésis entre les isothermes de sorption et de désorption, indiquant que d'autres mécanismes d'occupation différée de l'espace poreux par l'une ou l'autre phase sont en jeu. Leur origine réside cette fois dans la métastabilité.

Désorption en atmosphère de vapeur pure

En désorption, l'extraction du liquide capillaire se fait dans l'ordre décroissant des diamètres de pore. Rien ne s'oppose à la vaporisation du liquide capillaire contenu dans un pore dès lors qu'il est en contact par une interface avec la vapeur pure, c'est à dire que ce pore est au contact d'une région de l'espace poreux qui a été libérée du liquide capillaire aux stades antérieurs de la désorption.

Cependant, l'extraction du liquide d'un pore ou d'une région de l'espace poreux ayant le diamètre requis mais dont l'entrée est contrôlée par des pores de diamètre inférieur qui n'ont pas encore perdu leur liquide capillaire ne peut se faire que par *nucléation* et non par vaporisation au niveau d'une interface préexistante. Or nous avons vu précédemment (Chap. 2, § A.1.3) que la nucléation est sujette à des retards dus aux phénomènes de métastabilité. Elle présente un certain caractère aléatoire lié au rôle des impuretés et des microrugosités qui la favorisent, de sorte que certaines régions des caractéristiques capillaires et les isothermes de désorption sont mal définies.

Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans l'interprétation traditionnelle de la désorption et dans la procédure BJH d'identification des distributions de la surface interne et du volume poreux. Cela peut se justifier dans une certaine mesure pour les corps principalement mésoporeux (voir l'exercice Chap. 3, § A.7) par le fait que la procédure ne traite que les stades avancés de la désorption. D'une part, la contribution à la surface spécifique des pores de plus grande taille qui se libèrent les premiers peut en général être négligée (§ 2.3.1). D'autre part, on a vu au chapitre 3 (§ 1.2.2) à propos du cas un peu différent du déplacement immiscible, que les restrictions d'accessibilité à la phase pénétrante affectent principalement le début du processus et tendent à disparaître au delà du seuil de percolation. Négliger ces phénomènes aura donc peu de conséquences sur la détermination de la distribution de la surface spécifique et sur celle de la distribution porométrique dans le domaine des petits diamètres (mésopores). L'incertitude liée au caractère aléatoire de la nucléation affectera surtout l'évaluation du volume des pores de grand diamètre. Or dans ce domaine, la sorption n'est pas l'outil de caractérisation le plus approprié. Le domaine de pertinence du modèle BJH est essentiellement celui des mésopores.

Sorption en atmosphère de vapeur pure

Les auteurs du modèle BJH invoquent dans le cas de la sorption un phénomène spécifique de retard à la condensation. L'épaisseur de liquide adsorbé croît avec le taux de saturation de la vapeur φ . Dans un pore cylindrique, l'interface cylindrique entre le film adsorbé et la vapeur peut à partir d'une certaine épaisseur être considérée aussi comme une interface capillaire. Si l'épaisseur du film s'accroît, le rayon de courbure interfacial décroît. Or c'est contradictoire avec la croissance du taux de saturation de la vapeur φ . En effet, selon la loi de Kelvin-Laplace, lorsque la saturation de la vapeur augmente, le rayon de courbure augmente aussi. On en conclut qu'une interface capillaire cylindrique est instable.

L'instabilité apparaît pour la valeur de φ telle que le film adsorbé atteint un rayon de courbure interfacial égal à celui qui est prévu par la loi de Kelvin-Laplace pour une interface *cylindrique*. Alors, cette interface dégénère en interface *sphérique* et le pore se remplit totalement. Cet événement se produit dans le pore de diamètre d au stade φ défini par :

$$\frac{2\sigma M}{\rho_l RT(-\ln \varphi)} + 2e(\varphi) = d$$

Noter le facteur 2 au lieu de 4 dans le premier terme donnant le diamètre Kelvin pour une interface cylindrique. Cependant, la relation [4.10] prévoit la condensation capillaire au stade φ' donné par :

$$\frac{4\sigma M}{\rho_l RT(-\ln \varphi')} + 2e(\varphi') = d$$

Il est clair que $\varphi > \varphi'$. Il apparaît ainsi que le remplissage capillaire par dégénérescence d'une interface cylindrique est un processus *différé*.

Pour être complet, ajoutons que les auteurs du modèle BJH indiquent que ce mode de remplissage différé n'a pas lieu pour les pores « ouverts à un seul bout », autrement dit pour les cavités constituant la rugosité de la surface de l'espace poreux. Une interface sphérique s'amorce en effet dès le début en fond de cavité et permet le remplissage du pore à la valeur de φ prévue par la relation [4.10].

Sorption et désorption en atmosphère ordinaire

Dans les conditions ordinaires, la présence de l'air atmosphérique mélangé à la vapeur (d'eau dans l'environnement courant) peut modifier les conditions de la sorption et de la désorption.

En sorption, outre la condensation capillaire retardée qu'on vient de décrire, on observe aux stades avancés le piégeage de l'air dans les régions qui se sont trouvées isolées de l'atmosphère ambiante au cours des stades antérieurs de la sorption. Les questions soulevées au chapitre 3 (§ 3.1.4 et A.6) concernant le devenir de l'air piégé se posent ici dans les mêmes termes que dans le cas du déplacement immiscible.

En désorption, se pose la question de l'interférence entre le processus de percolation de l'atmosphère dans l'échantillon et la nucléation dans les pores qui ne communiquent pas encore avec l'atmosphère ambiante. Le problème, qui a été abordé à propos du drainage en annexe du chapitre 3 (§ A.7), se pose dans les mêmes termes pour la désorption.

3 EFFETS THERMIQUES, CHALEUR D'ADSORPTION, EFFETS OSMOTIQUES

3.1 L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Le niveau de température a une double influence sur les caractéristiques capillaires et sur les isothermes de sorption.

Dans le domaine capillaire, cette influence provient des variations thermiques de la tension interfaciale $\sigma(T)$. Elle se manifeste sur les caractéristiques capillaires de la même façon pour le déplacement de deux liquides immiscibles et pour les couples capillaires liquide-gaz et liquide-vapeur pure.

Pour une configuration géométrique donnée du fluide mouillant dans l'espace poreux, incluant une courbure d'interface donnée et une saturation donnée, le changement de température de T à T' modifie la tension interfaciale, et selon la Loi de Laplace [1.1] la pression capillaire. À toute trajectoire décrite dans le plan (P_c, θ) à la température T correspond une trajectoire décrite à la température T' qui s'en déduit par affinité de rapport $\sigma(T')/\sigma(T)$ selon l'axe P_c . Si on adopte sur cet axe une échelle logarithmique comme on le fait souvent pour les matériaux à porométrie étalée, le changement de température se traduira par une translation.

Dans le domaine de l'adsorption pure, l'influence de la température sur l'isotherme de sorption (φ, θ) et sur sa transposition dans le plan (P_c, θ) est plus difficile à caractériser. Si on admet la validité du modèle BET, c'est la constante C qui détermine l'influence de la température (Chap. 2, § 1.3.1).

Ces deux modes d'intervention de la température peuvent être mis à profit pour délimiter le domaine où le comportement capillaire est dominant en utilisant deux caractéristiques capillaires établies à deux températures différentes, présentées de préférence avec échelle logarithmique de la pression capillaire.

3.2 LA CHALEUR D'ADSORPTION

Indépendamment du modèle d'adsorption retenu, on a vu au chapitre 2 (§ 1.5.7) que la détermination à deux ou plusieurs températures de l'isotherme d'un matériau donne accès à une évaluation de la chaleur d'adsorption. Nous renvoyons à l'exercice proposé en annexe § A.5 pour la procédure.

3.3 L'INFLUENCE DES ESPÈCES DISSOUTES

Comme le niveau de température, la présence d'espèces dissoutes en phase liquide exerce une influence sur les caractéristiques capillaires et les isothermes de sorption. Si on s'en tient au domaine capillaire, l'influence d'une concentration uniforme de soluté non volatil sur la caractéristique capillaire dans le plan (P_c, θ) est tout à fait analogue à celle de la température. Elle provient de même de la modification de la tension interfaciale dans la loi de Laplace et se traduit par une affinité de rapport σ'/σ selon l'axe P_c , σ' étant la tension interfaciale de la solution à la concentration considérée.

Cependant, l'effet le plus visible de la présence d'un corps en solution se manifeste sur les isothermes de sorption dans le plan (φ, θ) . En effet, la loi de Kelvin se trouve modifiée comme on l'a vu au chapitre 2 (§ 2.1.2). L'équivalence entre isotherme de sorption et caractéristique capillaire fondée sur la loi de Kelvin pour les liquides chimiquement purs est évidemment caduque pour les solutions.

Rappelons la relation [2.20] qui donne le taux de saturation de vapeur au contact d'une solution en poreux en fonction de la courbure interfaciale découlant de la pression capillaire d'une part, et de l'activité chimique du solvant d'autre part :

$$\frac{\rho_l RT}{M} \ln \varphi = P_c + \frac{\rho_l RT}{M} \ln a_{\text{solv}} = -\frac{\sigma'}{R_c(\theta)} + \frac{\rho_l RT}{M} \ln a_{\text{solv}}$$

Pour les matériaux à porométrie suffisamment étalée, la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration est faible, voire sans commune mesure avec la variation de la courbure interfaciale dans le domaine capillaire. La modification de l'isotherme due à l'espèce dissoute provient donc essentiellement du second terme de la relation. Elle se traduit par une translation sur l'échelle logarithmique de φ et, dans le plan habituel (φ, θ) avec échelles linéaires, par une affinité de rapport a_{solv} inférieur à 1 selon l'axe φ .

Par ailleurs, le comportement observé expérimentalement dépend essentiellement de la façon dont le solvant (l'eau en général) est échangé entre l'échantillon et son environnement. S'il s'agit d'introduction ou d'extraction en phase liquide d'une solution à concentration constante, l'activité reste constante. Si au contraire les échanges se font par condensation ou vaporisation du solvant, la concentration, et partant l'activité du solvant, varient au cours du processus. Les comportements peuvent être encore compliqués si les échanges aboutissent à la saturation de la solution et au dépôt à l'état solide de la matière en solution. Ces questions seront réexaminées dans les chapitres consacrés aux transferts.

ANNEXES ET EXERCICES

A.1 SÉCHAGE À L'ÉTUVE D'UN MATÉRIAU HYGROSCOPIQUE : ÉTUDE SIMPLIFIÉE

EXERCICE

Principales notations :

T : Température Kelvin ρ : masse volumique (kg m^{-3})

$\varphi = \frac{\rho_v}{\rho_{\text{vs}}(T)} = \frac{P_v}{P_{\text{vs}}(T)}$: humidité relative (HR) ε : porosité θ : teneur en eau volumique

J : densité de flux massique ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$) h_p : coefficient d'échange de l'humidité (m s^{-1})

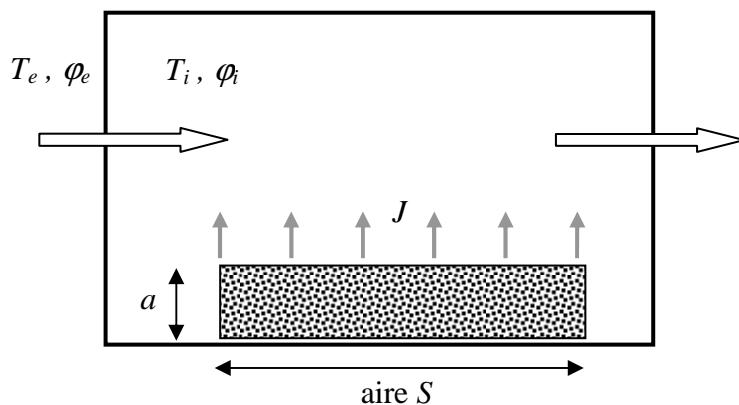
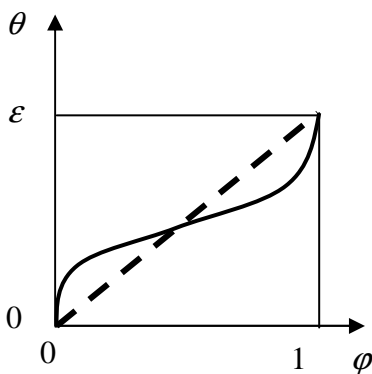
Données thermodynamiques concernant l'eau :

à 25°C $p_{vs} = 3,16 \cdot 10^3$ Pa $\rho_{vs} = 0,0230$ kg m⁻³ $\rho_l = 997$ kg m⁻³

à 105°C $p_{vs} = 1,21 \cdot 10^5$ Pa $\rho_{vs} = 0,705$ kg m⁻³ $\rho_l = 955$ kg m⁻³

L'étuve est suffisamment ventilée pour que l'air intérieur soit maintenu à pression atmosphérique et dans l'état uniforme (T_i, φ_i). Le matériau à sécher se présente sous la forme d'une plaque d'épaisseur a , et d'aire S . Son isotherme de sorption (voir figure) est assimilée pour simplifier à la droite $\theta = \varepsilon\varphi$. On admet que sa perméabilité est suffisamment grande pour qu'au cours du séchage, la teneur en eau et l'humidité relative dans la plaque restent uniformes et n'évoluent qu'en fonction du temps : $\theta(t), \varphi(t)$. Le flux latéral est négligé. On suppose enfin que la température de surface de l'échantillon reste égale à la température ambiante T_i . La cinétique de séchage est contrôlée par la loi d'échange à l'interface avec l'ambiance, qui s'écrit dans ces conditions :

$$J = h_m \rho_{vs}(T_i)(\varphi - \varphi_i)$$



1) L'air ambiant (température 25°C, HR 40%) est porté dans l'étuve à 105°C sans variation de la pression partielle de la vapeur P_v . Quelle est l'humidité relative ambiante φ_i dans l'étuve ?

2) Faire le bilan de masse de l'échantillon et en déduire l'équation différentielle suivante : $\tau \frac{d\varphi}{dt} = \varphi_i - \varphi$. Montrer que la cinétique de séchage est exponentielle. Exprimer et évaluer la constante de temps τ pour un échantillon d'épaisseur 10 cm et de porosité 0,3, avec un coefficient d'échange évalué à $5 \cdot 10^{-3}$ m s⁻¹.

3) Critiquer les simplifications admises dans ce calcul. La durée typique du séchage est-elle à votre avis surestimée ou sous-estimée du fait de ces simplifications ? Que pensez vous de la consigne « 24h à l'étuve à 105° » généralement donnée ? Que proposez-vous pour plus de sûreté ?

1) La conservation de la pression de vapeur s'écrit : $\varphi_e P_{vs}(T_e) = \varphi_i P_{vs}(T_i)$. On en déduit $\varphi_i = 0.01$ qui est une humidité relative extrêmement basse.

2) La masse d'eau perdue par l'échantillon par unité de temps transite vers l'ambiance selon la loi d'échange indiquée :

$$\rho_l \frac{d\theta}{dt} aS = JS = h_m \rho_{vs}(T_i)(\varphi - \varphi_i)S$$

Compte tenu de l'isotherme simplifiée $\theta = \varepsilon\varphi$, on obtient bien l'équation différentielle indiquée avec la constante de temps

$$\tau = \frac{\rho_l a \varepsilon}{\rho_{vs}(T_i) h_m} = \mathbf{2.26 \text{ heures}}$$

La solution de cette équation différentielle est : $\varphi - \varphi_i = (\varphi_0 - \varphi_i) \exp(-t/\tau)$

5) Les principales critiques à adresser à cette approche sont du domaine des transferts, nous y reviendrons dans la deuxième partie du manuel. La loi d'échange de masse isotherme entre l'échantillon et l'ambiance ignore les phénomènes thermiques qui ont lieu à l'interface, notamment le refroidissement dû à la chaleur absorbée par la vaporisation. La température de l'interface est donc inférieure à celle de l'ambiance, ce qui oblige d'une part à écrire une loi d'échange thermique, d'autre part à reformuler l'échange de masse.

En second lieu, à la température de 105°C, la pression de vapeur saturante est supérieure à la pression atmosphérique ambiante qui est censée régner dans l'étuve. On aurait donc ébullition, au moins tant que l'humidité relative de l'échantillon est proche de l'unité, ce qui est incompatible avec la loi d'échange adoptée qui repose sur une hypothèse implicite de diffusion de vapeur. On peut cependant espérer que la température de la surface restera inférieure à 100°C pour les raisons indiquées auparavant.

Enfin, la principale objection concerne l'hypothèse selon laquelle la condition d'échange interfacial contrôle la cinétique de séchage. C'est relativement juste au début, mais en fin de séchage, les phénomènes de transfert de l'humidité au sein de l'échantillon deviennent dominants. Il en résulte une fin de séchage également exponentielle, mais dont la constante de temps n'est pas du tout déterminée comme ici par le coefficient d'échange. Nous y reviendrons en détail avec l'étude du séchage (chap. 7, § 2).

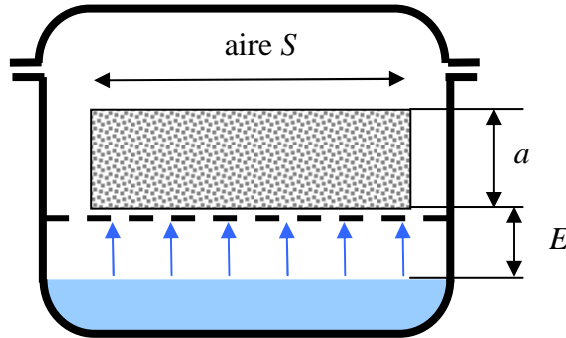
A.2 CINÉTIQUE D'ÉQUILIBRAGE DANS UNE ENCEINTE À CONDITIONNEMENT OSMOTIQUE

On étudie la cinétique de mise en équilibre dans le dispositif de détermination des isothermes de sorption par contrôle osmotique de l'humidité relative (§ 1.2.2) avec les mêmes hypothèses principales que dans l'exercice précédent. L'échantillon initialement dans l'état d'équilibre (φ_0, θ_0) est placé dans l'enceinte en présence de la solution à la surface de laquelle règne l'humidité relative $\varphi_1 = \varphi_0 + \Delta\varphi$.

La loi d'échange entre la surface de la solution et la face inférieure de l'échantillon (on néglige les échanges avec le reste de sa surface) est donnée par :

$$J = \frac{D_v}{E} \rho_{vs} (\varphi_1 - \varphi)$$

où J est la densité de flux massique ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$), φ l'humidité relative instantanée de l'échantillon, supposée uniforme, ainsi que sa saturation instantanée θ , et D_v le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air.



L'intervalle $\Delta\varphi$ et l'intervalle de saturation correspondant $\Delta\theta$ sont supposés suffisamment petits pour que la saturation θ varie linéairement avec φ . Faire le bilan de masse de l'échantillon, et en déduire l'équation différentielle :

$$\tau \frac{d\varphi}{dt} = \varphi_1 - \varphi$$

Exprimer la constante de temps τ . Calculer sa valeur numérique pour la diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante à 20°C :

$$\rho_{vs} = 0.0173 \text{ kg m}^{-3} \quad D_v = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$\text{et avec } \Delta\varphi = 0.05 \quad \Delta\theta = 0.03 \quad a = 1 \text{ cm} \quad E = 1 \text{ cm}$$

Le bilan de masse s'écrit :

$$\rho_l \frac{d\theta}{dt} aS = JS = \frac{D_v}{E} \rho_{vs} (\varphi_1 - \varphi)S \quad \text{avec} \quad d\theta = \frac{\Delta\theta}{\Delta\varphi} d\varphi$$

$$\tau \frac{d\varphi}{dt} = \varphi_1 - \varphi \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\rho_l a E}{\rho_{vs} D_v} \frac{\Delta\theta}{\Delta\varphi} \quad \varphi_1 - \varphi = (\varphi_1 - \varphi_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

La constante de temps augmente proportionnellement à l'épaisseur de l'échantillon, à l'épaisseur de la lame d'air, et à la pente de l'isotherme. Cette dernière est généralement modérée dans le domaine de l'adsorption pure. Elle peut devenir très grande dans la région de la condensation capillaire dominante. Mais dans cette région de l'isotherme qui est celle des humidités relatives proches de l'unité, les procédés de contrôle de la pression de vapeur sont inadaptés, il faut passer au contrôle de la pression capillaire.

Avec les valeurs numériques indiquées, on trouve une constante de temps de 38 heures. Il faut une durée 4 fois plus longue, soit plus de 6 jours pour approcher l'équilibre à 2% près. On

voit l'intérêt d'accélérer les transferts en opérant sous vide. Mais dans ces conditions, la cinétique de mise en équilibre sera vraisemblablement contrôlée par les transferts d'humidité internes à l'échantillon. Ces questions seront examinées plus en détail dans les chapitres concernant les transferts (chap. 7, § 2).

A.3 POROMÉTRIE BJH

La détermination des distributions de la surface et du volume spécifiques selon le modèle BJH (§ 2.3) se pratique sur l'isotherme de désorption, en admettant qu'elle coïncide avec l'isotherme de référence. L'équation de celle-ci est :

$$\theta(\varphi) = \eta(d_1) + [A(d_{\max}) - A(d_1)]e(\varphi) \quad \text{rappel [4.11]}$$

où d_1 est le diamètre de pore qui, à φ donné, délimite les pores remplis par capillarité et ceux où règne l'adsorption pure.

Dans cette équation :

$$A(d) = \int_{u=d_{\min}}^{u=d} \frac{4}{u} d\eta \quad \text{rappel [4.9]}$$

$$d_k(\varphi) = -\frac{4\sigma M}{\rho_l RT \ln \varphi} \quad e(\varphi) = e_m B(-\ln \varphi)^{-v} \quad d_1(\varphi) = d_k(\varphi) + 2e(\varphi) \quad \text{rappel [4.10]}$$

L'isotherme de désorption expérimentale est découpée en petits intervalles de φ et θ . On procède par valeurs décroissantes de φ et d_1 à partir d'un point proche de la saturation, $\varphi = 0.99$ par exemple. On évite le point de saturation absolue pour lequel les formules [4.10] divergent. Dans ces conditions, il est plus commode d'utiliser la surface cumulée des pores de diamètre *supérieure* à d_1 :

$$\bar{A}(d_1) = A(d_{\max}) - A(d_1)$$

La différentiation de [4.11] donne au premier ordre, pour chaque intervalle considéré sur l'isotherme :

$$\Delta\theta = \Delta\eta + \bar{A}(d_1)\Delta e + e\Delta\bar{A} \quad \text{avec} \quad \Delta\eta = \frac{d_1}{4}\Delta\bar{A}$$

Dans ces relations, les intervalles $(\Delta\theta, \Delta\varphi)$ étant choisis sur l'isotherme expérimentale, le diamètre d_1 ainsi que la valeur de e et sa variation sont donnés pour chaque intervalle par les relations [4.10]. On peut donc en déduire simultanément $\Delta\bar{A}$ et $\Delta\eta$, et les cumuler pour obtenir les distributions de la surface et du volume spécifique. Seul le premier intervalle pose problème, car on ignore l'aire $\bar{A}(d_1)$ des pores non occupés par capillarité initialement. Comme il s'agit des pores de plus grand diamètre, on sait que leur contribution à la surface deviendra vite négligeable au cours du cumul, on peut donc négliger cette aire.

A.4 POROMÉTRIE MERCURE ET MODÈLE BJH

EXERCICE (sur tableur)

1) On donne dans les deux premières colonnes du tableau ci dessous la caractéristique d'injection du mercure pour l'argilite présentée comme exemple au chapitre 3, § 3.3 (volume de mercure injecté en fonction du diamètre de pore accessible au mercure). Programmer l'aire latérale cumulée des pores occupés par le mercure (ou une approximation ce celle-ci ? À discuter).

2) Générer une série de valeurs de l'humidité relative ϕ allant de 0.1 à 0.99 au pas 0.01. Programmer les trois relations [4.10]. La tension interfaciale de l'eau est $\sigma = 0.073$ N/m. Dans la relation de Halsey, prendre $Be_m = 0.6$ nanomètre et $\nu = 1/3$.

3) A partir de ces deux tableaux, on va établir l'isotherme de désorption du matériau selon le modèle BJH. Pour cela, sélectionner dans le tableau de la seconde question les lignes où le diamètre d_1 est proche de l'une des valeurs figurant dans le tableau de la caractéristique d'injection du mercure. À quelle humidité relative passe-t-on dans le domaine de l'adsorption pure ? Programmer la contribution de l'eau adsorbée θ_{ads} à la saturation totale θ . Compléter l'isotherme par quelques points dans le domaine de l'adsorption pure.

4) Si quelque chose vous chiffonne dans cette démarche, n'hésitez à le dire !

Diamètre nanomètre d	Volume mercure mL/mL V	Aire cumulée m ² / m ³ A
1.9E+05	0.000	0.00E+00
1.4E+05	0.001	1.72E+01
9.9E+04	0.001	3.33E+01
7.0E+04	0.001	4.45E+01
5.0E+04	0.001	4.45E+01
3.5E+04	0.002	6.69E+01
2.5E+04	0.002	6.69E+01
1.8E+04	0.002	6.69E+01
1.2E+04	0.002	1.30E+02
8.8E+03	0.002	1.30E+02
6.1E+03	0.002	2.57E+02
4.3E+03	0.002	2.57E+02
3.0E+03	0.002	5.17E+02
2.2E+03	0.002	5.17E+02
1.6E+03	0.003	1.02E+03
1.1E+03	0.003	1.74E+03
7.6E+02	0.003	2.76E+03
5.2E+02	0.003	4.23E+03
3.8E+02	0.004	8.42E+03
2.6E+02	0.004	1.44E+04
1.9E+02	0.005	2.70E+04
1.4E+02	0.006	5.01E+04
9.7E+01	0.007	9.07E+04
6.9E+01	0.009	1.71E+05
4.9E+01	0.011	3.16E+05
3.5E+01	0.014	6.58E+05

2.4E+01	0.030	2.82E+06
1.7E+01	0.073	1.13E+07
1.2E+01	0.100	1.86E+07
8.6E+00	0.114	2.42E+07
6.1E+00	0.126	3.06E+07
4.3E+00	0.135	3.77E+07
3.0E+00	0.142	4.53E+07

1) L'aire latérale cumulée portée en troisième colonne du tableau ci dessus a été obtenue en programmant la formule de récurrence analogue à la relation [4.9] :

$$A_i = A_{i-1} + \frac{4}{\sqrt{d_i d_{i-1}}} (V_i - V_{i-1}) \times 10^9$$

La moyenne logarithmique des diamètres extrêmes de l'intervalle est utilisée pour calculer l'aire latérale des pores. Le facteur 10^9 correspond à la conversion des nm^{-1} en m^{-1} . La valeur finale, qui représente une estimation de la surface spécifique est de $4.5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, ou, ce qui est plus parlant, $45 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Les logiciels associés aux porosimètres à mercure du commerce utilisent ce calcul pour déterminer la surface spécifique et sa distribution sur l'échelle des tailles de pore.

Or, ce calcul ne donne pas la surface spécifique totale, ni sa distribution cumulative sur l'échelle des diamètres de pores. Elle ne donne même pas l'aire latérale des pores occupés par le mercure à un stade donné de l'injection. En effet, l'injection de mercure est une forme de drainage sujet à l'occupation différée des pores (chap. 3, § 1.2.3). À chaque pas de pression, correspondant à un intervalle de diamètre dans le tableau, sont occupés par le mercure certains des pores dont le diamètre est compris dans cet intervalle, mais aussi des pores de plus grande taille qui n'étaient pas jusque là connectés au bord de l'échantillon. L'évaluation de la surface latérale s'en trouve donc surestimée, du fait de la sous estimation du diamètre de pore.

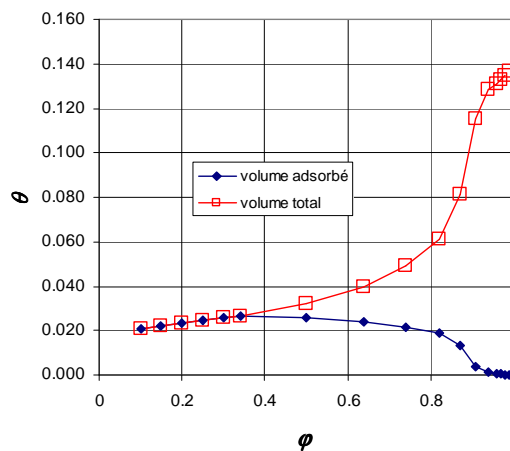
L'erreur qui en résulte dépend de l'importance du remplissage différé et du niveau de pression jusqu'où il se manifeste. On voit dans le tableau que les contributions à l'aire latérale ne deviennent significatives que pour les huit dernières lignes environ. Si dans cette région le seuil de percolation est à peine franchi, l'erreur sur l'aire latérale sera importante. Dans le cas contraire, le remplissage différé pourra avoir perdu beaucoup de son importance, engendrant une erreur mineure sur l'évaluation de l'aire latérale cumulative et de la surface spécifique.

3) Dans les 13 premières lignes du tableau ci-dessous, on a repris dans les trois premières colonnes les dernières lignes du premier tableau, et ajouté dans les 4 colonnes suivantes les lignes correspondantes du tableau de la question 2) donnant φ , e , d_k et d_l (aussi proche que possible du diamètre figurant en première colonne). θ_{ads} est le produit eA , avec le facteur de conversion 10^9 . Le volume de liquide capillaire est le complément du volume V (de mercure ou de « fluide non mouillant », c'est à dire de la vapeur d'eau pour la désorption). La saturation totale en désorption est ainsi obtenue en programmant :

$$\theta = eA \times 10^9 + (0.142 - V)$$

d (nm)	V (mL/mL)	A (m ²)	ϕ	e (nm)	d_k (nm)	$d_1=e+d_k$	θ_{ads}	θ
190	0.005	2.70E+04	0.99	2.78	200.91	206.47	0.000	0.14
140	0.006	5.01E+04					0.000	0.14
97	0.007	9.07E+04	0.98	2.20	99.95	104.35	0.000	0.13
69	0.009	1.71E+05	0.97	1.92	66.29	70.14	0.000	0.13
49	0.011	3.16E+05	0.96	1.74	49.46	52.95	0.001	0.13
35	0.014	6.58E+05	0.94	1.52	32.63	35.67	0.001	0.13
24	0.030	2.82E+06	0.91	1.32	21.41	24.05	0.004	0.12
17	0.073	1.13E+07	0.87	1.16	14.50	16.81	0.013	0.08
12	0.100	1.86E+07	0.82	1.03	10.17	12.23	0.019	0.06
8.6	0.114	2.42E+07	0.74	0.90	6.71	8.50	0.022	0.05
6.1	0.126	3.06E+07	0.64	0.79	4.52	6.09	0.024	0.04
4.3	0.135	3.77E+07	0.50	0.68	2.91	4.27	0.026	0.03
3.0	0.142	4.53E+07	0.34	0.59	1.87	3.04	0.026	0.03
	0.142	4.53E+07	0.30	0.56	1.75	2.88	0.026	0.03
	0.142	4.53E+07	0.25	0.54	1.52	2.60	0.024	0.02
	0.142	4.53E+07	0.20	0.51	1.21	2.33	0.023	0.02
	0.142	4.53E+07	0.15	0.48	1.11	2.08	0.022	0.02
	0.142	4.53E+07	0.10	0.45	0.91	1.82	0.021	0.02

Dans les 5 dernières lignes, les valeurs de d_1 calculées en question 2) sont inférieures au plus petit diamètre de pores, 3 nm. On suppose qu'on est alors dans le domaine de l'adsorption pure, et la saturation θ se réduit au premier terme, eA . Voici l'isotherme d'adsorption obtenue.



4) La première objection opposable à cette démarche a été formulée à la première question : la surface des pores occupés par l'eau adsorbée est surestimée à un degré qu'il est impossible d'évaluer sans faire appel à un modèle de l'injection de mercure permettant de quantifier l'occupation différée.

Une seconde objection découle des remarques qui ont été faites au chapitre 3 (§ 3.3.2) sur la fin d'injection. La fin de la caractéristique (Fig. 3.13-a) montre que ce matériau contient très probablement un certain volume de pores de taille inférieure à 3 nm qui n'ont pas été explorés par le mercure (rappelons que la porosité mesurée par ailleurs est 0.18, sensiblement supérieure à la valeur donnée par l'injection de mercure, 0.142). La présence de liquide capillaire est donc susceptible de se prolonger aux humidités relatives plus basses que 0.34. De plus, on entre ici dans le domaine de l'adsorption microporeuse où la distinction entre

liquide capillaire et phase adsorbée devient hasardeuse et où l'épaisseur adsorbée de Halsey n'est plus fiable. Pour ces différentes raisons, la région des faibles humidités relatives de l'isotherme calculée est donc fort douteuse. Le déficit de porosité dû aux micropores non explorés par le mercure se répercute quant à lui sur l'ensemble de l'isotherme.

A.5 DÉTERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION

L'exercice suivant a pour but d'illustrer quantitativement à partir de l'équation du modèle BET (Chap. 2, § 1.3.1) les notions de thermodynamique des films adsorbés : pression bidimensionnelle et équation d'état, chaleur d'adsorption (Chap. 2, § 1.5.6 et 1.5.7). Pour la commodité des calculs, on introduira les notations suivantes :

$$n^* = \frac{n_s}{n_s^m} \quad \pi^* = \frac{\pi}{n_s^m} \quad (\text{J mole}^{-1})$$

L'équation [2.2] du modèle BET devient dans ces conditions

$$n^* = \frac{C\varphi}{(1-\varphi)(C\varphi+1-\varphi)} \quad \text{avec} \quad C = B \exp\left[\frac{M(E_1 - L_v)}{RT}\right] \quad [4A.1]$$

La relation [2.11] qui donne la pression bidimensionnelle du film devient alors :

$$\pi^* = RT \int_0^\varphi n^* d(\ln \varphi) \quad [4A.2]$$

La relation [2.13] qui permet de calculer la chaleur d'adsorption à π constante peut être réécrite en utilisant la variable φ :

$$ML_\pi = RT^2 \left[\frac{d(\ln P_{vs})}{dT} + \left(\frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial T} \right)_\pi \right]$$

En rapprochant avec la relation de Clapeyron [2A.11], on obtient :

$$ML_\pi = ML_v + RT^2 \left(\frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial T} \right)_\pi$$

puis la forme la plus commode pour le calcul :

$$\frac{L_\pi}{L_v} = 1 - \frac{R}{ML_v} \left(\frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial(1/T)} \right)_\pi \quad [4A.3]$$

La même formule s'applique à la chaleur isostère L_{st} .

EXERCICE (sur tableur) assez laborieux ...

1) Pour les températures $T_1 = 293 \text{ K}$ (20°C) et $T_2 = 313 \text{ K}$ (40°C), programmer le calcul de $1/T$, de la constante C , et de RT . La chaleur molaire de vaporisation de l'eau est 43.74 kJ/mole . On prend pour énergie d'activation de la première couche $E_1 = 1.5 L_v$ et le préfacteur B de la constante C égal à $1/500$.

2) Générer une série de valeurs de φ de 0 à 0.6 au pas 0.002. Programmer les isothermes [4A.1] aux deux températures et les tracer.

3) Programmer pour chaque température la pression bidimensionnelle [4A.2] et la tracer. Vérifier le comportement type « gaz parfait » prévu au chapitre 2 (§ 1.5.6) pour les faibles humidités relatives.

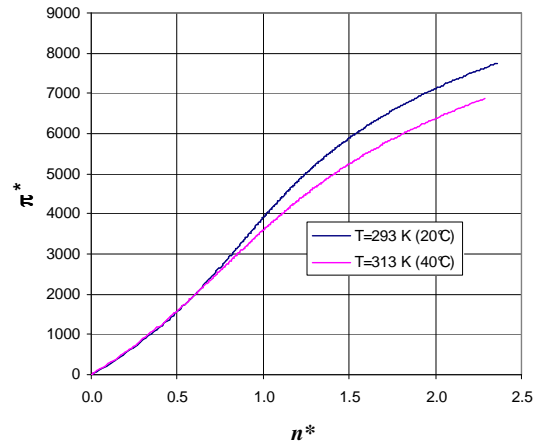
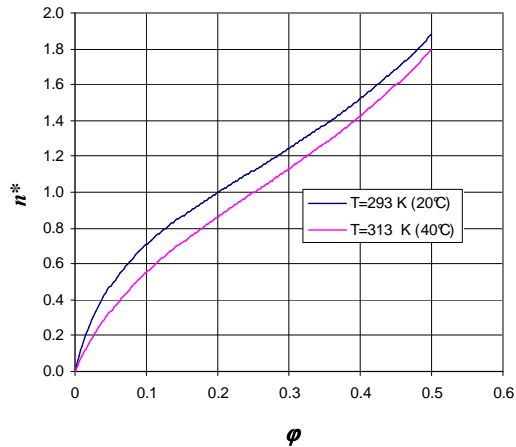
4) Extraire de ce tableau quelques couples de lignes présentant des valeurs aussi proches que possible de $\pi^*(T_1)$ et $\pi^*(T_2)$. En déduire la chaleur d'adsorption à π constante par [4A.3]. Faire de même pour le calcul de la chaleur d'adsorption isostère et représenter graphiquement l'évolution de ces chaleurs d'adsorption avec l'humidité relative.

1) Voici les constantes numériques nécessaires aux calculs ultérieurs :

ML_v (J/mole)	43740	T (K)	293	313
E_1 / L_v	1.5	$1/T$ (1/K)	0.003413	0.003195
$1/B$	500	C	15.75	8.88
		RT (J/mole)	2437	2604

2) Les deux isothermes $n^*(\varphi)$ sont représentées ci dessous. A φ donné, la quantité adsorbée diminue quand la température s'accroît.

3) L'intégrale [4A.2] donnant π^* se calcule par la méthode des trapèzes. Sur la figure ci dessous, les valeurs calculées de la pression bidimensionnelle pour chacune des températures sont représentées en fonction de la quantité adsorbée. En calculant le rapport π^*/n^* dans une colonne accessoire, on constate que la pente initiale de chacune de ces courbes est égale au produit RT donné en première question, confirmant l'équation d'état $\pi = n_s RT$. On s'écarte vite de ce comportement pour des valeurs très faibles de n^* . Ce n'est pas étonnant, car dans le rapport n^* , la concentration moléculaire de référence est celle de l'état liquide, considérablement plus grande que celle d'un gaz. Par ailleurs, les deux courbes se croisent pour $n^* = 0.6$ environ.

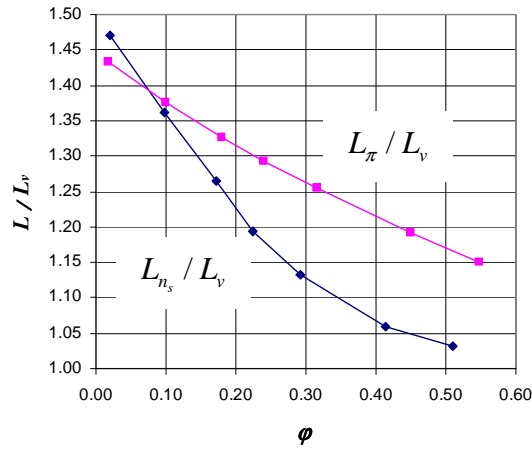


Isothermes de sorption pour deux températures.

Représentation de l'équation d'état du film adsorbé.

4) Dans le tableau ci dessous, les couples de valeurs voisines de n^* et de π^* respectivement sont repérés par une même couleur. Les chaleurs d'adsorption L_{n_s} et L_{π} , rapportées à la chaleur de vaporisation L_v , sont indiquées avec cette même couleur dans le tableau. Elles s'obtiennent par [4A.3], en faisant appel aux deux valeurs de $1/T$ calculées à la question 1).

ϕ	n^* (T1)	n^* (T2)	π^* (T1)	π^* (T2)	ϕ_{moyen}	L_{n_s} / L_v	ϕ_{moyen}	L_{π} / L_v
0.014	0.19	0.11	491	309				
0.022	0.27	0.17	739	474				
0.024	0.29	0.18	798	514	0.02	1.47	0.02	1.43
0.078	0.62	0.47	2064	1459				
0.118	0.77	0.62	2763	2039	0.10	1.36		
0.12	0.78	0.62	2795	2066			0.10	1.38
0.146	0.85	0.71	3184	2405				
0.198	0.99	0.86	3868	3022	0.17	1.27		
0.2	1.00	0.86	3892	3045				
0.212	1.03	0.89	4036	3178			0.18	1.33
0.25	1.12	1.00	4467	3584	0.23	1.19		
0.27	1.17	1.05	4682	3789				
0.28	1.19	1.08	4786	3889			0.24	1.29
0.314	1.28	1.17	5132	4224	0.29	1.13		
0.362	1.41	1.31	5597	4682			0.32	1.26
0.4	1.52	1.43	5953	5037				
0.428	1.61	1.52	6212	5296	0.41	1.06		
0.498	1.87	1.79	6852	5946			0.45	1.19
0.5	1.88	1.80	6870	5964				
0.518	1.96	1.88	7035	6134	0.51	1.03		
0.594	2.36	2.29	7751	6871			0.55	1.15



Chaleur d'adsorption isostère et chaleur d'adsorption à pression bidimensionnelle constante

Les deux chaleurs d'adsorption sont représentées sur la figure ci dessus en fonction de l'humidité relative. L_{n_s} présente un comportement de bon aloi, décroissant de l'énergie d'activation $E_1 = 1.5 L_v$ à l'énergie de vaporisation L_v . Le comportement de L_{π} est similaire mais moins lisible

ÉQUILIBRE ET TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX

Seconde partie :

*Transport, transferts,
couplages*

Jean-François Daïan

Maître de conférences
à l'Université Joseph Fourier
(1978-2006)
Chercheur bénévole au LTHE

Juin 2012

NOMENCLATURE DE LA SECONDE PARTIE

* Les notations dont le nom est marqué * peuvent être employées avec différentes significations. En général, le contexte écarte tout risque de confusion.

Notation	Unité SI	Nom	Référence chap-§, [Équation]
A, B, C, \dots		constantes indéfinies	
$A_{\alpha\beta}$	m^2	aire d'une interface *	II-1.5.1, V-3.4.1
A	$\text{m}^{-1} (\text{m}^2/\text{m}^3)$	surface spécifique d'un poreux *	IV-2.2.1, V-4.2.2
c_k	kg/kg	concentration, fraction massique	V-2.2.3
C	$\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$	capacité thermique volumique	V-2.3, VII-A.3
\overline{C}	m^{-2}	inverse du tenseur de perméabilité	V-A.4.3
d	m	diamètre de pore	
d_c	m	diamètre de pore caractéristique (critique)	VI-1.2.2
d_h	m	diamètre hydraulique	V-4.2.2, VII-3.6.2, [7.35]
$D_k, D_0,$ $\overline{D}_{ef}, D_{ef}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	coefficients ou tenseurs de diffusion	V-2.2.1, V-2.2.2, [5.7] V-4.3.2, [5.26]
D_θ	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	diffusivité hydrique	VI-2.2.4, [6.26], VI-2.3
$\overline{\overline{D}}_k^{disp}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	tenseur de dispersion du composant k	V-4.3.4, [5.27]
\overline{D}	s^{-1}	tenseur de vitesse de déformation	V-A.2.1
E	m	épaisseur de couche pariétale	VII-2.1.1, [7.15]
E_k	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	coefficient d'effusion du composant k	VI-A.2.5, [6A.11]
g_k, \vec{g}_k	$\text{mole m}^{-2} \text{s}^{-1}$	densité de flux molaire *	V-2.2.1, [5.3]
g	m s^{-2}	accélération gravitaire *	
g	variable	« conductance »	V-A.7.2
h	variable	coefficient d'échange	VI-2.1.3, [6.14]
h_ρ	m s^{-1}	coefficient d'échange de masse	VII-2.1.1, [7.15]
h_T	$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$	coefficient d'échange de chaleur	VII-2.1.4
\vec{J}_X	$\text{X m}^{-2} \text{s}^{-1}$	densité de flux de la quantité X	V-4.1.2
$J, \vec{J}_k, \vec{J}_\alpha$	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	densité de flux de masse, du constituant k , de la phase α	V-2.2.2, V-A.2.3, [5A.18]
\vec{j}_k	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	densité de flux de masse diffusif du constituant k	V-2.2.2, V-4.1.3, [5.21]

k, \bar{k}	m^2	perméabilité intrinsèque, (tenseur de)	V-4.2.1, [5.22]
K_l	$m^2 Pa^{-1} s^{-1}$	conductivité hydraulique	VI-2.2.2, [6.19]
\hat{K}	$m s^{-1}$	conductivité hydraulique	VI-2.2.2, [6.21]
K	$m^2 Pa^{-1} s^{-1}$	« conductivité hydrique »	VI-2.2.3, [6.23] VI-2.3, [6.30]
l_m	m	libre parcours moléculaire moyen	VI-1.2.1
L_v	$J kg^{-1}$	chaleur de vaporisation massique	II-A.3.2, VII-2.1.4
L_{sub}	$J kg^{-1}$	chaleur de sublimation massique	VII-2.2.3 et A.4.1
M	$kg mole^{-1}$	masse molaire	
N, N_k	$mole kg^{-1}$	nombre de moles par unité de masse	V-A.2.3
n, n_k	$mole m^{-3}$	concentration molaire d'un gaz, d'un constituant	II-A.1.1, V-2.2.1
\bar{n}	-	vecteur unitaire normal	
Nu	-	nombre de Nusselt	VII-A.4.2, [7A.20]
P	Pa	pression	
P_c	Pa	pression capillaire	I-2.3, [1.1]
Pe	-	nombre de Péclet	V-4.3.4, [5.28] VII-3.5.2, [7A.10]
Q	$m^3 s^{-1}$	débit volumique	
q, \bar{q}	$J m^{-2} s^{-1}$	densité de flux thermique conductif	V-2.3, [5.9]
R	$J mole^{-1} K^{-1}$	constante des gaz parfaits	
R_c	m	rayon de courbure interfacial	I-2.3, [1.1]
Re	-	nombre de Reynolds	V-2.1.3 VII-A.4.2, [7A.20]
S	$m s^{-1/2}$	sorptivité *	VII-1.1.1, [7.4]
S	$J K^{-1} kg^{-1}$	entropie massique *	V-A.2.1, en note
S	m^2	section *	
S_X	$X m^{-3} s^{-1}$	source volumique de la quantité X	V-4.1.2
s	$J K^{-1} m^{-3}$	concentration volumique d'entropie*	V-A.2.2
t	s	temps, date	
T	K	température Kelvin	
U	$J kg^{-1}$	énergie interne massique	V-A.2.1, en note
u	$J m^{-3}$	concentration volumique d'énergie interne *	V-A.1.2, en note
u	$m s^{-1/2}$	variable de Boltzmann *	VII-1.1.1 et A.1.1
V	$m s^{-1}$	Vitesse d'écoulement, vitesse de Darcy	V-2.1, V-4.1.3
V_f	$m s^{-1}$	vitesse de phase du fluide	V-A.3.1, [5A.26]
v_i	$m s^{-1}$	composante de la vitesse d'écoulement	V-A.1.3
\bar{v}	$m s^{-1}$	vitesse moléculaire moyenne	VI-A.2.1, [6A.4]
x, y, z, x_k	m	coordonnées cartésiennes *	
x, x_i	-	fraction molaire *	II-A.4.1, VI-A.2.7
X	$X m^{-3}$	concentration volumique de la quantité X	V-4.1.2
z	m	coordonnée verticale descendante	

SYMBOLES GRECS			
α	-	angle de mouillage *	I-2.2 ; II-1.4
α	K^{-1}	coefficient de variation thermique *	
α_{vs}, β_{vs}	K^{-1}	coefficient de variation thermique de la masse volumique, de la pression de la vapeur saturante	VII-2.1.4 VII-A.4.1
α	$m^2 s^{-1}$	diffusivité, (thermique en particulier) *	V-2.3, VII-A.1
β_D	-	facteur de Knudsen	VI-1.2.2
β_k	-	facteur de Klinkenberg	VI-1.2.3
$\chi_\alpha, \gamma_\alpha, \zeta_\alpha$	-	coefficients de la TME	V-A.7.1, VI-A.4.1
$\overline{\delta}, \delta_{ij}$	-	tenseur unité, symbole de Kronecker	
ε	-	porosité	I-2.4.2
ε_α	-	fraction volumique de la phase α	V-3.2.3, [5.12] V-4.1.2, [5.17]
Γ	variable	capacité	VI-2.1.2, [6.13]
Γ_c	Pa^{-1}	capacité capillaire	VI-2.2.1, [6.17]
$\hat{\Gamma}_c$	m^{-1}	capacité capillaire	VI-2.2.2
Γ_φ	-	capacité hygroscopique	VI-2.2.4, [6.27]
γ, γ_k	-	capacité vis à vis du composant k	VI-2.6.1, [6.37]
$\eta(d)$	-	distribution pométrique cumulative	III-1.1.2, VII-3.6.1
φ	-	taux de saturation de la vapeur humidité relative	I-3.2, [1.4], VI-1.3.1
κ_m, κ_n	-	perméabilités relatives	VI-1.1.3, [6.2]
λ, Λ	$J m^{-1} s^{-1} K^{-1}$	conductivité thermique	V-2.3, [5.9]
μ	$Pa.s$	viscosité dynamique	V-2.1.1
μ_k	$J mole^{-1}$	potentiel chimique du composant k	II-A.4.1, [2A.13] V-A.2.3
θ	-	fraction volumique liquide, saturation volumique	I-2.4.2
θ_r^m, θ_r^n	-	saturation résiduelles	III-1.2.2 VI-1.1
ρ	$kg m^{-3}$	masse volumique, concentration massique	
σ	$N m^{-1}$	tension interfaciale * (capillaire en particulier)	I-2.3, [1.1] ; II-1.2 II-1.5.1
σ	variable	capacité de transport, « conductivité » *	V-A.7.1, VI-A.4.1
σ_X	$X m^{-2} s^{-1}$	source surfacique de la quantité X	VII-A.3.1
$\overline{\tau}, \tau, \tau_{ij}$	Pa	contrainte, tenseur de contrainte *	V-2.1.1
$\overline{\tau}, \tau, \tau_{ij}$	-	coefficient, tenseur de tortuosité *	V-4.3.2, [5.26] V-A.4.1, [5A.37] VII-3.6.2

Ω	m^3	volume	
ξ, η, \dots	variable	variable muette dans une intégration, argument muet d'une fonction	
ψ	Pa	potentiel capillaire	I-2.3, [1.1]
$\hat{\psi}$	m	potentiel capillaire	VI-2.2.2

INDICES inférieurs ou supérieurs	
<i>a</i>	ambiance, air
<i>at</i>	atmosphère standard
<i>c</i>	capillaire
<i>ch</i>	(force) de champ
<i>ef</i>	effectif (ve)
<i>eff</i>	effusion
<i>f</i>	fluide
<i>fr</i>	frontière
<i>g</i>	gaz
<i>gl</i>	glace
<i>ini</i>	initial
<i>i, j ...</i>	indice d'une direction en coordonnées cartésiennes
<i>k, l ...</i>	indice d'un composant dans un mélange
<i>l</i>	liquide
<i>m, n</i>	mouillant, non mouillant *
<i>m</i>	moyen *
<i>s</i>	saturé, à saturation *
<i>s</i>	solide *
<i>sub</i>	sublimation
<i>v</i>	vapeur
<i>vs</i>	vapeur saturante
<i>v</i>	visqueux (se)
α	indice d'une phase en composite ou en poreux

SIGNES, SYMBOLES MATHÉMATIQUES	
\cong, \approx	peu différent, sensiblement égal
\propto	proportionnel à
$\langle X \rangle$	moyenne spatiale de X
\tilde{X}	fluctuation de la variable X *
\bar{X}	valeur moyenne de X
$\overline{\overline{X}}$	tenseur du second ordre (X_{ij})
\tilde{X}, \hat{X}	forme adimensionnelle de la variable X *
$\vec{\nabla} X, \frac{\partial X}{\partial x_i}, \overline{\overline{\nabla X}}, \frac{\partial X_i}{\partial x_j}$	gradient du scalaire X , du vecteur \vec{X}
$\text{div } \vec{X}, \frac{\partial X_i}{\partial x_i}, \overline{\overline{\text{div } X}}, \frac{\partial X_{ij}}{\partial x_j}$	divergence d'un vecteur, d'un tenseur
$\Delta X, \frac{\partial^2 X}{\partial x_i^2}, \overline{\overline{\Delta X}}, \frac{\partial^2 X_i}{\partial x_j^2}$	Laplacien d'un scalaire, d'un vecteur

Chap. 5 Transport et transfert : des phases homogènes aux milieux poreux

1 PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT : DES APPROCHES COMPLÉMENTAIRES..	188
1.1 PROCESSUS DE TRANSFERT ET COUPLAGES	188
1.2 MILIEUX CONTINUS ET POINT DE VUE MOLÉCULAIRE.....	189
1.2.1 Milieux continus et démarche axiomatique	190
1.2.2 L'apport de la physique moléculaire statistique.....	191
1.2.3 Physique statistique et équilibre local.....	191
2 FORMULATIONS USUELLES POUR LES PHASES HOMOGENÈS	192
2.1 ÉCOULEMENT D'UN FLUIDE VISQUEUX.....	192
2.1.1 Équation dynamique.....	192
2.1.2 Conservation de la masse et condition aux parois.....	193
2.1.3 Le nombre de Reynolds.....	193
2.2 DIFFUSION ISOTHERME	194
2.2.1 Diffusion isotherme en phase gazeuse. Loi de Fick.....	194
2.2.2 Diffusion et advection en phase gazeuse.....	195
2.2.3 Diffusion et advection en phase liquide	196
2.2.4 Conservation de la masse et condition aux parois solides.....	197
2.3 CONDUCTION THERMIQUE. LOI DE FOURIER	198
3 TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX, MACROSCOPISATION	199
3.1 LA DÉMARCHE GÉNÉRALE DE LA MACROSCOPISATION	200
3.1.1 Problématique.....	200
3.1.2 Le milieu continu équivalent.....	201
3.2 CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA MACROSCOPISATION	202
3.2.1 Moyenne spatiale.....	202
3.2.2 Équivalence de la moyenne volumique et de la moyenne de surface.....	202
3.2.3 Moyenne sur l'EVR et moyenne sur une phase.....	203
3.3 CONDITIONS DE VALIDITÉ DE LA MACROSCOPISATION	204
3.3.1 EVR et séparabilité des échelles.....	204
Échelle moléculaire et échelle des pores.....	204
Échelle de l'EVR et échelle macroscopique	205
Moyenne et pratique expérimentale	206
3.3.2 L'équilibre local	206
Aspect thermodynamique	206
Quasi équilibre dans l'EVR	206
3.3.3 Processus anormaux.....	208
Modèles « à deux températures ».....	208
3.4 OBTENTION DES LOIS DE TRANSFERT MACROSCOPIQUES.....	209
3.4.1 Les lois de transfert macroscopiques.....	209
Le théorème de la moyenne	210
La fermeture.....	210
3.4.2 Macroscopisation et évaluation des coefficients de transfert	211
4 MILIEUX POREUX : BILANS ET LOIS DE TRANSFERT ÉLÉMENTAIRES	212
4.1 RÈGLES DU JEU	212
4.1.1 Le poreux comme milieu continu.....	212
4.1.2 Bilans, équations de conservation	212
4.1.3 La notion de vitesse. Vitesse de Darcy.....	214
4.1.4 Lois de transfert.....	214

4.2 FILTRATION D'UN FLUIDE SATURANT L'ESPACE POREUX : LOI DE DARCY	215
4.2.1 La loi de Darcy.....	215
Interprétation dynamique	216
4.2.2 La perméabilité intrinsèque.....	216
4.2.3 Domaine de validité.....	218
4.3 DIFFUSION MOLÉCULAIRE ISOTHERME EN PHASE GAZEUSE OU LIQUIDE SATURANT L'ESPACE POREUX	218
4.3.1 La loi de Fick en poreux.....	218
4.3.2 Le coefficient ou tenseur de diffusion en poreux. Coefficient de tortuosité	219
4.3.3 Domaine de validité.....	219
4.3.4 Transport simultané d'un liquide et de matières dissoutes. Dispersion hydrodynamique.....	220
4.4 CONDUCTION THERMIQUE EN MILIEU COMPOSITE.....	222

ANNEXES223

A.1 MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES PHASES HOMOGÈNES : L'APPROCHE MILIEU CONTINU	223
A.1.1 Densité de flux, expression générale des bilans, dérivée lagrangienne	223
La matière continue en mouvement	223
Densité de flux	223
Principe de conservation, bilans.....	224
Dérivée matérielle ou lagrangienne	224
Point de vue lagrangien et point de vue eulérien	225
Concentrations volumiques et massiques.....	226
A.1.2 Bilan thermique.....	227
A.1.3 Bilan de masse et de quantité de mouvement	227
A.1.4 Vers l'expression du bilan d'énergie.....	228
A.2 BILANS THERMODYNAMIQUES. APERÇU DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES	230
A.2.1 Bilan d'énergie mécanique et premier principe de la thermodynamique.....	230
Bilan d'énergie.....	231
Bilan d'énergie interne et premier principe.....	232
A.2.2 Bilan d'entropie, second principe de la thermodynamique.....	232
A.2.3 Diffusion moléculaire	233
Bilans thermodynamiques.....	234
A.2.4 Lois de comportement selon la thermodynamique des processus irréversibles	236
Conduction et comportement newtonien	236
Transfert diffusif	237
A.3 TRANSFERTS EN POREUX : L'APPROCHE DE LA TPI.....	237
A.3.1 Moyennes, flux et bilans	238
Vitesse de Darcy et « vitesse du fluide »	238
Taux d'expansion volumique d'un fluide compressible	239
Concentrations et flux convectifs.....	239
A.3.2 Bilan des forces.....	239
A.3.3 Bilan d'énergie interne.....	241
A.3.4 Bilan d'entropie et lois de comportement.....	241
A.4 TROIS EXEMPLES DE MACROSCOPISATION PAR PRISE DE MOYENNE VOLUMIQUE.....	242
A.4.1 Conduction (ou diffusion) pure dans une seule phase.....	243
Équations locales et conditions à l'interface entre phases	243
Fermeture	243
La loi de Fourier macroscopique	244
Diffusion	245
A.4.2 Conduction en milieu diphasique	246
Équations locales et condition à l'interface.....	246
Fermeture	246
Loi de Fourier macroscopique	246
A.4.3 Écoulement non inertiel d'un fluide visqueux saturant l'espace poreux. Loi de Darcy.....	248
Équations locales et conditions à l'interface	248
Fermeture	248
Loi de Darcy	250
Effets de la compressibilité.....	250

A.5 ÉCOULEMENTS INERTIELS : LOI DE DUPUIT-FORCHHEIMER.....	251
A.5.1 <i>Le rôle de l'inertie</i>	251
A.5.2 <i>Trois approches du problème</i>	252
La loi de Forchheimer.....	252
Le point de vue de la TPI.....	253
Le point de vue de la prise de moyenne.....	253
A.6 TRANSFERT DES MATIÈRES DISSOUTES. DISPERSION HYDRODYNAMIQUE.....	254
A.7 COMPOSITES ET LOIS DE MÉLANGE.....	257
A.7.1 <i>Perturbation des champs. La Théorie du Milieu Effectif</i>	257
A.7.2 <i>La Théorie du milieu effectif en réseaux de conductances. Méthode autocohérente</i>	260
A.7.3 <i>Méthode de renormalisation</i>	261
A.8 CONTRAINTE VISQUEUSE. LOI DE POISEUILLE.....	262
A.9 APERÇU DES TRANSFERTS HORS D'ÉQUILIBRE.....	264
A.9.1 <i>Conduction transitoire en milieu composite</i>	264
L' « équation de la chaleur » et deux solutions de référence.....	264
Propagation en milieu diphasique.....	265
Modèles à deux températures.....	266
A.9.2 <i>Imbibition capillaire spontanée</i>	267
Imbibition spontanée d'un capillaire.....	268
A.9.3 <i>Imbibition spontanée d'un capillaire de section variable</i>	269

Chap. 5 Transport et transfert : des phases homogènes aux milieux poreux

Ce chapitre préliminaire consacré aux fondements physiques et conceptuels des lois de transfert en milieu poreux pourra non sans raison paraître interminable au lecteur légitimement soucieux d'entrer au plus vite dans le vif du sujet. Il n'y a pas d'inconvénient majeur à en faire une lecture abrégée, en se contentant de se rafraîchir la mémoire si nécessaire sur les notions essentielles concernant les transferts (annexe A.1) et sur les lois usuelles de transfert en phase homogène (§ 2), et de consulter le paragraphe 4 consacré aux bilans et aux lois de transfert élémentaires en poreux.

1 PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT : DES APPROCHES COMPLÉMENTAIRES

1.1 PROCESSUS DE TRANSFERT ET COUPLAGES

Dans ce chapitre et ceux qui suivent, nous traiterons de trois phénomènes fondamentaux de transfert¹ pouvant se produire en milieu poreux :

- Transport par *écoulement* des fluides de composition chimique invariable. Les problèmes particuliers posés par l'écoulement des gaz seront abordés au chapitre 6.
- *Diffusion* dans un fluide de composition chimique variable. Outre l'éventuel transport global du fluide, il faut traiter le transport de chacun des constituants. On distingue la diffusion en phase liquide des matières en solution, et la diffusion au sein des gaz multiconstituants. Le transport par diffusion en phase gazeuse, comme l'écoulement des gaz, soulève dans les milieux poreux des questions particulières qui seront examinées chapitre 6.
- Transfert thermique par *conduction* en présence d'une température variable.

Les phénomènes de *changement de phase*, qui tiendront une large place dans tous les développements ultérieurs, ne sont pourtant pas cités ici parmi les processus de transfert fondamentaux. Bien qu'il s'agisse d'un transfert de matière entre phases, on admet en règle générale que leur dynamique n'est pas gouvernée par une loi spécifique. Les relations thermodynamiques relatives aux systèmes polyphasiques à l'équilibre, telles que la loi de Kelvin qui lie en milieu poreux la pression partielle de la vapeur à la pression du liquide

¹ Nous laissons de côté certains processus de transfert notamment les réactions chimiques et les transferts énergétiques qui les accompagnent, ainsi que les phénomènes électrochimiques, le transport ionique sous l'effet d'un champ électrique extérieur et les processus thermoélectriques.

(Chap. 1, § 3.2), sont supposées applicables localement et instantanément durant les processus de transfert¹. C'est l'un des aspects de l'hypothèse d'*équilibre local* généralement admise, sur laquelle nous reviendrons. Dans cette hypothèse, le changement de phase accompagne les autres phénomènes de transfert, et ceux-ci lui imposent leur propre dynamique.

Chacun des trois processus de transfert cités peut, dans des conditions particulières, se dérouler seul, en phase homogène ou au sein d'un milieu poreux. Dans de nombreuses circonstances cependant, ils ont lieu simultanément, et de plus ils sont interactifs. Pour la clarté de l'exposé, on commence par formuler la loi de comportement pour chacun des processus supposé « pur ». Dans un second temps, on examine les couplages susceptibles de lier entre eux les processus et les lois de comportement. En ce qui concerne les poreux, nous formulerons au chapitre 6 les lois du *transport isotherme*, excluant le transfert thermique. Nous traiterons séparément le transport dans chacune des phases fluides dans un premier temps. Le couplage découlant de l'équilibre local lorsqu'un liquide volatil occupe partiellement l'espace poreux sera abordé ensuite. Dans le chapitre 8, on examinera principalement le couplage qui apparaît, dans les mêmes conditions d'occupation de l'espace poreux, entre le transfert thermique par conduction et le transport de matière par écoulement et diffusion.

La démarche proposée par la *thermodynamique des processus irréversibles (TPI)* consiste au contraire, pour les milieux poreux comme pour les phases homogènes, à aborder d'emblée les situations où tous les processus ont lieu simultanément. La méthode du bilan d'entropie vise à fonder sur la seule base des principes fondamentaux de la dynamique et de la thermodynamique l'expression des lois de comportement pour des processus considérés *a priori* comme interactifs. Une démarche unique fournit du même coup les lois des phénomènes « purs » et des couplages entre eux. Nous donnons en annexe de ce chapitre (§ A.2 pour les phases homogènes et § A.3 pour les milieux poreux) un aperçu partiel de la démarche de la TPI, mais nous n'adopterons pas celle-ci de façon systématique. En effet, à notre connaissance, les promoteurs de la TPI, s'ils ont abordé d'importants aspects des transferts en milieu poreux², n'ont pas traité au moyen de cette démarche tous les phénomènes sur lesquels nous souhaitons insister particulièrement dans ce manuel.

1.2 MILIEUX CONTINUS ET POINT DE VUE MOLÉCULAIRE

Pour formuler les lois qui régissent les transferts dans les phases homogènes, deux grands types de démarche peuvent être employés : les démarches à dominante *axiomatique* fondées

¹ Cette hypothèse peut cependant ne pas être retenue. Il est possible d'appliquer la démarche de la TPI à la formulation d'une loi spécifique de la dynamique du changement de phase. Jean-Claude BENET a consacré à ce sujet sa thèse : *Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase* (USTL, 1981) et une partie de ses travaux ultérieurs. Cette question peut également être abordée du point de vue de la dynamique moléculaire : DE BOER J. H., *The dynamical character of adsorption* (Clarendon Press, 1968).

² Voir notamment Olivier COUSSY, *Mécanique des milieux poreux*, Ed. Technip (1991)

sur la notion de *milieu continu*, et les démarches fondées sur la *mécanique statistique*, qui traite des systèmes formés d'un grand nombre de molécules en mouvement désordonné.

1.2.1 Milieux continus et démarche axiomatique

Les démarches qu'on peut qualifier d'*axiomatiques* consistent à poser le concept de milieu continu pour décrire la matière en mouvement et en évolution. Dans cette catégorie on peut ranger aussi bien la *dynamique des fluides* traditionnelle que la thermodynamique classique, dont dérive, pour l'étude des transferts, la *thermodynamique des processus irréversibles*.

Dans le cadre de ces approches, chaque point ou chaque élément de volume de la matière est caractérisé par un certain nombre de *variables d'état* que nous avons définies au cours des chapitres précédents dans le cadre de la thermodynamique des états d'équilibre¹ : pression, masse volumique, le cas échéant concentration des différents composants, température ...

On définit également en chaque point des *densités de flux*, vectorielles en règle générale, de différentes natures : flux de masse, de matière, d'énergie. Les flux sont la marque spécifique des processus de transfert et de leur cinétique.

On trouvera en annexe (§ A.1.1) le rappel du formalisme fondamental relatif au champ des variables, aux flux et aux bilans, indispensable à l'étude des transferts, tant au sein des phases homogènes que dans les milieux poreux.

Les *lois du transfert*, ou *lois de comportement*, expriment les relations entre les densités de flux et le champ des variables d'état, notamment leur gradient. Avec les bilans qui expriment les *principes de conservation* de la masse et de l'énergie, les lois de transfert font partie des *équations constitutives* des processus. Par élimination des flux entre ces deux types d'équations constitutives, on obtient des équations aux dérivées partielles spatiales et temporelles s'appliquant aux variables d'état.

Pour formuler les lois de comportement sur une base théorique, on doit s'appuyer sur les principes fondamentaux (ou *axiomes*) de la dynamique et de la thermodynamique, incluant notamment les lois de conservation. La démarche qui présente le caractère le plus axiomatique est la thermodynamique des processus irréversibles. Elle ne fait pratiquement appel qu'aux principes fondamentaux pour justifier la forme générale des lois de transfert. Mais elle ne conduit pas en général à elle seule à des lois de transfert opérationnelles, ni à une estimation quantitative des coefficients qui y figurent. Il faut compléter la démarche axiomatique par la pratique expérimentale, ou y intégrer des éléments étrangers au concept de matière continue, empruntés à l'approche moléculaire.

¹ Qu'on ferait mieux d'appeler *thermostatique*. C'est seulement maintenant, avec les transferts, qu'on fait vraiment de la *thermodynamique* !

1.2.2 L'apport de la physique moléculaire statistique

La thermodynamique des états d'équilibre nous a déjà donné l'occasion de constater que l'analyse en termes de milieu continu peut difficilement se passer de l'éclairage apporté par l'approche moléculaire et doit dans certains cas lui céder complètement la place. Ainsi la notion de pression définie de façon axiomatique en liaison avec le premier principe (Chap. 2, § A.2.2) est fort utilement enrichie par l'idée qu'en donne l'analyse moléculaire (Chap. 2, § A.1). Dans le domaine des transferts, les lois du transport des gaz par écoulement ou diffusion qui découlent de l'approche milieu continu s'avèrent caduques dans certaines circonstances, qui doivent être traitées par une approche moléculaire (Chap. 6, § 1.2).

La *mécanique statistique* est la théorie de la matière considérée comme ensemble de molécules animées de mouvements désordonnés. Pour les systèmes comprenant un très grand nombre de molécules à l'état d'équilibre, un certain nombre de propriétés statistiques stables peuvent être dégagées au delà du désordre moléculaire. L'approche statistique permet de fonder sur le point de vue moléculaire les notions que l'approche milieu continu pose de façon axiomatique, et du coup leur donner sens et les enrichir.

La *théorie cinétique des gaz* est le développement de la mécanique statistique pour les gaz parfaits. Elle constitue un ensemble cohérent qui aboutit, sans avoir à introduire trop d'hypothèses arbitraires, à des résultats concordants avec ceux de la thermostatique classique. En outre, l'étude statistique apporte des informations telles que la fonction de distribution des vitesses moléculaires à l'équilibre, que la thermodynamique classique ignore évidemment. Les données statistiques non seulement éclairent les états d'équilibre et les évolutions de l'un à l'autre, mais encore apportent des informations précieuses sur les phénomènes de transfert, notamment la diffusion, pour les perturbations légères de l'équilibre. La théorie cinétique des gaz donne ainsi accès à une expression de propriétés de transfert telles que le coefficient de diffusion binaire et la viscosité.

Appliquée à la matière condensée et notamment aux liquides, la mécanique statistique parvient difficilement à des résultats aussi convaincants que ceux qui concernent les gaz. Elle bute assez rapidement sur la grande complexité des équations fondamentales et il faut faire largement appel à des simplifications et aux observations expérimentales.

1.2.3 Physique statistique et équilibre local

La mécanique statistique prévoit notamment, à l'équilibre, une distribution donnée des vitesses moléculaires. Cette distribution est extrêmement stable. Toute perturbation de la distribution d'équilibre apportée à un système comportant un grand nombre de molécules est résorbée en un temps infime, comme le montrent les simulations en dynamique moléculaire¹. La conséquence essentielle en est que toutes les relations thermodynamiques d'équilibre comme par exemple les équations d'état, qui en dernière instance ont leur origine dans la statistique moléculaire, s'appliquent localement durant les phénomènes de transfert.

¹ Voir l'ouvrage cité de Prigogine et Kondepudi, *Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives*.

Localement signifie ici à l'échelle de l'EVR moléculaire, c'est à dire que l'équilibre local est compatible avec des variations des variables d'état sur des distances relativement grandes par rapport à la taille de l'EVR moléculaire. La TPI, tout au moins dans sa version linéaire, se limite donc aux perturbations modérées de l'équilibre mettant en jeu des gradients relativement faibles des variables d'état.

La notion d'équilibre local statistique, comme son nom ne l'indique pas, présente aussi un aspect *temporel*. Elle suppose que le système est observé sur une durée suffisante par rapport au temps caractéristique d'amortissement des perturbations, tel qu'il résulte de la dynamique moléculaire. L'équilibre local n'exclut pas des fluctuations à très courte échelle de temps, qui, en thermodynamique classique, sont implicitement éliminées par prise de moyenne temporelle. Il est également compatible avec les phénomènes de transfert modérément transitoires au cours desquels les variations temporelles sont lentes au regard des temps caractéristiques de la dynamique moléculaire.

2 FORMULATIONS USUELLES POUR LES PHASES HOMOGENES

2.1 ÉCOULEMENT D'UN FLUIDE VISQUEUX

2.1.1 Équation dynamique

L'équation dynamique de l'écoulement d'un fluide visqueux, expression du principe fondamental de la dynamique, résulte du bilan local de quantité de mouvement. Il est établi dans le cas général en annexe (§ A.1.3)

$$\rho \frac{d\vec{V}}{dt} = -\vec{\nabla}P + \overrightarrow{\text{div}} \vec{\tau} + \vec{F}_{ch} \quad \text{rappel [5A.10]}$$

On a au premier membre la quantité d'accélération qui explicite le bilan de quantité de mouvement, et au second les forces appliquées à l'élément de volume unitaire. Les fluides visqueux newtoniens sont caractérisés par un tenseur de contrainte $\vec{\tau}$ lié linéairement au gradient tensoriel de la vitesse $\overrightarrow{\nabla}\vec{V}$ (§ A.1.3). Cette relation peut être considérée comme une loi de comportement. Alors, la résultante des contraintes visqueuses s'écrit, μ étant la *viscosité dynamique* du fluide (Pa s) :

$$\overrightarrow{\text{div}} \vec{\tau} = \mu \overrightarrow{\Delta}\vec{V}$$

D'autre part, les écoulements en milieu poreux sont en général suffisamment lents et ont lieu dans des canaux suffisamment petits pour que le terme inertiel figurant au premier membre de [5A.10] soit négligeable par rapport à la résultante des contraintes visqueuses. Il s'agit des écoulements à faible *nombre de Reynolds*. Dans ces conditions, l'équation dynamique prend la forme de *Stokes* :

$$\vec{\nabla}P = \mu \overrightarrow{\Delta}\vec{V} + \vec{F}_{ch} \quad [5.1]$$

où les forces de champ, généralement la gravité, pourront être prises en compte ou non selon les applications.

2.1.2 Conservation de la masse et condition aux parois

Pour traiter les problèmes d'écoulement, en particulier au sein des milieux poreux, on doit adjoindre à l'équation dynamique, d'une part l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{V}) = 0 \quad \text{rappel [5A.8]}$$

et d'autre part la condition d'*adhérence du fluide aux parois solides* qui implique l'annulation de la vitesse sur les parois immobiles. Cette condition joue évidemment un rôle essentiel dans le traitement des écoulements en milieu poreux, notamment dans le processus de macroscopisation (§ A.4.3).

2.1.3 Le nombre de Reynolds

Rappelons pour mémoire le rôle du nombre de Reynolds comme critère de l'importance de l'inertie dans les écoulements. Le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho V_{ref} d_{ref}}{\mu} = \frac{V_{ref} d_{ref}}{\nu}$$

apparaît lorsqu'on écrit *sous forme adimensionnelle* l'équation de la dynamique. Pour cela, chacune des variables G , y compris les opérateurs de dérivation, est remplacée par la variable adimensionnelle G^* , en la multipliant par la combinaison adéquate de trois grandeurs de référence : ρ (kg m^{-3}), d_{ref} (m) pour les coordonnées spatiales, et V_{ref} (m s^{-1}) pour la vitesse. L'équation dynamique devient :

$$\frac{d\vec{V}}{d\hat{t}} = -\vec{\nabla}\hat{P} + \frac{1}{Re} \vec{\Delta}\vec{V} + \vec{F}_{ch} \quad \text{avec } \hat{t} = \frac{V_{ref}}{d_{ref}} t, \hat{P} = \frac{P}{\rho V_{ref}^2}, \text{ etc.}$$

Cette forme permet de comparer les poids respectifs dans l'équation dynamique de chacun des deux termes où figure la vitesse. Toutes choses égales par ailleurs, plus Re est petit, plus la force de viscosité devient prépondérante par rapport au terme inertiel.

La limite des écoulements à inertie négligeable (pour une précision donnée) dépend de la géométrie de l'écoulement. Elle est évaluée, selon la forme des canaux d'écoulement considérés, entre $Re = 0.1$ et $Re = 1$. En ce qui concerne les écoulements en milieu poreux, la distance de référence d_{ref} pour l'évaluation du nombre de Reynolds est le « diamètre » des pores, lequel peut présenter comme on l'a vu une distribution très étalée. La vitesse de référence V_{ref} qui est censée être l'ordre de grandeur de la vitesse locale dans « un pore » est encore bien plus difficile à évaluer.

Le critère du nombre de Reynolds est donc peu opérationnel pour les milieux poreux présentant une large distribution porométrique. On se fie plutôt aux résultats de l'expérience qui montre que la conséquence directe de l'hypothèse d'inertie négligeable, à savoir la validité de la loi de Darcy, est très largement vérifiée dans les situations courantes.

2.2 DIFFUSION ISOTHERME

La diffusion est un phénomène de transport qui, pour les fluides de composition variable, se superpose au transport par écoulement caractérisé par la vitesse \vec{V} . Il est difficile de définir la diffusion « pure », comme on l'a remarqué en annexe (§ A.2.4). Il faut commencer par s'affranchir du gradient de température en considérant la diffusion isotherme, mais cela ne suffit pas à répondre à toutes les interrogations. En particulier, la compatibilité de la loi de la dynamique [5A.10] avec le transport diffusif demanderait discussion.

2.2.1 Diffusion isotherme en phase gazeuse. Loi de Fick

La diffusion en phase gazeuse homogène est généralement abordée du point de vue de la théorie cinétique des gaz (chap. 6, § A.2.2), forme la plus aboutie de la mécanique statistique¹. Du point de vue moléculaire, le moteur de la diffusion isotherme « pure » est le gradient de la concentration volumique n_k (mole m⁻³) des molécules de différentes espèces composant le gaz. La diffusion est dite pure quand la concentration globale de molécules n est uniforme. Compte tenu de l'équation d'état des gaz parfaits et des mélanges :

$$P_g = nRT \qquad P_k = n_k RT = \frac{\rho_k RT}{M_k} \qquad [5.2]$$

cela équivaut en conditions isothermes à une *pression totale uniforme*.

Par la suite, nous aurons principalement à traiter du cas de la diffusion *binaires* où la phase gazeuse comprend deux constituants. Les densités de flux *molaires* (mole m⁻² s⁻¹) sont définies par :

$$\vec{g}_k = n_k \vec{V}_k = \frac{\vec{J}_k}{M_k} \qquad [5.3]$$

La loi de la diffusion binaire isotherme sous pression uniforme s'écrit :

$$\vec{g}_1 = -D_{12} \vec{\nabla} n_1 \qquad \vec{g}_2 = -D_{21} \vec{\nabla} n_2 \qquad [5.4]$$

La théorie cinétique (chap. 6, § A.2.2) prévoit et l'expérience confirme que les **coefficients de diffusion** D_{12} et D_{21} (m² s⁻¹) sont égaux et indépendants de la composition du gaz. Les expressions des deux flux sont parfaitement symétriques. Elle indique également la variation du coefficient de diffusion avec la pression gazeuse et la température :

¹ Les développements relatifs à la théorie cinétique des gaz présentés dans ce chapitre et le suivant s'inspirent principalement des ouvrages suivants :

R.D. PRESENT, *Kinetic theory of gases* (McGraw-Hill, 1958)

G. BRUHAT, A. KASTLER, *Thermodynamique* (Masson ed., 1968)

$$D_{12} \propto \frac{T^{3/2}}{P_g}$$

d'après [6A.10]

Expérimentalement, l'exposant de la température est plutôt 1.88.

En remplaçant la concentration molaire par la concentration massique $\rho_k = n_k M_k$, une autre formulation équivalente peut être proposée, que nous exploiterons de préférence par la suite :

$$\vec{j}_1 = -D_{12} \vec{\nabla} \rho_1 \qquad \vec{j}_2 = -D_{12} \vec{\nabla} \rho_2 \qquad [5.5]$$

Ces différentes formulations sont appelées *loi de Fick*, indépendamment du gradient moteur choisi.

2.2.2 Diffusion et advection¹ en phase gazeuse

L'utilisation des flux molaires pour formuler les lois de la diffusion pose question. Le flux molaire global est la somme des flux molaires des constituants. On peut lui associer une vitesse d'ensemble² \vec{U}_g qui est la moyenne des vitesses des constituants pondérée par les concentrations molaires n_k . Or dans l'équation de conservation de la masse, dans l'équation de la dynamique et dans la définition du tenseur de déformation pour la formulation du comportement visqueux newtonien, figure la vitesse d'ensemble du gaz \vec{V}_g (notée \vec{V} lorsqu'il n'y a pas de confusion possible), *vitesse barycentrique* qui est pondérée par les masses volumiques ρ_k (relation [5A.17], § A.2.3).

Il en résulte en particulier que dans le cas de la diffusion « pure », la vitesse \vec{U}_g est nulle, mais non la vitesse \vec{V}_g . Dans la diffusion pure, il y aurait ainsi mouvement d'ensemble au sens du transport de la masse malgré l'uniformité de la pression. Il semble difficile de formuler de façon pleinement cohérente les lois des phénomènes mettant en jeu à la fois la diffusion et le mouvement d'ensemble relevant du principe de la dynamique³. Ainsi, Present propose dans ce cas l'expression suivante du flux molaire du composant 1 :

¹ Le transfert d'une quantité quelconque associé au mouvement d'ensemble d'un fluide est appelé *convection*. Cependant, ce mot est employé dans le langage courant pour désigner particulièrement le transfert de *chaleur*. Lorsqu'il s'agit de transport de *matière*, c'est à dire de l'un composants d'un fluide, on emploiera de préférence le mot *advection*. L'advection et la diffusion sont les deux modes de transport de la matière dans les fluides de composition variable.

² Au sujet de la définition de la vitesse d'écoulement en présence de transport diffusif (relation [5A.17]), voir la discussion proposée dans la thèse de Marc MAINGUY (ENPC, 1999) :

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=198701>

³ Le mal est sans doute encore plus profond. L'équation dynamique sous sa forme [5A.10] ou [5.1] est issue de la mécanique des fluides traditionnelle, qui implicitement traite d'un fluide de composition chimique invariable. La

$$\frac{\vec{J}_1}{M_1} = n_1 \vec{U}_g - D_{12} n \vec{\nabla} \frac{n_1}{n} \quad \text{ou} \quad \vec{J}_1 = \rho_1 \vec{U}_g - D_{12} \rho_1 \frac{P_g}{P_1} \vec{\nabla} \frac{P_1}{P_g}$$

avec l'expression symétrique pour le composant 2. L'inconvénient de cette formulation est d'introduire une vitesse d'ensemble \vec{U}_g différente de celle qui figure dans l'équation dynamique. Même si on se limite à la version de Stokes [5.1] de celle ci, la vitesse \vec{V}_g apparaît dans le terme de viscosité.

Pour obtenir un jeu d'équations constitutives utilisables en pratique en particulier dans la perspective de la modélisation des transferts en poreux, certains auteurs¹ adoptent la formulation suivante :

$$\vec{J}_1 = \rho_1 \vec{V}_g - D_{12} \rho_g \vec{\nabla} \frac{\rho_1}{\rho_g} \quad \vec{J}_2 = \rho_2 \vec{V}_g - D_{12} \rho_g \vec{\nabla} \frac{\rho_2}{\rho_g} \quad [5.6]$$

Le terme advectif est exprimé au moyen de la vitesse d'ensemble \vec{V}_g , dont le gradient moteur est celui de la pression selon l'équation dynamique. Le gradient moteur de la diffusion est la fraction massique du constituant considéré, et non sa fraction molaire comme l'indique la théorie cinétique des gaz.

D'autres problèmes liés à la diffusion gazeuse en milieu poreux seront abordés au chapitre 6.

2.2.3 Diffusion et advection en phase liquide

En phase liquide non chimiquement pure, on ne peut plus s'appuyer sur le lien entre pressions et concentrations molaires qui découle de l'équation d'état des gaz [5.2]. Nous aurons principalement à traiter du cas d'un *solvant* liquide chimiquement pur contenant un ou plusieurs *solutés* en solution non ionique, idéale ou non (voir Chap. 2, § 2 et § A.5.3). La loi de diffusion isotherme habituellement retenue pour le soluté (ou chacun d'eux) adopte comme gradient moteur celui de la fraction molaire n_k/n .

particule fluide peut être suivie dans son mouvement et dans sa déformation. Les échanges de quantités de mouvement dus à l'agitation moléculaire ne sont pas pris en compte explicitement, mais représentés au moyen des forces de pression et des forces visqueuses. Lorsqu'il y a diffusion simultanée, la particule fluide est de plus le siège d'échanges moléculaires différenciés selon les espèces qui aboutissent à la modification de sa composition durant le mouvement. Sans doute faudrait-il reprendre dans ce cas le bilan de quantité de mouvement d'un point de vue moléculaire et notamment réexaminer les mécanismes de dissipation associés aux échanges moléculaires, comme on l'a suggéré au paragraphe A.2.3.

¹ C. Moyne, A. Degiovanni, Conductivité thermique des milieux poreux humides : évaluation théorique et possibilité de mesure. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 30, 2225-2245, 1987.

Dans la mesure où la solution est suffisamment diluée, la concentration molaire totale n est pratiquement celle du solvant. On peut alors utiliser les fractions *massiques* au lieu des fractions molaires :

$$c_k = \frac{\rho_k}{\rho_l} \cong \frac{M_k n_k}{M_{solv} n}$$

Le flux de diffusion s'écrit, pour chacun des constituants k en solution :

$$\vec{j}_k = -D_k \rho_l \vec{\nabla} c_k = -D_k \vec{\nabla} \rho_k \quad [5.7]$$

qui porte aussi le nom de loi de Fick.

Le flux d'advection-diffusion s'écrit sous la forme usuelle suivante :

$$\vec{J}_k = \rho_l (c_k \vec{V}_l - D_k \vec{\nabla} c_k) \quad [5.8]$$

Cette formulation apparaît comme une approximation d'autant moins valable que la solution est concentrée. Elle ne fait apparaître aucun couplage entre le transport des différents constituants en solution. D'un point de vue moléculaire, cela se justifie par le fait que le processus de diffusion fait intervenir principalement les collisions¹ entre les molécules de chacun des constituants en solution et celles du solvant qui sont majoritaires.

2.2.4 Conservation de la masse et condition aux parois solides

La conservation de la masse de chacun des constituants s'exprime par la forme [5A.1], sans source volumique, appliquée à la concentration ρ_k du constituant k , en tenant compte de ce qu'en général, selon [5.4] ou [5.8], la densité de flux se compose du terme advectif et du terme diffusif :

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_k = 0$$

La condition à la paroi diffère de celle de l'écoulement visqueux. Le flux advectif s'annule à la paroi solide immobile parce que la vitesse d'ensemble s'annule. Le flux diffusif quant à lui est soumis à une condition moins restrictive : il lui est seulement interdit de traverser la paroi, c'est à dire que le vecteur \vec{j}_k est tangentiel à celle-ci lorsqu'elle est immobile.

¹ Le terme « collision » n'est pas très approprié pour une phase liquide où les molécules sont quasi jointives. Il faut entendre par « collision » les échanges de quantité de mouvement entre molécules en perpétuelle agitation.

2.3 CONDUCTION THERMIQUE. LOI DE FOURIER

La conduction¹ est le mode de transfert de l'énergie d'agitation moléculaire par échange à l'occasion des « collisions » entre molécules (§ A.2.1). L'énergie d'agitation moléculaire² étant liée à la température, elle se transmet vers les régions à basse température. Le gradient de température est donc le moteur de la conduction thermique. La *loi de Fourier* exprime la densité de flux d'énergie conductif \vec{q} ($\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ou W m^{-2}) :

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad [5.9]$$

où λ est la **conductivité thermique** ($\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$ ou $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) de la substance considérée.

Contrairement aux phénomènes de transport dans les fluides, la conduction affecte toutes les phases présentes dans un milieu poreux : solide de la matrice, liquides et gaz susceptibles d'occuper l'espace poreux. Chaque phase possède sa propre conductivité.

La loi de conservation s'appliquant au transfert d'énergie sous forme de chaleur est particulière, comme on l'a souligné au paragraphe A.1.2. Dans le cadre de la *conduction pure*, c'est à dire ayant lieu en milieu immobile et en l'absence de toute source d'énergie interne liée à la dissipation, au changement de phase ou à des réactions chimiques, l'équation [5A.7] (§ A.1.2) s'applique :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \vec{q} = C \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{q} = 0 \quad \text{rappel [5A.7]}$$

En milieu de conductivité et capacité thermique volumique C ($\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$) constantes, la combinaison de [5.9] et [5A.7] débouche sur l'« *équation de la chaleur* » qui gouverne l'évolution spatio-temporelle la température :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{C} \text{div } \vec{\nabla} T = \alpha \Delta T \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\lambda}{C}$$

où la **diffusivité thermique** α s'exprime en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. En régime stationnaire, l'équation de la chaleur se réduit à l'*équation de Laplace* :

¹ L'énergie thermique peut également transiter dans la matière semi transparente, poreuse ou non, sous forme de rayonnement électromagnétique. Nous laisserons de côté ce mode de transfert dans l'essentiel des développements qui suivent. Il faut garder en mémoire cependant qu'il peut prendre une importance non négligeable, voire prépondérante dans les milieux poreux où le transfert par conduction est défaillant. Il en est ainsi pour les isolants poreux de faible densité, à plus forte raison les éléments isolants sous vide.

² Sous le terme d'énergie d'agitation moléculaire, on place toutes les formes de l'énergie interne autres que le potentiel des forces intermoléculaires : énergie cinétique de translation et le cas échéant de rotation, énergie de vibration des molécules polyatomiques, voire d'autres formes de l'énergie dans le cadre des théories quantiques.

$$\Delta T = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} = 0$$

La conservation de l'énergie implique de plus une contrainte portant sur la densité de flux de part et d'autre d'une interface entre deux phases de conductivités différentes : la composante normale $\vec{q}\vec{n}$ qui indique la quantité d'énergie transférée à l'interface doit se conserver à la traversée de celle-ci. L'interface ne peut en effet accumuler de l'énergie. Cette condition joue évidemment un rôle essentiel dans les phénomènes de conduction en milieu composite, et en particulier en milieu poreux. Nous la rencontrerons dans le processus de macroscopisation (Annexe A.4.2).

3 TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX, MACROSCOPISATION

L'élaboration des lois de transfert opérationnelles en milieu poreux peut se faire, comme pour les transferts en phase homogène, selon deux types de démarche.

Dans le premier, le milieu poreux est considéré d'emblée comme un milieu continu au même titre que les phases homogènes. Ce qui est ignoré dans cette approche, c'est non seulement la réalité moléculaire, mais aussi la microstructure de la matière poreuse et des fluides qu'elle contient. La matière poreuse est ainsi considérée comme une « mixture » homogène. L'extension de la *thermodynamique des processus irréversibles (TPI)* aux milieux poreux est la forme la plus rigoureuse de ce type d'approche. Comme pour les phases homogènes, la TPI vise à fonder les lois de transfert en poreux sur les seuls principes fondamentaux de la dynamique et de la thermodynamique. En contrepartie de cette rigueur minimaliste, elle en reste comme pour les phases homogènes à la forme des lois de transfert, et définit des coefficients de transfert qui ne sont pas explicitement liés aux propriétés structurales du poreux et des phases fluides implantées en son sein.

Les démarches alternatives, appelées *macroscopisation* ou *homogénéisation*, consistent à expliciter les processus de transfert dans un domaine composite et multiphasique, en y appliquant les lois de transfert propres à chaque phase. Les procédés de macroscopisation donneront lieu à partir de là à la définition d'un milieu continu homogène équivalent, du champ des variables et des flux qui y règnent, et des lois de comportement qui les lient.

La démarche de la macroscopisation à laquelle nous donnerons la préférence est décrite plus en détail dans les paragraphes qui suivent. Plus encore que l'approche moléculaire pour les phases homogènes, elle est quasiment incontournable pour qui veut fonder sur des bases physiques la formulation des lois de transfert opérationnelles en milieu poreux, préciser les conditions de leur validité, et expliciter sous forme d'indications qualitatives, voire quantitatives le rôle déterminant des propriétés de la microstructure.

3.1 LA DÉMARCHE GÉNÉRALE DE LA MACROSCOPISATION

3.1.1 Problématique

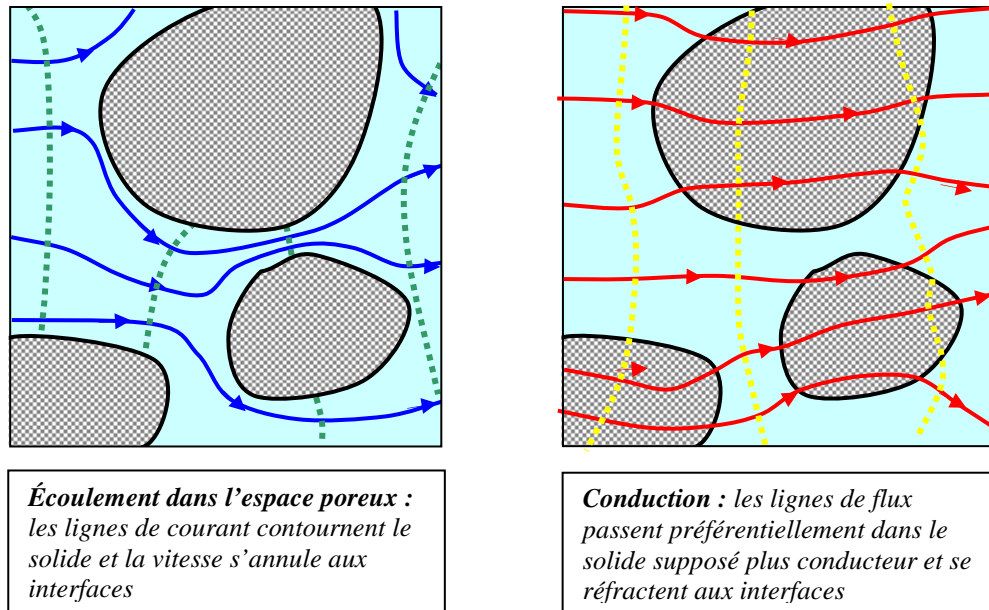


Fig. 5.1 Représentation schématique du champ des variables (respectivement isobares et isothermes en pointillés) et des lignes de flux pour l'écoulement et la conduction stationnaires

La démarche de *macroscopisation* ou *homogénéisation*¹ consiste à considérer que les différents phénomènes de transfert se déroulent dans les phases qui composent le milieu poreux, la matrice solide (éventuellement elle-même composite) et le ou les fluide(s) occupant l'espace poreux, selon les lois propres à chaque phase, telles que nous les avons formulées au

¹ Nous privilégions ici la méthode de macroscopisation par prise de moyenne spatiale telle qu'elle a été développée notamment par Stephen Whitaker :

Stephen WHITAKER, *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers, Collection : Theory and Applications of Transport in Porous Media, 1999.

Elle a été appliquée à l'analyse de nombreux problèmes de transferts couplés, notamment dans les travaux de Michel Quintard et collaborateurs.

Une autre méthode de traitement du problème a été développée notamment par Jean-Louis Auriault et Enrique Sanchez-Palancia : l'*homogénéisation par développement asymptotique*. La méthode soulève les mêmes problèmes principaux que sa concurrente. Elle est peut-être plus explicite sur l'analyse des conditions d'existence des lois de comportement macroscopiques, et quantifie les critères de séparabilité des échelles et d'homogénéisabilité en fonction des coefficients de transfert des phases en présence. Elle a été appliquée à de nombreux problèmes de mécanique des solides, de thermo-poro-mécanique et de transferts en poreux.

Jean-Louis AURIAULT, Claude BOUTIN, Christian GEINDREAU *Homogénéisation de phénomènes couplés en milieux hétérogènes - tome 2, quasi-statique et dynamique des milieux poreux*. Ed. Hermes-Lavoisier (2009)

paragraphe précédent. Outre les lois de transfert (§ 2) et les équations de bilan (§ A.1.1) liant les flux et les variables au sein de chacune des phases homogènes présentes dans le milieu poreux, le problème est déterminé de façon essentielle par des conditions aux limites à exprimer aux frontières séparant les différentes phases. La microstructure du milieu poreux et de l'implantation spatiale des phases fluides dans l'espace poreux, a donc un rôle déterminant pour « la solution » du problème. La figure 5.1 tente d'illustrer de façon symbolique le rôle de la microstructure dans deux cas simples de transfert en régime stationnaire : l'écoulement d'un fluide qui occupe en totalité l'espace poreux, et la conduction qui affecte les deux phases, dont les conductivités thermiques sont différentes.

Cette « solution », quand bien même on serait capable de la calculer à l'échelle d'un massif poreux, n'est évidemment pas opérationnelle, le champ des variables et des flux, structuré par la microgéométrie, étant extrêmement complexe. La macroscopisation consiste à éliminer cette complexité par *prise de moyenne spatiale*. Au chapitre 3 (§ 1.1.4), nous avons présenté ce procédé appliqué à la définition des propriétés statistiques de l'espace poreux. La prise de moyenne porte sur un *élément de volume représentatif (EVR)* centré en un point mobile de l'espace. On obtient ainsi des champs moyennés des variables et des flux. La macroscopisation vise à établir les lois qui sont susceptibles, sous des conditions à expliciter, de lier les flux moyens aux gradients des variables moyennes. Ces lois, si les conditions de leur existence sont remplies, sont les *lois de transfert macroscopiques* ou *homogénéisées*.

Résumons les principales étapes du procédé de macroscopisation et les notions auxquelles il fait appel, qui seront examinées en détail dans les paragraphes qui suivent. Cette démarche est illustrée sur trois exemples en annexe (§ A.4).

- Écriture formelle des lois de transfert dans un domaine hétérogène multiphasique
- Expression des conditions aux limites aux interfaces des phases en présence
- Prise de *moyenne spatiale* sur un domaine représentatif mobile, portant sur les variables d'état et les flux, et donnant lieu aux champs des *variables et densités de flux macroscopiques*
- Expression du gradient des variables macroscopiques, en utilisant le *théorème de la moyenne*
- Recherche au moyen d'un calcul dit de *fermeture* des *lois de transfert macroscopiques* liant densités de flux et variables macroscopiques

3.1.2 Le milieu continu équivalent

Le procédé de macroscopisation dont nous venons de donner les grandes lignes aboutit à représenter le milieu poreux comme un *milieu continu* tel qu'il a été défini au paragraphe A.1. Le champ des variables et flux ainsi que les lois de comportement avec les coefficients de transfert qui y figurent, au lieu d'être posés de façon axiomatique, sont maintenant le résultat de la prise de moyenne et du procédé de macroscopisation.

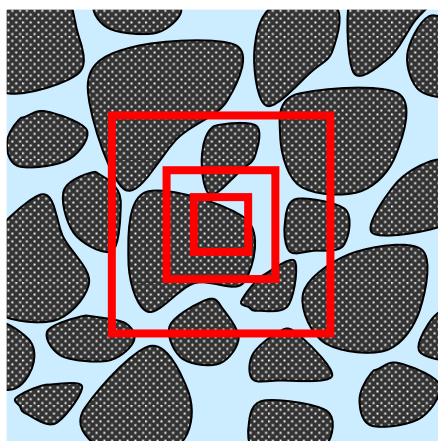
Avec la macroscopisation en milieu poreux, on fait la moyenne non seulement sur un grand nombre de molécules comme on l'a fait, explicitement ou non, pour traiter des phases homogènes, mais sur un domaine spatial hétérogène constitué de différentes phases. La microgéométrie du milieu donnera ainsi naissance à des propriétés statistiques essentielles, parties intégrantes des propriétés du milieu continu présumé équivalent au milieu poreux, et intervenant dans l'expression des coefficients de transfert des lois de comportement

homogénéisées. Des notions comme la perméabilité intrinsèque, les perméabilités relatives, ou la tortuosité que nous introduirons par la suite découlent directement de la microgéométrie du poreux et des phases fluides qu'il contient.

Ainsi, la démarche de macroscopisation est le résultat de deux niveaux de prise de moyenne mobile successifs. Le premier permet de passer de l'échelle de l'EVR moléculaire à celle de la particule solide ou du pore occupé par l'une des phases fluides. On définit ainsi le champ des variables d'état au sein des phases homogènes qui composent le poreux. Le second permet de passer de l'échelle de la particule ou du pore à l'échelle macroscopique et au milieu continu équivalent au poreux. Alors se pose à l'évidence la question de la compatibilité de ces deux prises de moyenne, en liaison avec la taille de leurs EVR respectifs. Nous y reviendrons ultérieurement.

3.2 CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA MACROSCOPISATION

3.2.1 Moyenne spatiale



[Reproduction] Fig.3.1 (a) Espace poreux et volumes d'épreuve

La prise de moyenne spatiale vise à éliminer les détails de l'évolution à courte distance des variables intervenant dans le processus étudié (Fig. 5.1), pour ne retenir de ces variables qu'un champ régulier épuré des fluctuations locales. Pour générer un tel champ on fait la moyenne de toute grandeur G sur un volume d'épreuve de taille suffisante, centré en un point mobile M de l'espace comme le suggère la figure 3.1 extraite du chapitre 3. On affecte à ce point la moyenne spatiale qui sera notée $\langle G \rangle$. Lorsque la taille du volume d'épreuve est optimale, la prise de moyenne permet d'éliminer les fluctuations à courte distance tout en générant un champ continu régulier $\langle G \rangle(M)$. Le volume d'épreuve est alors appelé *élément de volume représentatif* (EVR).

3.2.2 Équivalence de la moyenne volumique et de la moyenne de surface

La prise de moyenne est généralement considérée sur un élément de volume. Cependant les densités de flux, qui sont en général vectorielles, interviennent dans les bilans par le débit de la grandeur qu'elles transportent à travers un élément de surface. Une moyenne sur un élément de surface s'interprète mieux dans ce cas.

On montre que ces deux moyennes sont équivalentes en intégrant la moyenne sur une aire A normale à la direction \vec{z} sur une longueur h le long de cet axe, balayant le volume $\Omega = Ah$:

$$\langle G \rangle_{surf} = \frac{1}{A} \int_A G(x, y, z) dx dy$$

$$\langle G \rangle_{vol} = \frac{1}{Ah} \int_{\Omega} G(x, y, z) dx dy dz = \frac{1}{Ah} \int_h dz \left[\int_A G(x, y, z) dx dy \right] = \langle G \rangle_{surf}$$

À l'avenir, on parlera de moyenne spatiale, ce qui peut s'interpréter au choix comme moyenne volumique ou comme moyenne de surface.

3.2.3 Moyenne sur l'EVR et moyenne sur une phase

Le volume Ω de l'EVR (ou l'aire A d'un élément de surface) se compose des volumes de chacune des phases qu'il contient. Par exemple, dans le cas d'un liquide volatil se partageant l'espace poreux avec un gaz inerte, que nous avons traité du point de vue de l'équilibre dans les premiers chapitres et qui nous occupera encore principalement par la suite, nous avons trois phases indicées s, l, g :

$$\Omega = \Omega_s + \Omega_l + \Omega_g \quad \text{avec} \quad \Omega_l = \theta \Omega \quad \Omega_l + \Omega_g = \varepsilon \Omega$$

$$A = A_s + A_l + A_g \quad \text{avec} \quad A_l = \theta A \quad A_l + A_g = \varepsilon A \quad [5.10]$$

Il y a plusieurs façons de définir la moyenne spatiale de la grandeur G :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} G d\Omega \quad \langle G \rangle_{\alpha} = \frac{1}{\Omega_{\alpha}} \int_{\Omega_{\alpha}} G d\Omega \quad (\alpha \text{ pour } s, l \text{ ou } g) \quad [5.11]$$

Dans l'étude des transferts, la prise de moyenne sera effectuée d'une part pour les variables d'état intensives déjà introduites pour l'étude des états d'équilibre, telles que la pression, la température, la pression partielle de vapeur, d'autre part pour les *densités de flux*. Les variables et flux moyennés sont destinés à entrer dans les équations de comportement et de bilan macroscopiques. Ceci implique deux choses pour la prise de moyenne.

- En ce qui concerne les variables d'état intensives, il faut qu'à travers la prise de moyenne soit préservé leur rôle thermodynamique. En effet, les relations thermodynamiques d'équilibre entre variables intensives, supposées valables durant les processus de transfert, seront appliquées aux variables macroscopiques. La prise de moyenne portera donc sur *la partie du volume de référence occupé par la phase sur laquelle la variable est définie*. Par exemple, la moyenne pertinente pour la pression partielle de vapeur P_v qui n'est définie que sur la phase gazeuse est $\langle P_v \rangle_g$. La variable étant nulle hors de la phase gazeuse, peu importe que l'intégrale soit étendue à tout le volume, mais le diviseur doit être impérativement Ω_g . La température est au contraire définie sur les trois phases. Les quatre moyennes données par [5.11] sont envisageables. Si l'hypothèse d'équilibre local est satisfaite, elles sont égales.

D'une façon générale, lorsqu'une variable n'est définie que *sur l'une des phases* α , on a entre les deux moyennes la relation :

$$\langle G \rangle = \frac{\Omega_\alpha}{\Omega} \langle G \rangle_\alpha = \varepsilon_\alpha \langle G \rangle_\alpha \quad [5.12]$$

▪ Les densités de flux macroscopiques n'ont pas le même rôle que les variables d'état dans les équations constitutives macroscopiques. Elles interviennent dans les équations de bilan. Multipliées par un élément d'aire, elles donnent le flux d'une quantité à travers un élément de surface. Du point de vue du milieu continu équivalent, on ignore que l'aire de l'élément de surface est partagée entre plusieurs phases. Il faut donc définir les flux macroscopiques par une moyenne étendue à la totalité de l'aire traversée, même s'il ne circule que dans une phase. Ainsi, pour le flux de chaleur \bar{q} qui circule dans toutes les phases, comme pour le flux de vapeur \bar{J}_v qui ne circule qu'en phase gazeuse, la moyenne pertinente est la moyenne prise sur tout le domaine spatial :

$$\langle \bar{q} \rangle = \frac{1}{A} \int_A \bar{q} dA \quad \langle \bar{J}_v \rangle = \frac{1}{A} \int_A \bar{J}_v dA$$

En ce qui concerne par exemple le flux de vapeur, qui est nul en dehors de la phase gazeuse, on peut définir une moyenne sur la phase gazeuse $\langle \bar{J}_v \rangle_g$. La relation [5.12] s'applique à ces deux moyennes :

$$\langle \bar{J}_v \rangle = \varepsilon_g \langle \bar{J}_v \rangle_g = (\varepsilon - \theta) \langle \bar{J}_v \rangle_g$$

La moyenne $\langle \bar{J}_v \rangle_g$ est parfois présentée comme une densité de flux « réelle dans les pores ».

C'est illusoire, car la fraction surfacique gazeuse est très loin à elle seule de donner une idée de la densité de flux, laquelle est fortement variable au sein de l'EVR. Sa variabilité est essentiellement due à la diversité des tailles de canaux où circule le flux, et aux phénomènes de constriction suggérés sur la figure 5.1-a. Cette remarque vaut à plus forte raison pour la vitesse d'écoulement qui de plus, à l'échelle microscopique, s'annule sur les interfaces fluide-solide.

3.3 CONDITIONS DE VALIDITÉ DE LA MACROSCOPISTION

3.3.1 EVR et séparabilité des échelles

La question de la séparabilité des échelles, déjà abordée au chapitre 3 (§ 1.1.4) prend des aspects nouveaux dans le cadre des transferts. Comme nous l'avons souligné précédemment (§ 3.1.2), la macroscopisation met en jeu la prise de moyenne à deux échelles : celle de l'EVR moléculaire, et celle de l'EVR structural du poreux. Examinons d'abord les problèmes de séparation des échelles liées au premier aspect.

Échelle moléculaire et échelle des pores

Pour que la démarche de macroscopisation soit possible, il faut avant tout que les équations du transfert valables dans les phases homogènes puissent être écrites localement dans l'EVR structural « à l'échelle du pore » ou de la particule solide. Or les variables et coefficients qui figurent dans ces lois de transfert sont le résultat d'une prise de moyenne sur un grand nombre de molécules, donc implicitement sur un élément de volume représentatif moléculaire. Il faut

donc que l'EVR moléculaire soit petit par rapport aux plus petits des pores de la distribution porométrique, et aux plus petits des éléments de la distribution granulométrique du solide.

S'agissant de la matière condensée, solide ou liquide, l'élément de volume permettant de définir une phase homogène est généralement petit par rapport à la taille des pores et particules solides du milieu poreux, ce qui légitime la démarche de macroscopisation¹. Il n'en va pas toujours de même pour les transferts en phase gazeuse où les distances intermoléculaires sont considérablement plus grandes. Il peut arriver que l'EVR moléculaire soit grand par rapport à la taille d'une partie importante des pores du milieu. Il est clair que dans ce cas, les lois de transfert fondamentales applicables aux phases homogènes sont caduques, et du même coup le processus de macroscopisation. Ce n'est pas un cas d'école, si on songe que le libre parcours moyen des molécules dans l'atmosphère ordinaire est de l'ordre de 0.1 μm , ordre de grandeur à rapprocher de l'échelle des tailles des pores (Chap. 3, Fig. 3.8). Il nous faudra donc examiner en détail les phénomènes de transport dans les gaz, et parfois renoncer à la macroscopisation fondée sur les lois applicables aux phases homogènes.

Échelle de l'EVR et échelle macroscopique

Les questions posées par la notion d'EVR ont été abordées au chapitre 3 (§ 1.1.4) en ce qui concerne la description des propriétés statistiques de l'espace poreux, et la définition d'un EVR structural. Le problème qui nous est posé maintenant concerne non seulement la microgéométrie de l'espace poreux mais la structure du champ des variables d'état et des flux tels qu'ils prennent naissance au cours des processus de transfert.

Il s'agit de définir le champ moyenné des flux et des variables d'état, ainsi que leurs gradients qui apparaîtront dans les lois de transfert homogénéisées. La question de la variation spatiale des grandeurs moyennées sur l'EVR mobile, qui ne se posait en ce qui concerne la structure poreuse qu'en seconde analyse dans le cas des pores non uniformes, devient maintenant *le problème central* pour définir le champ des variables et des flux macroscopiques.

La question de la séparabilité des échelles devient donc capitale. Il s'agit de savoir s'il existe une taille de volume d'épreuve capable de réaliser le compromis suivant : éliminer l'essentiel des fluctuations locales à courte distance des variables et des flux, et en même temps mettre en évidence les variations à distance moyenne des variables macroscopiques. Le problème ne concerne plus seulement la structure de l'espace poreux, mais aussi la structure spatiale du champ des variables développé dans l'espace poreux par la dynamique des processus de transfert elle-même. La question de la séparabilité des échelles se pose donc aussi en termes temporels. De ce point de vue, elle est indissociable de celle de l'équilibre local qui est abordée au paragraphe suivant.

¹ Une réserve doit être faite cependant pour les matériaux en partie microporeux, pour lesquels les difficultés déjà apparues pour la thermodynamique d'équilibre (notamment Chap. 2, § 1.2 et § 1.5, Chap. 4, § 2.2.3) se présentent à plus forte raison pour les processus de transfert.

Déjà dans l'étude des déplacements diphasiques quasi statiques au sein d'un poreux normalement constitué et doué d'un EVR structurel, on a mis en évidence des situations où la séparation d'échelle est impossible et où l'EVR ne peut pas être défini pour la partie de l'espace poreux occupé par l'une des phases (Chap. 3, § 1.2.2). De telles situations anormales qui ne sont pas imputables à la dynamique propre des transferts restent marginales, n'apparaissant dans les conditions statiques qu'au voisinage immédiat des états d'équilibre critiques correspondant aux seuils de percolation. La question reste à examiner dans le cadre dynamique.

Moyenne et pratique expérimentale

Notons enfin que la problématique de la moyenne et de l'EVR ne concerne pas seulement la démarche théorique de la mise en équation des processus, mais aussi la pratique expérimentale. La plupart des capteurs employés dans l'étude expérimentale des transferts en poreux sont de taille généralement bien supérieure à celle des pores, et fournissent de fait une mesure moyennée dans l'espace. Ils possèdent par ailleurs une dynamique de réponse propre qui amortit les fluctuations à courte échelle de temps, opérant de fait une moyenne temporelle. Ainsi, la prise de moyenne peut être vue également comme l'opération nécessaire pour interpréter et rendre opérationnelles les grandeurs fournies par les appareils de mesure. Par ailleurs certaines variables comme la teneur volumique en liquide θ sont par essence macroscopiques, et n'ont pas d'équivalent local. Les interrogations concernant la validité de la prise de moyenne qui sont soulevées par la macroscopisation appellent à s'interroger aussi sur la signification des mesures dans certaines circonstances.

3.3.2 L'équilibre local

L'équilibre local est avec l'existence de l'EVR structurel et la séparabilité des échelles une condition majeure de la validité du procédé de macroscopisation. Elle présente plusieurs aspects.

Aspect thermodynamique

En milieu poreux, on admet généralement l'aspect thermodynamique de l'équilibre local (§ 1.2.3) qui autorise l'utilisation dans le cadre des transferts des relations d'équilibre entre variables d'état. L'équilibre local ainsi conçu est compatible avec les fluctuations locales des variables d'état dans l'EVR structurel, dans la mesure où elles se produisent sur des distances typiques grandes par rapport à la taille de l'EVR moléculaire.

Nous appliquerons particulièrement la condition d'équilibre local thermodynamique à l'équilibre entre un liquide et sa vapeur, en utilisant la relation de Kelvin (Chap. 1, § 3.2). Il ne s'agit pas à proprement parler d'une relation concernant une phase, mais une interface entre deux phases. Qu'importe, c'est toujours la dynamique moléculaire s'appliquant à l'échelle de l'EVR moléculaire qui détermine la durée de mise en équilibre de l'interface.

Quasi équilibre dans l'EVR

En milieu poreux, la question de l'équilibre local se pose aussi à une échelle qui n'est plus celle de l'EVR moléculaire, mais celle de l'EVR structurel. L'équilibre à cette échelle se traduit par l'uniformité des variables d'état. Dans le cas de l'occupation diphasique statique de l'espace poreux, le comportement capillaire (Chap. 1 et 3) gouverne l'implantation des deux fluides dans l'espace poreux. La caractéristique capillaire liant la pression capillaire P_c à

la fraction volumique des fluides (θ pour le fluide mouillant) en découle. Dans le cadre des transferts, l'équilibre local signifie qu'à l'échelle de l'EVR l'état d'équilibre n'est que modérément perturbé par rapport à la situation statique, c'est à dire :

- Les écarts locaux des variables d'état par rapport à la valeur moyenne restent modérés. Comme le suggère l'allure des lignes isovaleurs représentées symboliquement sur la figure 5.1, le gradient des variables d'état se présente comme la somme d'un gradient général uniforme qui donnera naissance au gradient macroscopique, et des gradients locaux engendrés par la microstructure. Ces derniers doivent rester modérés par rapport au gradient général. Autrement dit, les variables d'état doivent rester quasi uniformes dans l'EVR, et ne pas présenter des distributions spatiales erratiques.
- En revanche, il n'y a pas de limitation *a priori* à la variabilité des flux. Ceux-ci étant nuls dans l'état d'équilibre, il n'y a pas de valeur de référence dont il faudrait rester proche. C'est ainsi par exemple que la vitesse d'écoulement s'annule au contact des parois de la matrice solide et peut présenter des valeurs typiques extrêmement différentes d'un « pore » à l'autre selon la résistance visqueuse que rencontre l'écoulement.
- De la quasi uniformité des variables d'état, il découle que la distribution des phases fluides dans l'espace poreux est conforme au comportement capillaire quasi statique, et donc identique à celle qui prévaut à l'équilibre. C'est important pour le procédé de macroscopisation. À l'échelle de l'EVR, on pourra écrire les lois de transfert fondamentales et les conditions aux interfaces dans un domaine multiphasique présentant la même configuration spatiale que dans les états d'équilibre.
- En particulier, la caractéristique capillaire s'applique durant les transferts comme dans les états d'équilibre, de même que les relations thermodynamiques.

Ces conditions peuvent paraître triviales. Elles sont en effet généralement satisfaites pour les processus de transfert quasi stationnaires qui se déroulent sous l'effet de sollicitations douces. En revanche, on peut s'attendre à ce qu'il n'en soit pas nécessairement ainsi en conditions violemment transitoires.

En effet, au sein de l'EVR structurel, la distribution spatiale des phases fluides et le champ des variables d'état sont déterminés à tout instant par la dynamique propre des transferts. Supposons qu'à un instant donné l'équilibre ou le quasi équilibre local au sein de l'EVR structurel soit fortement perturbé sous l'effet d'une sollicitation externe brutale. La résorption de cet état anormal met en jeu la dynamique des transferts agissant à l'échelle de l'EVR structurel. Les durées typiques de retour à l'équilibre local au sein de l'EVR qui en découlent sont bien difficiles à estimer. Elles sont en tout cas certainement sans commune mesure avec les constantes de temps d'amortissement dans les phases homogènes déterminées par la dynamique moléculaire agissant à l'échelle de l'EVR moléculaire. On ne peut donc exclure *a priori* qu'un écart significatif à l'équilibre local puisse se maintenir durablement dans tout ou partie d'un massif poreux sous l'effet de sollicitations brutales.

La notion de temps de retour à l'équilibre au sein de l'EVR pose ainsi la question de la séparation des échelles dans le domaine *temporel*. Pour que dans un massif poreux un processus de transfert transitoire se déroule partout et à tout instant dans les conditions de l'équilibre local, il faut que le temps de retour à l'équilibre au sein de l'EVR soit petit au regard de la vitesse de variation des conditions imposées aux limites du massif. Lorsque cette condition n'est pas satisfaite, la propagation de la sollicitation à l'échelle du massif a lieu

hors équilibre, selon une dynamique qui d'ailleurs n'est pas celle qui découlerait des lois de transport macroscopiques agissant dans les conditions de l'équilibre local. Les états de non équilibre local significatifs pourront ainsi persister durablement et se propager dans le massif à grande distance de la frontière où est appliquée la sollicitation fortement transitoire.

3.3.3 *Processus anormaux*

De tels phénomènes de transfert hors équilibre sont observables par exemple en thermique dans les solides composites comportant des inclusions de faible diffusivité thermique dans un milieu porteur fortement diffusif. Une sollicitation en température appliquée à la frontière se propage rapidement dans le milieu porteur sans laisser aux inclusions le temps d'atteindre la température de leur environnement. La dynamique de la capillarité est également susceptible de produire au cours de l'imbibition spontanée des phénomènes de propagation rapide hors équilibre local. Une illustration de ces problèmes est proposée en annexe (§ A.9).

Enfin, des phénomènes de propagation transitoire donnant lieu à des fronts présentant dans certaines conditions une structure fractale ont été mis en évidence par plusieurs auteurs par voie expérimentale ou par simulation numérique. Ces cas de non séparabilité des échelles ou de non existence de l'EVR ne doivent pas être confondus avec ceux que l'on rencontre exceptionnellement au cours des déplacements immiscibles *quasi statiques* au voisinage des seuils de percolation. Leur origine est clairement située dans la dynamique propre des évolutions *transitoires*.¹

À l'exception de quelques cas simples, il est bien difficile de prévoir quantitativement les circonstances qui peuvent donner lieu à ces différents types de comportements anormaux. Leur existence est cependant attestée par la théorie, par la simulation, et par l'expérience. A défaut de prévoir à coup sûr leur occurrence, l'expérimentateur pourra incriminer les processus de transfert hors équilibre lorsqu'il sera confronté à des mesures des coefficients de transfert non reproductibles selon la sollicitation appliquée, notamment à des discordances entre les résultats donnés par les méthodes stationnaires et par les méthodes transitoires. Ou encore lorsque l'expérience met en évidence des comportements incompatibles avec les équations constitutives macroscopiques supposées applicables dans l'hypothèse d'équilibre local.

Modèles « à deux températures »

L'un des aspects de la condition d'équilibre local concerne les variables d'état qui sont définies sur plusieurs phases présentes dans l'EVR. La question se pose en particulier, comme

¹ L. Paterson, Diffusion-limited aggregation in two fluids displacements in porous media, *Phys. Rev. Let.*, 52, N°18 (1984)

Roland Lenormand, Statistical physics and immiscible displacements through porous media, *AIP Conf. Proc.* -- March 25, 1987 -- Volume 154, pp. 98-115. <http://link.aip.org/link/?APCPCS/154/98/1>

Roland Lenormand, Eric Touboul, César Zarcone, Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media, *J. Fluid Mech.*, vol. 189, pp. 165-187 (1988)

nous l'avons indiqué, en thermique pour la température. L'équilibre local implique non seulement qu'il n'y a pas de discontinuité de ces variables à la traversée des interfaces entre phases, mais surtout, ce qui est moins trivial, que les moyennes calculées sur le domaine occupé dans l'EVR par chacune des phases sont identiques à tout instant. Ceci mérite d'être précisé car il existe des modèles de transfert thermique dits « à deux (ou plusieurs) températures » pour les milieux di- ou polyphasiques. Des champs macroscopiques de température distincts sont définis pour chacune des phases, et des lois d'échange de chaleur à l'intérieur de l'EVR entre les phases sont introduites parmi les équations constitutives en complément de la loi de Fourier (macroscopique) pour chacune des phases. De tels modèles de transfert hors équilibre peuvent aussi être développés pour d'autres processus que le transfert thermique, en particulier lorsqu'on ne retient pas l'hypothèse d'équilibre local entre un liquide et sa vapeur qui se traduit par la loi de Kelvin.

3.4 OBTENTION DES LOIS DE TRANSFERT MACROSCOPIQUES

Nous en arrivons à l'étape décisive de la démarche de macroscopisation. Si les conditions de validité de la prise de moyenne (existence de l'EVR, séparation des échelles, équilibre local) sont remplies, existe-il des relations entre les flux et les variables moyennés capables de faire office de lois de transfert pour le milieu continu équivalent, et quelles sont-elles ? C'est là qu'apparaissent les problèmes théoriques essentiels.

3.4.1 Les lois de transfert macroscopiques

Deux des lois de transfert fondamentales que nous avons avancées au paragraphe 2 pour les phases homogènes, la loi de la conduction thermique et la loi de la diffusion pure, ont la forme d'une relation linéaire entre une densité de flux et le gradient d'une variable d'état.

La loi de transport par écoulement d'un fluide sous la forme de Stokes a une structure différente : la densité de flux du volume fluide, qui est la vitesse d'écoulement apparaît à travers l'opérateur laplacien-vecteur sous la forme des dérivées spatiales secondes de ses composantes cartésiennes¹.

Dans un cas comme dans l'autre, on voit que les équations de comportement sont construites avec les dérivées spatiales ou les gradients de variables scalaires ou des composantes de quantités vectorielles. Les lois de transfert macroscopiques que nous recherchons feront donc intervenir le gradient des quantités moyennées, variables d'état ou composantes des flux.

¹ Rappelons-nous d'où provient cette bizarrerie (§ 2.1.1 et A.2.4) : la vitesse est ici considérée non comme un flux de matière mais comme l'instrument permettant de représenter la déformation du milieu continu, via le tenseur de déformation et d'exprimer la force de résistance visqueuse qui en découle. La vitesse a encore un troisième rôle en mécanique des fluides : elle détermine la quantité de mouvement, dont le bilan donne naissance à la loi fondamentale de la dynamique (§ A.1.3). Dans la version de Stokes, le bilan de quantité de mouvement se réduit à l'équilibre des forces.

Le théorème de la moyenne

Dès lors se pose une question majeure pour établir les lois de transfert macroscopiques : comment passer du gradient des variables locales qui figurent dans les lois fondamentales au gradient des moyennes ? Car on s'en doute, le *gradient de la moyenne n'est pas la moyenne du gradient*, ce serait trop facile ! C'est l'objet du théorème de la moyenne (*averaging theorem*) auquel Stephen Whitaker a consacré de nombreux travaux. Ce théorème s'écrit, pour une grandeur G qui n'est définie que *sur une phase* α (pour s, l, g par exemple) :

$$\begin{aligned} \langle \vec{\nabla} G \rangle &= \vec{\nabla} \langle G \rangle + \frac{1}{\Omega} \int_{A_{\alpha e}} G \vec{n}^\alpha dA \\ \text{ou} \quad \left\langle \frac{\partial G}{\partial x_i} \right\rangle &= \frac{\partial \langle G \rangle}{\partial x_i} + \frac{1}{\Omega} \int_{A_{\alpha e}} G n_i^\alpha dA \end{aligned} \quad [5.13]$$

La grandeur G peut être une variable d'état ou une composante d'une densité de flux. On trouve au premier membre la moyenne de son gradient local et au second le gradient de sa moyenne. L'intégrale qui les différencie est étendue à l'*aire interfaciale* $A_{\alpha e}$ entre la phase α et son environnement (à ne pas confondre avec la fraction de section de la relation [5.10]). n_i^α désigne la composante dans la direction x_i de la normale extérieure à la frontière de la phase α . Cette relation s'applique naturellement également aux moyennes sur la phase α , il suffit pour cela de diviser tous les termes par ε_α . On peut aussi appliquer le théorème à la restriction G_α sur la phase α d'une grandeur G définie aussi sur d'autres phases, en posant $G_\alpha = 0$ en dehors de la phase α .

Les équations de transfert étant écrites localement, la prise de moyenne spatiale dans l'EVR jointe à l'application du théorème de la moyenne fait apparaître le gradient des grandeurs moyennes et des intégrales interfaciales qui figurent au second membre de [5.13]. Ces relations constituent une forme provisoire des équations de transfert macroscopiques, où les intégrales interfaciales restent à expliciter. C'est l'objet du procédé de *fermeture*.

La fermeture

Le champ des grandeurs, variables d'état ou composantes des densités de flux, peut être décomposé en valeur moyenne dans l'EVR mobile et fluctuation locale :

$$G = \langle G \rangle(M) + \tilde{G}(M) \quad [5.14]$$

Selon la condition de séparabilité des échelles, la moyenne $\langle G \rangle(M)$ varie faiblement et linéairement sur des distances de l'ordre de la taille de l'EVR, tandis que les fluctuations $\tilde{G}(M)$ varient de façon très désordonnée et ont une moyenne nulle.

On montre que l'intégrale interfaciale au second membre de [5.13] se calcule alors au moyen de la fluctuation seule. La démonstration fait encore appel à la condition de séparation des échelles, qui apparaît à cette étape du procédé de macroscopisation comme une condition indispensable de sa validité.

$$\langle \vec{\nabla} G \rangle = \vec{\nabla} \langle G \rangle + \frac{1}{\Omega} \int_{A_{\alpha\epsilon}} \tilde{G} \vec{n}^\alpha dA$$

$$\text{ou} \quad \left\langle \frac{\partial G}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{\partial \langle G \rangle}{\partial x_i} + \frac{1}{\Omega} \int_{A_{\alpha\epsilon}} \tilde{G} n_i^\alpha dA \quad [5.15]$$

La décomposition [5.14] permet de transcrire les équations locales du transfert en mettant en évidence les dérivées spatiales des fluctuations. On choisit alors une quantité vectorielle de référence \vec{H} de composantes cartésiennes H_i , qui peut être selon le cas le gradient de la moyenne d'une variable d'état, ou une densité de flux moyenne. Par exemple :

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \langle T \rangle, \quad H_i = \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x_i} \quad \text{ou} \quad \vec{H} = \langle \vec{V} \rangle, \quad H_i = \langle v_i \rangle$$

On recherche les fluctuations de chacune des grandeurs sous la forme du produit scalaire :

$$\tilde{G} = \vec{H} \cdot \vec{X}(M) \quad \text{ou} \quad \tilde{G} = \sum_i H_i X_i(M) \quad [5.16]$$

En reportant la relation [5.16] dans les équations locales du transfert et dans l'expression des conditions aux limites aux interfaces, on obtient des équations différentielles et des conditions aux limites interfaciales dont les vecteurs de composantes $X_i(M)$ sont les seules inconnues. La solution du problème aux $X_i(M)$ dépend donc de la géométrie des interfaces dans l'EVR et des coefficients de transfert des phases en présence¹, mais non des gradients et flux macroscopiques.

Il reste à reporter les solutions ainsi obtenues pour les fluctuations dans les intégrales interfaciales, et on obtient les équations de transfert macroscopiques liant les densités de flux moyennes et les gradients des variables moyennes.

3.4.2 Macroscopisation et évaluation des coefficients de transfert

La résolution des équations locales selon le procédé de fermeture peut rester virtuelle, et on peut se contenter de montrer que les solutions $X_i(M)$ existent pour donner la forme des équations de transfert macroscopiques et exprimer formellement au moyen des intégrales interfaciales les coefficients de transfert qui y figurent. C'est déjà un apport non négligeable à la connaissance des coefficients de transfert.

¹ Dans cette présentation simplifiée, nous laissons de côté la question des conditions aux limites aux frontières du domaine, qui devraient être explicitées afin de résoudre le problème posé dans l'EVR. On montre que sous réserve de séparabilité des échelles, ces conditions aux limites jouent un rôle négligeable par rapport aux conditions interfaciales entre phases dans le volume de l'EVR.

On peut aller plus loin si on dispose d'une description morphologique fiable d'un échantillon représentatif du poreux. Une telle description peut être obtenue par imagerie tridimensionnelle pour les poreux dont la structure est simple¹. À défaut, un réseau de pores représentatif peut être construit à partir d'une distribution porométrique obtenue par l'un des procédés décrits aux chapitres 3 et 4.

Alors, les équations locales peuvent être effectivement résolues numériquement sur ce domaine représentatif et on en déduit une estimation quantitative des coefficients de transfert.

4 MILIEUX POREUX : BILANS ET LOIS DE TRANSFERT ÉLÉMENTAIRES

4.1 RÈGLES DU JEU

4.1.1 Le poreux comme milieu continu

Nous cherchons à définir des équations constitutives (lois de conservation et lois de transfert) applicables à un *milieu continu équivalent au poreux*. Elles lient des variables d'état et des densités de flux qui sont de fait, en chaque point de l'espace, des *moyennes sur l'EVR* centré en ce point (§ 3.2.3). L'emploi du signe $\langle \rangle$ est indispensable notamment au cours de l'élaboration de la loi de transfert par la méthode de prise de moyenne (§ A.4). En revanche, une fois obtenue la loi macroscopique, les champs des variables et des flux deviennent ceux qui règnent dans un milieu continu équivalent, et le signe $\langle \rangle$ sera omis. Cependant, comme différents types de moyenne peuvent être définis (§ 3.2.3), il est indispensable de préciser les conventions d'écriture concernant les variables et densités de flux qui figurent dans les bilans et loi de transfert macroscopiques.

4.1.2 Bilans, équations de conservation

Les variables et les densités de flux qui figurent dans les lois macroscopiques ont été définies (§ 3.2.3) de telle façon que les relations d'équilibre thermodynamiques entre variables puissent s'appliquer au milieu continu équivalent, tout en conservant la forme des bilans : moyenne *de phase* pour les variables et moyenne *simple* (sur la totalité de l'EVR) pour les densités de flux.

Il faut tenir compte de ce choix lorsqu'on applique aux milieux poreux la forme générale des équations de bilan (§ A.1.1) :

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_X = S_X \quad \text{rappel [5A.1]}$$

¹ Des échantillons tridimensionnels peuvent aussi être générés numériquement à partir des propriétés statistiques de la morphologie tirées de l'analyse d'une image bidimensionnelle (Chap. 1, § 1.2).

où X ($X \text{ m}^{-3}$) est la *concentration volumique* de la quantité X , \vec{J}_X ($X \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) est la *densité de flux*, et S_X ($X \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) est la *source volumique* éventuelle pour les quantités non conservatives.

Le milieu poreux est partagé entre plusieurs phases d'indices α . La quantité X peut être définie sur l'une ou plusieurs de ces phases. Sa concentration volumique, qui est une variable d'état, doit être définie sur chacune de ces phases pour préserver son rôle dans les relations thermodynamiques. Notons X_α la concentration *de phase*, pour rappeler qu'il s'agit de la moyenne $\langle X \rangle_\alpha$. On peut aussi définir la concentration volumique *globale* de la quantité X par pondération suivant les fractions volumiques de phase :

$$X = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} X_{\alpha} \quad [5.17]$$

où les X_{α} sont nuls pour les phases où X n'est pas défini.

Les densités de flux peuvent également être définies pour chacune des phases, mais nous avons convenu (§ 3.2.3) de définir le flux de X dans la phase α comme une moyenne *simple* (sur tout l'EVR) :

$$\vec{J}_X^{\alpha} = \langle \vec{J}_X \rangle = \varepsilon_{\alpha} \langle \vec{J}_X \rangle_{\alpha}$$

Dans ces conditions, la densité de flux globale est la somme (non pondérée) des densités de flux de phase :

$$\vec{J}_X = \sum_{\alpha} \vec{J}_X^{\alpha} \quad [5.18]$$

La question des sources éventuelles au second membre de [5A.1] est délicate. Les quantités conservatives comme la masse d'un constituant (en l'absence de réaction chimique) ne donnent pas lieu à une source globale dans l'EVR. Cependant la masse d'un même constituant peut être partagée entre deux phases ou plus. C'est le cas par exemple dans l'occupation partielle de l'espace poreux par un liquide chimiquement pur volatil (Chap. 1, § 3.1), dont on trouve également la vapeur dans la phase gazeuse. Au cours des transferts avec changement de phase, l'échange de matière entre phases au sein de l'EVR compte donc comme source pour chacune des phases. La somme algébrique de toutes ces sources est nulle. Il est difficile dans ce cas de localiser les sources dans une phase, puisque précisément les échanges de matière ont lieu aux interfaces entre phases. La notion de moyenne volumique de phase n'est pas opérationnelle ici. On adoptera donc pour les sources la même convention que pour les flux, en les affectant globalement au volume de l'EVR toutes phases incluses :

$$S_X = \sum_{\alpha} S_X^{\alpha} \quad [5.19]$$

Cette convention s'appliquera à toutes les quantités, qu'elles soient conservatives ou non. Lorsque la quantité X est conservative, la somme S_X est nulle, mais les sources par phase S_X^{α} peuvent être non nulles.

Avec ces conventions, les lois de conservation s'écrivent soit globalement sous la forme [5A.1], soit par phase :

$$\frac{\partial(\varepsilon_\alpha X_\alpha)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_X^\alpha = S_X^\alpha \quad [5.20]$$

4.1.3 La notion de vitesse. Vitesse de Darcy

On a vu à propos des problèmes de diffusion (§ 2.2.2 et en annexe § A.2.3) qu'il n'est pas trivial de définir la vitesse d'un fluide lorsque sa composition chimique est variable et que les molécules de ses différents constituants se déplacent à des vitesses différentes. Ce premier problème se règle en adoptant comme vitesse du fluide la *vitesse barycentrique* pondérée par la fraction *massique* des constituants. Dans ces conditions, la vitesse d'un fluide se définit à partir de la densité de flux de masse \vec{J} ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) qui apparaît comme la notion première :

$$\vec{V} = \frac{\vec{J}}{\rho}$$

Définir la vitesse du fluide comme *densité de flux du volume* ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) est tout à fait légitime à condition de préciser ce qu'est le volume : c'est le volume occupé par une masse donnée de fluide.

Dans le cas des milieux poreux dont la matrice solide est indéformable et fixe (nous nous limitons à ce cas), l'espace poreux peut être occupé par une ou plusieurs phases fluides. La vitesse de la phase fluide α , comme toutes les densités de flux macroscopiques, doit être définie comme la moyenne simple (étendue à tout le volume de l'EVR) de sa vitesse locale définie seulement sur la fraction ε_α du volume de l'EVR. La vitesse de fluide ainsi définie est appelée *vitesse de Darcy* de la phase α . Elle sera notée \vec{V}_α (par exemple \vec{V}_l ou \vec{V}_g) lorsque le poreux est occupé par plusieurs phases fluides, ou simplement \vec{V} lorsqu'il n'y a qu'un fluide saturant l'espace poreux.

La vitesse de Darcy de la phase α est dans ces conditions celle qui intervient en liaison avec la concentration volumique X_α dans la définition de la densité de *flux convectif* d'une quantité X : $X_\alpha \vec{V}_\alpha$.

Rappelons que certaines quantités peuvent être transportées par un autre mécanisme que la convection. En particulier dans l'écoulement d'un fluide de composition chimique variable, le flux de masse d'un constituant k de la phase α est la somme du flux convectif (ou advectif) et du flux de diffusion (§ 2.2.2, § 2.2.3 et § A.2.3) :

$$\vec{J}_k^\alpha = \rho_k^\alpha \vec{V}_\alpha + \vec{j}_k^\alpha \quad [5.21]$$

où l'indice α est inutile quand il n'y a qu'une phase fluide en présence.

4.1.4 Lois de transfert

À cette étape, nous nous bornons à énoncer les lois qui régissent trois processus de transfert élémentaires en milieu poreux : la *filtration* d'un fluide saturant l'espace poreux, la *diffusion*

moléculaire isotherme au sein d'un liquide ou d'un gaz saturant l'espace poreux, et la **conduction** thermique en milieu composite.

On trouve en annexe l'exposé plus ou moins complet de l'élaboration de ces trois lois de transfert élémentaires au moyen des deux démarches citées dans ce chapitre : la TPI et la macroscopisation par prise de moyenne. Dans le paragraphe qui suit, on se contente de mettre en valeur ce que ces démarches (surtout la seconde) nous apprennent sur le sens physique des coefficients de transfert qui apparaissent dans ces lois et des propriétés du poreux qui leur sont associées, telles que la tortuosité et la perméabilité intrinsèque.

C'est à partir de ces trois lois élémentaires qu'aux chapitres suivants nous formulerons les extensions nécessaires pour aborder les phénomènes de transfert en poreux plus complexes qui font l'objet de cet ouvrage : filtration diphasique, filtration des gaz, couplage associé au changement de phase, couplage du transport par filtration et par diffusion (diffusion-advection) pour ce qui concerne le chapitre 6, et au chapitre 7, le couplage entre la conduction et le transport avec changement de phase.

4.2 FILTRATION¹ D'UN FLUIDE SATURANT L'ESPACE POREUX : LOI DE DARCY

4.2.1 La loi de Darcy

La *loi de Darcy*² est la transposition aux milieux poreux dont la matrice solide est indéformable et fixe de l'équation dynamique de Stokes :

$$\vec{\nabla}P = \mu \vec{\Delta}\vec{V} + \vec{F}_{ch} \quad \text{rappel [5.1]}$$

Cette loi s'applique lorsque les effets d'inertie sont négligeables. En milieu poreux, le critère du nombre de Reynolds (§ 2.1.3) comme indicateur de l'importance de l'inertie est difficilement applicable en raison de l'étalement de la distribution porométrique et de l'ignorance où l'on est des vitesses locales. On se contentera d'indiquer que des déviations par rapport à la loi de Darcy attribuables à des effets d'inertie ne sont que très rarement observées dans les conditions habituelles de l'environnement terrestre. Le recours à une loi du type Forchheimer prenant en compte l'inertie (§ A.5) n'est nécessaire en pratique que pour des

¹ Il n'y a pas de vocable universellement reconnu en physique des poreux pour désigner l'écoulement non inertiel d'un fluide visqueux à travers un milieu poreux. Le mot *filtration*, que nous retiendrons faute de mieux, évoque dans le vocabulaire courant le *filtrage*, procédé qui utilise un tel écoulement afin d'éliminer des particules solides ou des bactéries présentes dans un liquide, ou de dépoussiérer un gaz. Cette connotation n'est pas présente en revanche dans le mot *in-filtration*. Le mot *perméation* est également assez ambigu. En biologie il désigne non pas un écoulement mais un processus de diffusion moléculaire dans les tissus. Par *perméation gazeuse* on désigne en général un procédé de séparation des composants d'un mélange gazeux par écoulement à travers une membrane spéciale.

² Proposée pour la première fois en 1856 par l'ingénieur Henri Darcy, dans son rapport sur *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*.

écoulements dans des milieux à grand diamètre typique de pores, qu'on peut aussi bien décider d'exclure de la catégorie des poreux.

La loi de Darcy, justifiée en annexe¹ (§ A.3.4 et § A.4.3), s'exprime en présence de forces de champ comme la gravité par :

$$\vec{V} = \frac{\bar{k}}{\mu} \left(-\vec{\nabla}P + \vec{F}_{ch,f} \right) \quad \text{ou} \quad \vec{V} = \frac{k}{\mu} \left(-\vec{\nabla}P + \vec{F}_{ch,f} \right) \quad [5.22]$$

Rappelons à nouveau (§ 4.1.2 et 4.1.3) que la vitesse du fluide \vec{V} qui y figure est la *vitesse de Darcy*, issue d'une moyenne sur tout l'EVR, tandis que la pression P est une moyenne de phase. Le tenseur de *perméabilité intrinsèque* \bar{k} , qui se réduit au scalaire k (m²) pour un poreux isotrope, dépend de la microstructure du poreux. Il est indépendant du fluide qui circule dans l'espace poreux, lequel n'intervient que par sa viscosité μ .

Contrairement aux lois de transfert que nous aborderons dans les paragraphes suivants, la transposition de l'équation de Stokes [5.1] au milieu poreux modifie profondément la forme mathématique de la loi. La loi de Darcy présente une forme du type Fick (abstraction faite des forces de champ et avec un coefficient éventuellement tensoriel), alors que le flux \vec{V} apparaissait dans l'équation de Stokes sous l'opérateur Laplacien-vecteur.

Interprétation dynamique

Du point de vue dynamique, la loi de Darcy exprime, en l'absence de termes inertiels, l'équilibre entre trois forces s'exerçant sur le fluide contenu dans l'EVR unitaire :

- la force de pression $-\vec{\nabla}P$
- la force de champ sur le fluide
- la force de résistance à la filtration $\mu \bar{k}^{-1} \vec{V}$ qui est la résultante des contraintes visqueuses à l'interface fluide-solide

4.2.2 La perméabilité intrinsèque

Le tenseur de *perméabilité intrinsèque* \bar{k} est indépendant du fluide qui circule. C'est une propriété du milieu poreux considéré (§ A.4.3) qui résulte de la microstructure de l'espace poreux, de la nature de l'équation dynamique et de la condition d'adhérence du fluide aux parois solides. Lorsque la microstructure est isotrope, la perméabilité intrinsèque se résume à un simple coefficient scalaire k . C'est sous cette forme que par la suite nous emploierons toujours la loi de Darcy, nous limitant aux poreux isotropes.

¹ Stephen Whitaker, Flow in porous media I : a theoretical derivation of Darcy's law, *Transport in porous media*, 1, pp 3-25 (1986)

Il est important de noter que la perméabilité intrinsèque s'exprime en m^2 . C'est dire qu'elle reflète la microstructure, y compris la taille typique des pores dont elle se compose. Différents poreux possédant des microstructures géométriquement semblables, ou des distributions porométriques ne différant que par un facteur sur l'échelle des tailles de pore, auront une perméabilité intrinsèque proportionnelle au carré de l'échelle de taille.

L'analogie entre la loi de Darcy et la loi de Poiseuille pour l'écoulement dans un capillaire nous permet de préciser ce point. Dans un tube cylindrique de diamètre d , la vitesse moyenne du fluide V_f dans la section du capillaire (notée ainsi parce qu'elle correspond à une vitesse de phase en poreux) est donnée par :

$$V_f = -\frac{d^2}{32\mu} \frac{dP}{dx} \quad [5.23]$$

Par comparaison avec la loi de Darcy dans laquelle $V = \varepsilon V_f$, on peut dire qu'un poreux de perméabilité intrinsèque k offre la même résistance hydraulique qu'un faisceau de tubes parallèles de même porosité et de diamètre d tel que :

$$k = \varepsilon \frac{d^2}{32}$$

Dans un tel faisceau, le rapport entre la porosité et la surface spécifique A (m^2/m^3) est :

$$\frac{\varepsilon}{A} = \frac{d}{4} \quad \text{d'où} \quad k = \frac{1}{2} \varepsilon \left[\frac{\varepsilon}{A} \right]^2 \quad [5.24]$$

Le diamètre $d_h = 4\varepsilon/A$ peut être défini pour tout poreux, indépendamment de toute référence à un faisceau de tubes. Il est appelé **diamètre hydraulique**. Cette notion issue de l'hydraulique des conduites non circulaires se généralise ainsi aux milieux poreux. On voit qu'elle suggère une évaluation grossière de la perméabilité intrinsèque.

La formule de *Kozeny-Carman* (1927, 1932), s'inspire du même principe. Un poreux granulaire est généré par des grains solides sphériques de diamètre D de façon à avoir la même porosité et la même surface spécifique que le faisceau de tubes représentatif. La perméabilité s'exprime en fonction de D par :

$$k = 0.4 \varepsilon \frac{D^2}{72} \left[\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} \right]^2$$

Le facteur arbitraire 0.4 représente l'effet de tortuosité qui n'est pas pris en compte dans [5.24].

Les modèles de réseaux de pores évoqués au chapitre 3 (§ 1.1.2) débouchent sur une évaluation plus élaborée de la perméabilité intrinsèque, prenant en compte la distribution des diamètres de capillaires et leur interconnexion tridimensionnelle. Ces aspects seront abordés au chapitre 9 consacré aux applications de la théorie de la percolation.

D'une façon plus générale, on peut exprimer la perméabilité intrinsèque d'un poreux sous la forme :

$$k = \varepsilon \tau d_c^2$$

où τ est un coefficient de tortuosité¹ inférieur à l'unité et d_c un diamètre caractéristique qui peut être évalué par les diverses méthodes indiquées ci dessus.

4.2.3 Domaine de validité

L'application de la loi de loi de Darcy aux gaz demande discussion. Pour l'établir par prise de moyenne, il faut admettre que les effets de la compressibilité sont négligeables à l'échelle de l'EVR, ce qui se justifie assez bien. Cela n'empêche pas de prendre en compte la compressibilité à l'échelle macroscopique, notamment en utilisant l'équation de conservation de la masse [5A.8] sous sa forme complète :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{V}) = 0 \quad \text{rappel [5A.8]}$$

avec la vitesse de Darcy et une masse volumique variable et liée à la pression par l'équation d'état. Ce point est discuté en annexe (§ A.4.3).

La principale limitation de la loi de Darcy pour les gaz ne vient pas de la compressibilité, mais du problème de la séparation entre l'échelle de l'EVR moléculaire et l'« échelle du pore », qui peut être mise en défaut dans les conditions de l'environnement terrestre, même pour des poreux relativement ordinaires. Faute de pouvoir s'appuyer sur la macroscopisation pour justifier la loi de transfert, on conserve la loi de Darcy en adjoignant à la perméabilité intrinsèque un coefficient qui dépend de la densité gazeuse. Nous y reviendrons au chapitre 6.

4.3 DIFFUSION MOLÉCULAIRE ISOTHERME EN PHASE GAZEUSE OU LIQUIDE SATURANT L'ESPACE POREUX

4.3.1 La loi de Fick en poreux

La loi de Fick sous la forme [5.5] pour la diffusion binaire isotherme en phase gazeuse sous pression constante, ou sous la forme très proche [5.7] pour la diffusion en phase liquide d'un nombre quelconque de composants en solution diluée prend, à l'issue du processus de macroscopisation (§ A.4.1), une forme qui reste du type fickien, avec cependant un coefficient de diffusion éventuellement tensoriel :

$$\vec{j}_k = -\overline{D}_{ef} \vec{\nabla} \rho_k \quad \text{ou} \quad \vec{j}_k = -D_{ef} \vec{\nabla} \rho_k \quad [5.25]$$

¹ L'effet de tortuosité, qui sera explicité à propos de la diffusion au paragraphe 4.3.2, n'apparaît pas directement dans la loi de Darcy à l'issue du processus de macroscopisation. Il est de fait intégré dans le tenseur ou coefficient de perméabilité.

où comme toujours, les densités de flux sont des moyennes sur l'EVR et les masses volumiques sont des moyennes de phase. Les coefficients ou tenseurs de diffusion sont des *coefficients effectifs* qui tiennent compte des propriétés structurales du poreux.

Nous emploierons ultérieurement cette loi en phase gazeuse isobare pour la diffusion d'une vapeur chimiquement pure dans un gaz porteur également pur. Il s'agira par exemple de vapeur d'eau dans l'air indicé a . L'air n'est pas chimiquement pur, mais il se comporte comme tel dans la mesure où sa composition est invariable.

4.3.2 Le coefficient ou tenseur de diffusion en poreux. Coefficient de tortuosité

On montre par la méthode de macroscopisation (§ A.4.1) que le coefficient ou tenseur de diffusion effectif est proportionnel au coefficient de diffusion relatif à une phase homogène, que nous noterons D_0 (soit D_{12} pour la diffusion gazeuse binaire ou D_k pour la diffusion du soluté k en phase liquide :

$$\overline{\overline{D}}_{ef} = \varepsilon \overline{\overline{\tau}} D_0 \quad \text{ou} \quad D_{ef} = \varepsilon \tau D_0 \quad [5.26]$$

Le facteur ε représente l'effet de la section de passage offerte à la diffusion par la microstructure. Le second facteur, le tenseur $\overline{\overline{\tau}}$ ou *coefficient de tortuosité* scalaire τ ($\tau < 1$) est une propriété intrinsèque de la microstructure, indépendante du coefficient D_0 , liée seulement à la nature mathématique de l'équation qui gouverne la diffusion (l'équation de Laplace) et aux conditions au parois solides.

Contrairement à la perméabilité intrinsèque, le coefficient de tortuosité (ou chaque composante du tenseur) est adimensionnel. Il découle de la morphologie de l'espace poreux, indépendamment de l'échelle de taille de la distribution porométrique. Différents poreux morphologiquement semblables auront le même coefficient de tortuosité.

Le vocable « tortuosité » est ambigu à deux titres. En premier lieu, quand la tortuosité est forte, le coefficient de tortuosité est petit. Mais surtout, le facteur de tortuosité est déterminé au moins autant par les effets de la *constriction*, c'est à dire de la variabilité de la section des canaux qui contrôlent le transport par diffusion, que par la forme des lignes de flux. Les effets de constriction dépendent de l'étalement de la distribution porométrique et du degré d'interconnexion des pores de différentes tailles. Les milieux granulaires ont par nature un espace poreux généralement bien connecté, donnant lieu à un coefficient de tortuosité de l'ordre de 0.5 indiqué dans les ouvrages de physique des sols. Les matériaux consolidés ou affectés par des effets de colmatage ont parfois des coefficients de tortuosité-constriction sensiblement plus faibles.

4.3.3 Domaine de validité

La validité de la loi de diffusion en phase gazeuse telle que nous l'avons présentée, que ce soit en phase homogène ou en milieu poreux, est limitée à la diffusion *binaire* ($k = 1$ ou 2). La diffusion dans les gaz comprenant plus de deux constituants fait intervenir des couplages entre les flux de chacun d'eux (§ A.2.4). Nous nous limiterons par la suite aux applications concernant la diffusion binaire, en nous contentant d'un aperçu du transport dans les gaz multiconstituants en poreux au chapitre 6.

Une autre limitation essentielle de la loi [5.25] pour la diffusion des gaz en milieu poreux, comme pour la filtration, est la condition de séparabilité entre l'échelle de l'EVR moléculaire et l'« échelle du pore » (§ 3.3.1). Lorsque cette condition n'est pas satisfaite, le processus de macroscopisation ne peut être appliqué. On admet que la forme fickienne de la loi est conservée, mais la nature du coefficient de diffusion et du coefficient de tortuosité s'en trouve modifiée. Ce dernier n'est plus alors une propriété intrinsèque de la microstructure, il dépend de la concentration des molécules gazeuses. Cette question sera également examinée au chapitre 6.

En phase liquide, la diffusion de chacun des composants en solution est indépendante de celle des autres, sous réserve que leurs fractions massiques soient toutes faibles par rapport à celle du solvant. La loi de Fick sous la forme [5.26] s'applique quel que soit le nombre de constituants en solution. Les applications seront développées au chapitre 6.

4.3.4 Transport simultané d'un liquide et de matières dissoutes. Dispersion hydrodynamique

Le transport des matières dissoutes dans la phase liquide en écoulement en milieu poreux est un problème important pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine de l'environnement, l'étude de la pollution des sols ou de la sécurité des stockages de matières dangereuses. Pour traiter ce problème, il faut transposer aux écoulements en milieu poreux la loi de transport par advection et diffusion :

$$\vec{J}_k = \rho_l (c_k \vec{V}_l - D_k \vec{\nabla} c_k) \quad \text{rappel [5.8]}$$

Cette transposition pose un problème délicat qui reste un obstacle sérieux à la connaissance de ces phénomènes et à la modélisation de leurs manifestations dans les conditions naturelles. La macroscopisation de l'équation [5.8] donne lieu à la notion de *dispersion hydrodynamique*. Son premier terme, qui représente le transport advectif, est le produit de deux grandeurs toutes deux fluctuantes au sein de l'EVR. Il y a donc une difficulté liée à la non linéarité de l'équation, qui n'est pas sans analogie avec celle qui apparaît dans le traitement du « couplage inertiel » abordé en annexe A.5.

Il s'agit de caractériser l'effet des fluctuations de la vitesse locale au sein de l'EVR sur le champ de la concentration massique du composant k en solution, et de ce que cela implique pour la loi de transport macroscopique. Notons qu'il ne s'agit pas à proprement parler d'un problème de couplage, car il n'y a pas d'action réciproque du champ de concentration sur le champ de vitesse. Le problème est d'ordre mécanique et non thermodynamique.

L'annexe A.6 propose une approche du problème fondée sur la macroscopisation par prise de moyenne volumique. Ce traitement aboutit à la formulation suivante de la loi de transport macroscopique par advection-diffusion en milieu poreux :

$$\frac{\vec{J}_k}{\rho_l} = c_k \vec{V}_l - (\overset{=ef}{D}_k + \overset{=disp}{D}_k) \vec{\nabla} c_k \quad [5.27]$$

où maintenant c_k est la moyenne de phase de la concentration du composant k et \vec{V}_l la vitesse de Darcy. Le tenseur de diffusion effectif $\overset{=ef}{D}_k$ est analogue à celui qui est défini par la relation [5.26], il lui est associé un tenseur de tortuosité. Un nouveau tenseur s'ajoute au tenseur de diffusion effective : $\overset{=disp}{D}_k$ est le *tenseur de dispersion hydrodynamique* qui

s'exprime également en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Ce tenseur n'est pas une propriété intrinsèque du poreux comme par exemple la perméabilité. Il est essentiellement structuré par les fluctuations de la vitesse au sein de l'EVR, lesquelles sont évidemment dépendantes de l'orientation et de l'intensité de la vitesse de Darcy. Ce tenseur dépend aussi, mais dans une moindre mesure, du coefficient de diffusion du composant k en raison de l'interaction entre dispersion et diffusion à l'échelle de l'EVR.

Il en résulte notamment que même pour un poreux isotrope, le tenseur de dispersion ne se réduit pas *a priori* à un scalaire, car l'orientation de la vitesse de Darcy constitue une direction privilégiée pour le champ des fluctuations de vitesse.

Ces particularités du tenseur de dispersion peuvent se résumer dans la formulation suivante, autre forme de la relation [5A.52] de l'annexe A.6 :

$$\overset{=disp}{D_k} = \overset{=}{A}(\vec{u}, Pe) \vec{V}_l \quad \text{avec} \quad \vec{u} = \frac{\vec{V}_l}{V_l} \quad Pe = \frac{V_l d_c}{D_k} \quad [5.28]$$

Le vecteur directeur de la vitesse de Darcy, \vec{u} , apparaît dans l'expression du tenseur du troisième ordre $\overset{=}{A}$, appelé tenseur de **dispersivité** qui s'exprime en mètres. Celui-ci est l'opérateur de la relation linéaire qui lie le tenseur de dispersion à la vitesse de Darcy. Le **nombre de Péclet** Pe , comparable dans sa forme au nombre de Reynolds (§ 2.1.3), se calcule au moyen du module de la vitesse de Darcy, d'une taille de pore typique d_c , et du coefficient de diffusion moléculaire à la place de la viscosité cinématique.

Le procédé de macroscopisation montre qu'en toute rigueur, le tenseur de diffusion effectif présente *a priori* les mêmes particularités. Le tenseur de tortuosité n'est pas une propriété intrinsèque du poreux comme dans le cas de la diffusion pure. Il dépend en général de l'orientation \vec{u} de la vitesse de Darcy et du nombre de Péclet, et on peut douter qu'il se réduise à un scalaire dans le cas d'un poreux isotrope. En revanche, contrairement au tenseur de dispersion, il n'est pas linéairement lié à la vitesse de Darcy.

Tout cela constitue une sérieuse difficulté, tant pour la prévision théorique que pour la mesure des coefficients de dispersion hydrodynamique, et dans une moindre mesure du coefficient de diffusion effectif. Les phénomènes de diffusion-advection en poreux échappent en grande partie à un traitement macroscopique rigoureux.

Une première simplification¹ du problème consiste à admettre que le tenseur de dispersion se réduit à deux coefficients scalaires proportionnels au module de la vitesse de Darcy, caractérisant la dispersion longitudinale dans la direction de la vitesse de Darcy et la dispersion transversale. Ceci ne répond pas toutefois aux interrogations sur le coefficient de diffusion effectif. On peut adopter, indépendamment de la vitesse de Darcy, la valeur qu'il prend dans le cas de la diffusion pure.

¹ J. Bear & A. Verruijt, *Modelling groundwater flow and pollution* (D. Riedel pub. Comp., 1987)

La situation la plus abordable est celle du transport d'un soluté, instationnaire et tridimensionnel le cas échéant, au sein d'un *écoulement darcien uniforme* de direction \vec{x} .

Dans ces conditions, dans les axes xyz orientés par la vitesse de Darcy, le tenseur de dispersion s'exprime au moyen des dispersivités longitudinale $A_L(Pe)$ et transversale $A_T(Pe)$, toutes deux fonction du nombre de Péclet, et du module de la vitesse V_l , par la matrice suivante :

$$\overline{\overline{D}}_k^{disp} = \begin{pmatrix} A_L V_l & 0 & 0 \\ 0 & A_T V_l & 0 \\ 0 & 0 & A_T V_l \end{pmatrix} \quad [5.29]$$

La dispersivité longitudinale et le coefficient de diffusion sont relativement accessibles à la mesure (chap. 7, § 3.5.2). Il est en revanche difficile d'accéder à la dispersivité transversale. On estime qu'elle est 10 à 20 fois plus faible que la dispersivité longitudinale.

4.4 CONDUCTION THERMIQUE EN MILIEU COMPOSITE

Le processus de macroscopisation pour la loi de Fourier [5.9] opérant dans un milieu composite comportant une ou deux phases conductrices est exposé en annexe (§ A.4.1 et A.4.2). La généralisation à un plus grand nombre de phases conductrices se conçoit sans difficulté.

La forme de Fourier est conservée à l'issue du procédé, le coefficient de conductivité pouvant être tensoriel si la structure est anisotrope :

$$\vec{q} = -\overline{\overline{\lambda}} \vec{\nabla} T \quad \text{ou} \quad \vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad [5.30]$$

Le tenseur ou coefficient de conductivité combine les conductivités respectives des phases en présence et des propriétés structurelles du milieu : fraction volumique de chacune des phases et différents tenseurs ou coefficients adimensionnels qui se présentent comme la généralisation du facteur de tortuosité.

La loi de Fourier sous cette forme s'applique *a priori* sans restriction à tout milieu solide composite dont toutes les phases sont parfaitement indéformables, sous réserve évidemment de l'existence d'un EVR structurel. Elle peut être également appliquée aux milieux poreux occupés par un ou plusieurs fluides incompressibles, en l'absence de tout phénomène de transport et de changement de phase, conditions qui sont évidemment très restrictives.

Lorsque l'une de ces hypothèses n'est pas vérifiée, il faut reprendre l'analyse en tenant compte du transfert d'énergie par convection, des effets thermiques du changement de phase, et du couplage éventuel entre le transport et la conduction. Cette problématique sera l'objet principal du chapitre 8.

ANNEXES

A.1 MÉCANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES PHASES HOMOGÈNES : L'APPROCHE MILIEU CONTINU

Pour étudier le comportement de la matière, on peut prendre en compte ou non le fait qu'elle est composée de molécules. Lorsqu'on décide d'ignorer les molécules, la matière est conçue comme un milieu continu. Cette conception prévaut aussi bien en *mécanique des milieux continus*, qu'en *thermodynamique classique*. La matière continue, fixe ou en mouvement, est porteuse en chacun de ses points d'un certain nombre de propriétés scalaires ou vectorielles. Elle est également le siège de forces internes ou contraintes mécaniques, comme les forces de pression ou les contraintes visqueuses. La réalité moléculaire, bien qu'elle ne soit pas prise en compte explicitement dans l'approche milieu continu, est pourtant sous-jacente dans la définition d'un certain nombre de grandeurs, on l'a vu par exemple en ce qui concerne la pression dans les fluides (Chap. 2, § A.1.2). Il en est ainsi de la plupart des forces internes à la matière, dont la mécanique et la thermodynamique des milieux continus donnent des définitions axiomatiques, qui ne peuvent cependant bien se comprendre que si on a derrière la tête la réalité moléculaire.

Comme nous l'avons fait au chapitre 2 pour la thermodynamique des états d'équilibre, nous passons en revue dans ces deux premières annexes quelques notions fondamentales de mécanique des fluides, afin d'éclairer les questions qui se poseront dans l'étude des transferts en milieu poreux.

A.1.1 Densité de flux, expression générale des bilans, dérivée lagrangienne

La matière continue en mouvement

Le mouvement et la déformation de la matière continue sont décrits par le champ de vitesse $\vec{V}(\vec{M}, t)$, \vec{M} étant la position (x, y, z) ou x_i , et t le temps. Soit une grandeur scalaire quelconque (masse, nombre de moles, énergie interne ...) attachée à la matière fixe ou en mouvement, dont on peut définir la *concentration volumique* X (en $X \text{ m}^{-3}$, respectivement ρ en kg m^{-3} , n en mole m^{-3} , u en J m^{-3} ...). On pourra aussi définir la concentration volumique des quantités vectorielles telles que la quantité de mouvement ($\rho\vec{V}$), mais il sera alors préférable dans l'écriture des bilans de considérer la concentration de chaque composante cartésienne séparément (ρv_i en $\text{kg m s}^{-1} \text{ m}^{-3}$).

Densité de flux

Pour la grandeur X , on peut aussi définir une *densité de flux* \vec{J}_X s'exprimant en $X \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. C'est la quantité de la grandeur X qui traverse par unité de temps l'unité d'aire orientée perpendiculairement au flux. Le flux peut provenir d'un phénomène de transfert au sein de la matière immobile, comme par exemple le flux d'énergie dans la conduction thermique dans

les solides. Il peut aussi être transporté par la matière en mouvement elle-même, et il sera alors qualifié de *flux convectif* ou *advectif*^d. Ainsi pour la masse, qui est attachée à la matière, la densité de flux² s'exprime par $\rho\vec{V}$ en $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Principe de conservation, bilans

Le principe de conservation s'exprime de la façon générale suivante :

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_X = S_X \quad \text{ou} \quad \frac{\partial X}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_X = S_X \quad [5A.1]$$

Dans le membre de gauche, la dérivée temporelle est l'*accumulation* de la quantité X dans l'unité de volume par unité de temps. L'opérateur scalaire div (divergence, ça dit bien ce que ça veut dire) représente le bilan des flux traversant vers l'extérieur les faces du volume élémentaire unitaire. C'est la quantité de la grandeur X échangée entre le volume élémentaire unitaire et l'extérieur par unité de temps, comptée positivement si elle en sort. Il peut aussi s'exprimer par la multiplication scalaire par l'opérateur vectoriel $\vec{\nabla}$ dont les coordonnées sont $\partial/\partial x_i$. Au second membre, la *source* de X, S_X , est l'éventuelle production locale de la quantité X dans l'unité de volume par unité de temps.

Certaines quantités ne sont sujettes à aucune production locale. On les appelle quantités *conservatives*. La masse est conservative (en physique classique du moins). Si toutefois la matière considérée est un mélange de différents constituants, la masse de chacun n'est conservative qu'en l'absence de réaction chimique. Dans les processus réactifs (dont nous ne traiterons pas), il y a production de certains constituants au détriment des autres, seule la masse totale se conserve, selon le principe bien connu depuis la naissance de la chimie.

En thermodynamique, l'énergie *totale* (énergie interne, énergie cinétique, et en présence d'un champ extérieur gravitaire notamment, énergie potentielle) est conservative : c'est le premier principe de la thermodynamique généralisé au cas de la matière en mouvement. L'entropie en revanche n'est pas conservative puisque tous les processus irréversibles s'accompagnent de production d'entropie. L'expression de la source locale d'entropie est le problème central de la thermodynamique des processus irréversibles.

Dérivée matérielle ou lagrangienne

Soit une grandeur de concentration X convectée par la matière en mouvement. Sa dérivée *lagrangienne* exprime la variation temporelle de X quand on suit un élément matériel ponctuel sur sa trajectoire. Cette notion est essentielle pour la mécanique, puisque le principe

¹ Le mot *advection* sera préféré au mot générique *convection* pour désigner le transport non diffusif de l'un des composants d'un fluide en mouvement. Le terme *convection* est en effet employé dans le langage courant pour désigner particulièrement le transfert de *chaleur* associé au mouvement d'un fluide.

² L'expression de la densité de flux de masse est identique à celle de la concentration de quantité de mouvement, mais leurs rôles respectifs ne seront pas les mêmes dans les bilans de masse et de quantité de mouvement.

de Newton s'applique à un élément de volume de la matière continue en mouvement : l'accélération de l'élément de volume, assimilé à son centre, est la dérivée lagrangienne de la vitesse. De même en thermodynamique, les principes fondamentaux dans leur formulation première (Chap. 2, § A.2.1) s'appliquent à des systèmes *fermés*. Pour les généraliser à la matière en mouvement, il faut isoler la matière contenue dans un élément de volume, la considérer comme un point, et la suivre dans son mouvement.

La dérivée lagrangienne est liée à la dérivée temporelle « sur place » et au champ de vitesse :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial X}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} X \quad [5A.2]$$

Point de vue lagrangien et point de vue eulérien

Au lieu de procéder à des dérivations lagrangiennes pour appliquer les principes de la dynamique et de la thermodynamique, on peut considérer un élément de volume fixe, le traiter comme un système ouvert dont les frontières sont traversées par la matière et par les flux qu'elle porte, et faire le bilan convectif des quantités X , la densité de flux étant $X\vec{V}$. En thermodynamique, ce sera adopter le point de vue des systèmes ouverts (Chap. 2, § A.4) qui est obligatoire quand on traite de mélanges de composition variable. En mécanique, cela consistera à faire localement le bilan de la quantité de mouvement au lieu d'utiliser la dérivée lagrangienne de la vitesse.

Certaines quantités, comme la masse ou la quantité de mouvement, ne sont transportées que par convection. Alors, $\vec{J}_X = X\vec{V}$. D'autres comme l'énergie interne sont sujettes à d'autres mécanismes de transfert (conduction thermique par exemple). $X\vec{V}$ ne représente alors qu'une partie du flux, le flux convectif.

On définit le *bilan convectif local* de la quantité X par la somme de l'accumulation et du bilan du flux sortant de l'élément de volume unitaire :

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \text{div}(X\vec{V}) \quad [5A.3]$$

Le bilan convectif est lié à la dérivée lagrangienne de X :

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} + \text{div}(X\vec{V}) &= \frac{\partial X}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} X + X \text{div} \vec{V} \\ \frac{\partial X}{\partial t} + \text{div}(X\vec{V}) &= \frac{dX}{dt} + X \text{div} \vec{V} \end{aligned} \quad [5A.4]$$

Notons que $\text{div}\vec{V}$ représente le taux d'expansion volumique¹ de la matière en mouvement :

$$\text{div}\vec{V} = \frac{1}{\Omega} \frac{d\Omega}{dt} \quad [5A.5]$$

Selon [5A.4], le bilan convectif local (ou eulérien, c'est à dire sur place et à volume fixe) de la quantité X est, en toute logique, la dérivée lagrangienne de sa concentration, représentant les variations dues au *déplacement* de la matière (précisément du centre de l'élément de volume), augmentée d'un terme dû à l'*expansion volumique* de la matière.

Concentrations volumiques et massiques

Les lois de conservation peuvent aussi être écrites au moyen de la concentration massique que nous noterons ξ , liée à X par $X = \rho\xi$. Ce choix est plus adapté au traitement de problèmes de mécanique et de thermodynamique où les quantités comme l'énergie cinétique ou l'énergie interne sont attachées à la masse de matière et où les bilans concernent un système constitué d'une masse donnée de matière. Vérifions la cohérence de ces deux approches. La relation [5A.4] peut s'écrire, en introduisant au second membre la concentration massique ξ :

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \text{div}(X\vec{V}) = \frac{d(\rho\xi)}{dt} + \rho\xi\text{div}\vec{V} = \rho \frac{d\xi}{dt} + \xi \frac{d\rho}{dt} + \rho\xi\text{div}\vec{V}$$

Or l'équation de conservation de la masse [5A.8] ci-après montre que les deux derniers termes font 0 :

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \text{div}(X\vec{V}) = \rho \frac{d\xi}{dt} \quad [5A.6]$$

Appliquée au volume ($X = 1$, $\xi = \Omega$, $\rho = 1/\Omega$), cette relation restitue [5A.5].

Le bilan convectif peut ainsi se traiter de deux façons équivalentes :

- Bilan local d'un volume élémentaire unitaire fixe en utilisant la concentration volumique
- Dérivée lagrangienne de la concentration massique

Le premier point de vue qui fait apparaître le champ de vitesse s'impose pour la formulation des lois de transport, tandis que le second qui se réfère à l'évolution d'un système de masse unitaire sans référence explicite au champ de vitesse est celui qui prévaut dans l'expression des principes fondamentaux de la thermodynamique². La relation [5A.6] est donc essentielle pour expliciter ces principes dans le cadre des phénomènes de transport.

¹ Rappelons que le volume est désormais noté Ω pour éviter la confusion avec la vitesse.

² Les développements qui suivent s'inspirent de trois sources principales :

A.1.2 Bilan thermique

Le bilan thermique pose des problèmes plus délicats, car la chaleur n'est pas une énergie dont on peut définir la concentration dans la matière. Seuls peuvent être définis les *échanges d'énergie* sous forme de chaleur, donc la *densité de flux de chaleur* notée \vec{q} ($\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ou W m^{-2}). Le bilan thermique ne peut être traité indépendamment que dans le cas de la conduction pure dans les solides rigoureusement indéformables en l'absence de tout autre processus de transfert. La quantité dont la concentration est définie est l'énergie interne, et non « la chaleur ». En l'absence de réaction chimique, l'énergie interne d'un élément *de solide* ne varie que par échange sous forme de chaleur avec son voisinage. On peut donc écrire le bilan [5A.1] avec dans le premier terme la concentration d'énergie interne¹ u (J m^{-3}) et dans le second le flux de chaleur \vec{q} . Pour les solides rigoureusement indéformables (c'est un cas idéal), l'énergie interne ne dépend que de la température, et on peut définir la chaleur massique c (Chap. 2, § A.5.1) et la chaleur volumique $C = \rho c$:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \text{div } \vec{q} = C \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div } \vec{q} = 0 \quad [5A.7]$$

Pour un fluide sujet à des phénomènes de transport, le bilan doit être réexaminé soigneusement. Le bilan comportera un terme source, car tous les processus de transferts s'accompagnent d'une *dissipation*, qui revient à une production de chaleur et d'entropie. De plus, les variations d'énergie interne doivent tenir compte d'éventuels changements de composition de la matière en raison du transport différentiel des espèces chimiques, voire des réactions chimiques. C'est donc le bilan d'énergie dans son ensemble qu'il faut reprendre et c'est seulement ainsi qu'on pourra accéder à l'expression du flux de chaleur.

A.1.3 Bilan de masse et de quantité de mouvement

Voici l'expression du bilan local de la masse, quantité conservative et transportée uniquement par convection :

Ilya PRIGOGINE et Dilip KONDEPUDI, *Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives* (Masson ed., 1999). Chap. 15 et 16.

J. CHANU, *Introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversibles* (in G. BRUHAT, A. KASTLER, *Thermodynamique*, Masson ed., 1968)

P-Y LAGREE, cours ENSTA, <http://www.lmm.jussieu.fr/~lagree/COURS/ENSTA/>, cours N°1 et 7.

Le premier de ces ouvrages se réfère plutôt à une approche « bilan local », les deux autres à une approche lagrangienne.

¹ A partir du chapitre 5, et en particulier dans les paragraphes qui traitent des transferts selon l'approche de la thermodynamique des processus irréversibles, u (J m^{-3}) désigne la concentration volumique d'énergie interne (et non l'énergie interne massique ou molaire comme au chapitre 2).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{V}) = \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{V} = 0 \quad \text{ou encore} \quad \operatorname{div} \vec{V} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad [5A.8]$$

qui se réduit à $\operatorname{div} \vec{V} = 0$ pour les fluides incompressibles.

Pour la quantité de mouvement, on fera le bilan local des composantes cartésiennes ρv_i . Le flux de cette grandeur est également de nature purement convective. La densité de flux est $(\rho v_i) \vec{V}$ dont les composantes sont $(\rho v_i) v_j$. La densité de flux de quantité de mouvement est un tenseur du second ordre. Le bilan s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = \Sigma F_i$$

La quantité de mouvement n'est pas conservative : la source de quantité de mouvement est la somme des forces appliquées à l'élément de volume unitaire.

On reconnaîtra mieux le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'élément de volume unitaire considéré comme un point matériel en utilisant [5A.4] et en tenant compte du bilan de la masse [5A.8], ou plus directement en appliquant au bilan de ρv_i la relation [5A.6] :

$$\rho \left[\frac{\partial v_i}{\partial t} + \sum_j v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right] = \Sigma F_i \quad \text{ou} \quad \rho \frac{d\vec{V}}{dt} = \Sigma \vec{F} \quad [5A.9]$$

On trouve au premier membre l'*accélération* du centre de la particule fluide, qui est la dérivée lagrangienne de la vitesse.

En dehors des forces \vec{F}_{ch} dues à un champ extérieur comme la gravité, les forces qui sont appliquées à l'élément de volume s'exercent sur ses facettes. Il s'agit d'une part des forces normales dues à la pression thermodynamique P , d'autre part des contraintes de viscosité décrites par le tenseur $\vec{\tau}$. La pression et les contraintes visqueuses étant variables dans l'espace, le bilan de ces forces sur les six faces de l'élément de volume unitaire fournit leur résultante. L'équation dynamique qui en découle est la suivante :

$$\rho \frac{d\vec{V}}{dt} = -\vec{\nabla} P + \operatorname{div} \vec{\tau} + \vec{F}_{ch} \quad [5A.10]$$

A.1.4 Vers l'expression du bilan d'énergie

Dans l'équation de la quantité de mouvement [5A.9] ou [5A.10], le volume élémentaire se comporte comme un point matériel situé en son centre. Chacune des forces s'appliquent en ce point, et seule leur résultante apparaît.

Pour un point matériel, on passe facilement du point de vue de la quantité de mouvement à celui de l'énergie. Le *théorème de l'énergie cinétique* s'obtient immédiatement en multipliant les deux membres de la relation de la dynamique par la vitesse du point : la dérivée temporelle

de l'énergie cinétique du point est égale à la puissance développée par les forces qui lui sont appliquées.

Les choses se compliquent pour l'élément de volume d'un milieu continu, pour deux raisons.

En premier lieu, notre élément de volume n'est pas un point matériel comme les autres, car il a un volume qui est susceptible de varier. Les forces de surface (pression et contrainte visqueuse) s'appliquent au centre des faces du volume élémentaire, lesquelles n'ont pas la même vitesse. Le calcul de la puissance qu'elles développent donnera donc lieu à deux termes. Le premier provient du différentiel des contraintes, c'est la puissance développée par les résultantes qui figurent dans [5A.9] ou [5A.10]. L'autre provient du différentiel de la vitesse entre les faces.

En ce qui concerne la pression, cette seconde part de la puissance s'exprime par $-P\text{div}\vec{V}$, ou selon [5A.5] et [5A.8] :

$$-P\text{div}\vec{V} = -P\frac{1}{\Omega}\frac{d\Omega}{dt} = P\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} \quad [5A.11]$$

On reconnaît, par unité de volume et de temps, le *travail d'expansion* $-Pd\Omega$ qui figure dans le premier principe de la thermodynamique (Chap. 2, § A.2.2), et qui participe à la variation d'énergie interne. Ce qui confirme qu'il faut faire de la thermodynamique en même temps que de la dynamique. Dès lors, il faudra de plus intégrer dans le bilan d'énergie de l'élément de volume le flux de chaleur échangé avec l'extérieur.

En ce qui concerne les forces visqueuses, le différentiel des vitesses donne lieu à la *puissance de déformation* qui s'exprime au moyen du produit scalaire du tenseur des contraintes (hors pression) $\overline{\tau}$ et du tenseur des vitesses de déformation \overline{D} , lié au tenseur gradient de la vitesse.

Ce n'est pas tout. En effet, le théorème de l'énergie cinétique se généralise à tout système mécanique composé de plusieurs points, ce qui sera le cas lorsque nous adopterons l'approche moléculaire. Il s'énonce alors :

La dérivée temporelle de l'énergie cinétique du système est égale à la puissance développée par les forces appliquées aux éléments du système, y compris les forces exercées par les éléments du système entre eux.

Cette dernière précision est d'importance, car si la force exercée par un point matériel (une molécule) sur un autre est réciproque et ne donne pas lieu à une résultante pour le système entier, les deux points sont animés de vitesses *a priori* différentes, et la puissance développée par ces deux forces opposées n'est pas nulle.

On voit donc que le principe de la dynamique ne se suffit pas à lui-même et qu'on ne peut échapper non seulement à la thermodynamique, mais aussi au point de vue moléculaire. Il faut donc faire un détour par l'approche moléculaire avant d'aller plus loin dans l'écriture du bilan énergétique.

A.2 BILANS THERMODYNAMIQUES. APERÇU DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES

A.2.1 Bilan d'énergie mécanique et premier principe de la thermodynamique

Nous avons vu en thermodynamique des états d'équilibre (ou *thermostatique*) qu'un élément de volume *au repos* contient une énergie cinétique d'agitation moléculaire qui est une partie de l'énergie interne, alors que du point de vue du milieu continu, sa vitesse est nulle. Lorsque la matière est en mouvement, cette énergie d'agitation reste présente, en plus de l'énergie cinétique du milieu continu qui résulte de sa vitesse \vec{V} .

D'autre part, les forces intermoléculaires possèdent un potentiel qui constitue l'autre partie de l'énergie interne. La puissance développée par ces forces, qui doit être prise en compte dans le théorème de l'énergie cinétique appliqué à un système constitué d'un grand nombre de molécules, entraîne une variation temporelle de l'énergie interne. Il faut donc procéder à un bilan d'énergie global, incluant l'énergie cinétique du milieu continu et les deux composantes de l'énergie interne.

Si on adopte le point de vue du milieu continu, le principe de la dynamique sous l'une des deux formes [5A.9] ou [5A.10] représentant un bilan de quantité de mouvement peut être appliqué à l'élément de volume unitaire. En revanche, le théorème de l'énergie cinétique ne peut être appliqué comme si cet élément de volume était un point matériel, et il faut procéder au bilan de l'énergie totale incluant énergie interne et énergie cinétique du milieu continu.

La formulation du théorème de l'énergie cinétique issue du principe de la dynamique (§ A.1.3) est essentiellement *lagrangienne*. Elle traite de l'énergie cinétique du système dont la masse est donnée, et de sa dérivée prise en suivant le système dans son déplacement et son expansion éventuelle. Du point de vue moléculaire, on peut définir comme système l'ensemble des molécules contenues à un instant donné dans le volume élémentaire. Mais en raison de l'agitation moléculaire désordonnée, dès l'instant qui suit, le volume occupé par ce système s'interpénètre avec celui qui est occupé par les molécules avoisinantes antérieurement étrangères au système.

On préférera donc adopter le point de vue *eulérien* du *bilan local* appliqué à un volume élémentaire unitaire et fixe. Pour les quantités transportées par convection, le passage d'un point de vue à l'autre se fait au moyen des relations [5A.6] et [5A.5].

Il faut par ailleurs prendre en compte les échanges de molécules et des quantités qu'elles convectent à travers la frontière du volume élémentaire. Ces échanges résultent d'une part du mouvement d'ensemble défini par le champ de la vitesse au sens du milieu continu, \vec{V} , d'autre part de l'agitation désordonnée.

Dans ce qui précède, certains effets de l'agitation moléculaire à la frontière du volume élémentaire ont déjà été pris en compte. Les forces de pression sont en partie la représentation en mécanique des milieux continus des flux de quantité de mouvement d'agitation moléculaire (Chap. 2, § A.1.2). Il en est de même des forces de viscosité. En simplifiant, on peut dire qu'à la différence des forces de pression, les forces de viscosité résultent des échanges à travers une interface des composantes *tangentielles* de la quantité de mouvement d'agitation moléculaire. Dans les écoulements cisailés (de vitesse non uniforme), les molécules qui traversent une interface dans un sens ont en moyenne une vitesse différente de

celles qui la traversent en sens inverse, d'où un échange de quantité de mouvement à l'interface qui se traduit par une contrainte. Les forces de viscosité donnent lieu au tenseur des contraintes (hors pression) $\overline{\tau}$ (Pa) et pour un volume élémentaire, à la résultante $\overline{\text{div}} \overline{\tau}$.

Enfin, le point de vue thermodynamique nous oblige à traiter du transfert d'énergie sous forme de *conduction de chaleur*, concept qui échappe à la mécanique ordinaire. Comme on l'a déjà noté, la chaleur n'est pas une grandeur convectée par la matière. Il s'agit d'un flux d'énergie lié à l'agitation moléculaire et au gradient de température. Toutes choses égales par ailleurs, l'énergie d'agitation moléculaire croît avec la température. En présence d'un gradient de température, l'énergie d'agitation moléculaire se propage d'un point à l'autre de l'espace par le biais des chocs intermoléculaires. La densité de flux de chaleur \overline{q} ($\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ou W m^{-2}) doit donc entrer dans le bilan d'énergie.

Bilan d'énergie

Nous avons maintenant tous les éléments pour faire le bilan d'énergie du volume élémentaire unitaire, tout au moins lorsque la composition chimique du fluide est invariable. Le cas contraire sera abordé par la suite avec les phénomènes de diffusion.

- La résultante des forces de pression et de viscosité et le cas échéant des forces de champ, appliquée au centre du volume élémentaire unitaire développe une puissance (W m^{-3}) :

$$\overline{V} \cdot (-\overline{\nabla} P + \overline{\text{div}} \overline{\tau} + \overline{F}_{ch})$$

qui entre en tant que source dans le bilan de l'énergie cinétique au sens de la mécanique du milieu continu.

- Les forces de pression et de viscosité s'appliquant sur les faces du volume élémentaire développent par ailleurs une puissance liée à l'expansion et à la déformation, la dernière étant caractérisée par un tenseur \overline{D} (s^{-1}) lié au gradient du champ de vitesse :

$$-P \text{div} \overline{V} + \overline{\tau} \cdot \overline{D}$$

où $\overline{\tau} \cdot \overline{D}$ est le produit scalaire des deux tenseurs. Cette puissance ne contribue pas au bilan d'énergie cinétique, mais entre dans le bilan d'énergie interne. Le premier terme est une source d'énergie interne fournie *réversiblement* à l'élément de volume. Le second provient d'un processus *irréversible* dans lequel la puissance mécanique est dissipée sous forme de source de chaleur.

- Enfin, le bilan du flux de chaleur conductif entrant dans le volume élémentaire en traversant ses faces, $-\text{div} \overline{q}$, participe au bilan d'énergie interne.

N'avons-nous pas oublié la puissance développée à l'intérieur du système par les forces intermoléculaires ? Non, cette puissance s'exprime par une variation d'énergie potentielle intermoléculaire qui est partie intégrante de la variation de l'énergie interne.

Bilan d'énergie interne et premier principe

Du point de vue de la thermodynamique, la formulation du premier principe ne fait appel qu'aux deux derniers éléments qui sont les sources d'énergie interne. Dans la perspective de la thermodynamique des processus irréversibles, le but ultime est d'obtenir le bilan de l'entropie pour mettre en évidence les sources d'entropie. Pour cela, il suffit d'envisager un processus de transfert *stationnaire*, où toutes les variables sont indépendantes du temps, ne variant que dans l'espace. Cette restriction n'est pas indispensable, mais elle permettra d'alléger les écritures en omettant les dérivées temporelles sur place sans perdre d'information. Les bilans locaux dont la formulation générale est [5A.1] se réduisent alors à la divergence du flux et à la source.

En régime stationnaire, le bilan local d'énergie interne s'écrit donc :

$$\operatorname{div}(u\vec{V}) = -P\operatorname{div}\vec{V} - \operatorname{div}\vec{q} + \overline{\overline{\tau.D}} \quad [5A.12]$$

Cette relation exprime le premier principe de la thermodynamique, comme on le voit plus clairement en éliminant la vitesse au moyen des relations [5A.6] et [5A.11]. Par unité de masse¹ :

$$\rho \frac{dU}{dt} = -P\rho \frac{d\Omega}{dt} + (-\operatorname{div}\vec{q} + \overline{\overline{\tau.D}}) \quad \text{ou} \quad dU = -Pd\Omega + \delta Q$$

où δQ est la chaleur fournie à l'unité de masse du fluide par conduction d'une part et dissipation d'autre part.

A.2.2 Bilan d'entropie, second principe de la thermodynamique

▪ Selon le second principe, l'entropie est une fonction d'état. À ce titre on peut définir sa concentration volumique s et sa densité de flux convective $s\vec{V}$. Ce même second principe nous dit que lorsque une quantité de chaleur δQ entre dans un système, son entropie s'accroît de $dS = \delta Q/T$. On peut donc dire qu'un flux de chaleur \vec{q} s'accompagne d'un flux d'entropie \vec{q}/T . Ainsi, le flux d'entropie comporte un terme convectif et un terme associé au flux de chaleur :

$$\vec{J}_s = s\vec{V} + \frac{\vec{q}}{T} \quad [5A.13]$$

▪ Le second principe de la thermodynamique (Chap. 2, § A.2.2) s'écrit, pour l'unité de masse :

¹ Pour éviter d'introduire de nouvelles notations, la *concentration massique* ξ (X/kg) des variables thermodynamiques extensives est notée par les lettres majuscules U, Ω , et par la suite S, N , etc.

$$dU = -Pd\Omega + TdS$$

rappel [2A.4]

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{P}{T} \frac{d\Omega}{dt}$$

Pour le transposer en termes de bilan local appliquons à chacun des termes la relation [5A.6] ou [5A.11] dans sa version stationnaire :

$$\operatorname{div}(s\vec{V}) = \frac{1}{T} \operatorname{div}(u\vec{V}) + \frac{1}{T} P \operatorname{div}\vec{V} \quad [5A.14]$$

En tenant compte du bilan d'énergie interne [5A.12] :

$$\operatorname{div}(s\vec{V}) = -\frac{1}{T} \operatorname{div}\vec{q} + \frac{\overline{\tau \cdot D}}{T} \quad [5A.15]$$

▪ Cette relation n'exprime que la partie convective du bilan d'entropie. Selon [5A.13], le bilan complet d'entropie s'écrit en régime stationnaire :

$$\operatorname{div}\vec{J}_s = \operatorname{div}\left[s\vec{V} + \frac{\vec{q}}{T}\right] = \operatorname{div}(s\vec{V}) + \frac{1}{T} \operatorname{div}\vec{q} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T} = \frac{\overline{\tau \cdot D}}{T} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T}$$

C'est la source d'entropie en régime stationnaire :

$$S_s = \frac{\overline{\tau \cdot D}}{T} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T} \quad [5A.16]$$

qui met en évidence deux processus irréversibles producteurs d'entropie : d'une part la dissipation sous forme de source de chaleur de la puissance des forces visqueuses, d'autre part le transfert de chaleur conductif sous gradient de température.

A.2.3 Diffusion moléculaire

Considérons maintenant le cas où la composition chimique de la matière n'est pas fixée. L'indice k désigne les différents constituants. On suppose cependant qu'ils ne réagissent pas entre eux. Notons n_k et $\rho_k = n_k M_k$ leurs concentrations volumiques (mole m^{-3} et kg m^{-3}), susceptibles de varier indépendamment les unes des autres dans l'espace et le temps.

L'ensemble des molécules du constituant k contenues à un instant donné dans l'élément de volume possède une vitesse moyenne \vec{V}_k . La vitesse d'ensemble de l'élément de volume sera de son côté définie dans la perspective de la dynamique des milieux continus par la vitesse *barycentrique*, ou vitesse du centre d'inertie :

$$\rho\vec{V} = \sum_k \rho_k \vec{V}_k \quad [5A.17]$$

La densité de flux-masse ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) du constituant k peut être écrite :

$$\vec{J}_k = \rho_k \vec{V}_k = \rho_k \vec{V} + \rho_k (\vec{V}_k - \vec{V}) = \rho_k \vec{V} + \vec{j}_k \quad [5A.18]$$

où on distingue un terme de transport convectif (ou advectif) entraîné par la vitesse d'ensemble, et un flux diffusif \vec{j}_k . La somme des densités de flux diffusives est nulle. Les densités de flux molaires (mole m⁻² s⁻¹) sont :

$$\vec{g}_k = \frac{\vec{j}_k}{M_k} \qquad \vec{G}_k = \frac{\vec{J}_k}{M_k}.$$

Remarquons que l'énergie cinétique contenue dans l'unité de volume, qui est la somme des énergies cinétiques des constituants, diffère de l'énergie cinétique associée au mouvement d'ensemble :

$$\sum_k \frac{1}{2} \rho_k V_k^2 = \frac{1}{2} \rho V^2 + \sum_k \frac{1}{2} \frac{j_k^2}{\rho_k}$$

Le second terme à droite est une énergie cinétique de diffusion additionnelle¹.

Bilans thermodynamiques

Dans l'optique du milieu continu, la coexistence au même point de l'espace de plusieurs vitesses pose des problèmes nouveaux, à commencer par la définition même de la dérivée lagrangienne et des bilans (relations [5A.2], [5A.4], [5A.6], ...). Il faudrait en principe réexaminer tous les bilans précédemment utilisés : quantité de mouvement, énergie cinétique, énergie interne, entropie ... Ne nous y risquons pas, contentons nous d'un raccourci qui consiste à admettre que les effets de la diffusion caractérisée par les vecteurs \vec{j}_k s'ajoutent simplement à ceux du mouvement d'ensemble de l'élément de volume déjà mis en évidence².

- Nous admettons en particulier que le bilan d'énergie interne [5A.12] reste inchangé.
- En revanche, l'expression [2A.4] (Chap. 2) du second principe comporte un terme nouveau, le « travail chimique » associé à l'entrée dans le système, maintenant considéré comme ouvert, de chacun des constituants (Chap. 2, § A.4.1). Par unité de masse :

$$dU = -Pd\Omega + TdS + \sum_k \mu_k dN_k \qquad \text{rappel [2A.13]}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{1}{T} P \frac{d\Omega}{dt} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \frac{dN_k}{dt}$$

¹ Faisons semblant de ne pas l'avoir vu, on ne sait pas où cela nous entraînerait ...

² Ces diverses négligences théoriques sont-elles moins convaincantes que les justifications qu'on trouve (ou pas) dans les sources citées ? Au lecteur d'en juger.

▪ En vue de transposer cette relation en termes de bilan local, et notamment d'exprimer son dernier terme, appliquons la relation [5A.6] (version stationnaire) aux concentrations massique N_k et volumique n_k de moles de l'espèce k :

$$\rho \frac{dN_k}{dt} = \text{div} (n_k \vec{V}) = \frac{1}{M_k} \text{div} (\rho_k \vec{V}) = \frac{1}{M_k} [\text{div} (\rho_k \vec{V}_k) - \text{div} \vec{j}_k]$$

Selon la conservation de l'espèce k , en régime stationnaire, $\text{div} (\rho_k \vec{V}_k) = 0$. Alors :

$$\rho \frac{dN_k}{dt} = -\text{div} \frac{\vec{j}_k}{M_k} = -\text{div} \vec{g}_k$$

[5A.19]

▪ La partie convective du bilan d'entropie devient alors, au lieu des équations [5A.14] et [5A.15] :

$$\text{div} (s \vec{V}) = \frac{1}{T} \text{div} (u \vec{V}) + \frac{1}{T} P \text{div} \vec{V} + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \text{div} \vec{g}_k$$

[5A.20]

$$\text{div} (s \vec{V}) = -\frac{1}{T} \text{div} \vec{q} + \frac{\tau \cdot \vec{D}}{T} + \sum_k \frac{\mu_k}{T} \text{div} \vec{g}_k$$

[5A.21]

▪ Par ailleurs, le flux d'énergie associé au flux de diffusion de chacun des composants est :

$$-\mu_k \vec{g}_k$$

Ces flux qui ne sont pas de nature convective (ils ne sont pas associés au mouvement d'ensemble), sont à prendre en compte au même titre que le flux de chaleur dans le flux d'entropie. L'expression [5A.13] du flux d'entropie devient ainsi :

$$\vec{J}_s = s \vec{V} + \frac{\vec{q}}{T} - \sum_k \frac{\mu_k}{T} \vec{g}_k$$

[5A.22]

▪ Le bilan complet d'entropie s'écrit alors en régime stationnaire :

$$\text{div} \vec{J}_s = \text{div} (s \vec{V}) + \frac{1}{T} \text{div} \vec{q} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T} - \sum_k \left[\frac{\mu_k}{T} \text{div} \vec{g}_k + \vec{g}_k \cdot \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} \right]$$

et en explicitant le terme convectif [5A.21], on obtient la source d'entropie en régime stationnaire :

$$S_s = \text{div} \vec{J}_s = \frac{\tau \cdot \vec{D}}{T} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T} - \sum_k \vec{g}_k \cdot \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T}$$

[5A.23]

Aux deux causes de production d'entropie précédemment mises en évidence, dissipation visqueuse et conduction sous gradient de température, s'ajoute le transport diffusif de matière sous gradient de potentiel chimique et de température.

A.2.4 Lois de comportement selon la thermodynamique des processus irréversibles

La source d'entropie donne lieu aux lois de comportement phénoménologiques conformément au principe de la thermodynamique des processus irréversibles linéaire : chaque flux figurant dans la source d'entropie est lié linéairement à la force thermodynamique associée figurant dans le même terme, et le cas échéant aux autres forces thermodynamiques de même ordre tensoriel.

Conduction et comportement newtonien

Si nous considérons l'écoulement d'un fluide de composition chimique invariable sous gradient de température, la source entropique [5A.16] comporte deux termes.

- Le transfert de chaleur conductif sous gradient de température non nul est irréversible. La source d'entropie est le produit du *flux* de chaleur et d'une *force thermodynamique* qui est le gradient de $1/T$. La loi de comportement s'en déduit :

$$\bar{q} = L_{qq} \bar{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = - \left(\frac{L_{qq}}{T^2} \right) \bar{\nabla} T \quad \text{ou} \quad \bar{q} = -\lambda \bar{\nabla} T \quad [5A.24]$$

Le facteur $1/T^2$ dans la première forme ne semblant pas prêter à interprétation physique, la TPI conduit à la seconde forme qui est la classique loi de Fourier, λ étant la conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$).

- L'autre terme de la source d'entropie représente la dissipation visqueuse. Le flux \bar{D} et la force $\bar{\tau}$ sont tensoriels. La loi de comportement qui en découle est :

$$\bar{D} = \frac{L_{DD}}{T} \bar{\tau} \quad \text{ou} \quad \bar{\tau} = 2\mu \bar{D} \quad [5A.25]$$

Cette relation est celle du comportement newtonien qu'on peut ainsi considérer comme découlant de la thermodynamique des processus irréversibles. Dans la seconde forme, μ (Pa s) est la *viscosité*¹.

¹ En toute généralité, l'opérateur d'une relation linéaire entre deux tenseurs du second ordre est un tenseur du quatrième ordre. Comme il s'agit du comportement de phases homogènes et isotropes, ce tenseur se réduit à deux coefficients, dont le coefficient de viscosité μ qui représente la résistance au cisaillement, et un second coefficient de résistance à la dilatation. Ce dernier n'existe évidemment pas pour les fluides incompressibles. Nous le négligeons également pour les gaz.

De même, la conductivité thermique pourrait être considérée comme un tenseur du second ordre. Ce tenseur est isotrope, donc caractérisé par le seul coefficient λ . La conductivité peut cependant être tensorielle dans les solides cristallins. D'autres coefficients phénoménologiques tensoriels pourront se rencontrer pour caractériser les processus de transfert en milieu poreux structurellement anisotrope.

Les deux dissipations sont des produits de tenseurs d'ordres différents. Il n'y a donc pas de couplage entre les deux processus.

Transfert diffusif

La source d'entropie [5A.23] comporte le flux de chaleur et le flux diffusif de chacun des constituants. Ces flux et les forces thermodynamiques associées sont tous de nature vectorielle. Ceci implique en premier lieu que chacun des flux diffusifs est linéairement lié aux forces thermodynamiques associées à tous les flux diffusifs. En second lieu, un couplage entre le transport diffusif de matière et le transfert de chaleur est envisageable. Le transport diffusif engendré par un gradient de température constitue l'*effet Soret*, tandis que l'effet réciproque, le transfert de chaleur dû à un gradient de potentiel chimique, est l'*effet Dufour*.

Les forces thermodynamiques associées aux flux diffusifs sont :

$$\vec{\nabla}(\mu_k/T)$$

En pratique, on cherche à formuler les lois de diffusion au moyen des gradients des variables d'état usuelles. L'expression des potentiels chimiques en fonction de ces variables n'est pas fondée incontestablement en théorie, sauf pour les gaz parfaits et les solutions idéales. Par ailleurs, la réalité de l'effet Soret est contestée. Enfin, on vient de voir à propos de la conduction que la force thermodynamique qui découle de la TUI ne donne pas toujours directement accès au gradient moteur pertinent au regard de l'expérience. De là découle une certaine diversité des formulations des lois de diffusion proposées dans la littérature, entre lesquelles la thermodynamique des processus irréversibles ne permet pas de trancher.

On commence par s'affranchir du problème de la température qui figure seule dans la force thermodynamique de la conduction thermique, et aussi indirectement dans la force thermodynamique de la diffusion. On se limite alors à la diffusion isotherme. Cela ne suffit pas à régler toutes les difficultés, car reste la question des rapports du transport advectif et du transport diffusif. On cherche, sans y parvenir de façon incontestable, à isoler la « diffusion pure ». En effet, comme on l'a remarqué au paragraphe 2.2.2, cela peut signifier soit « en l'absence d'advection », c'est à dire à vitesse d'ensemble nulle, soit « en l'absence de gradient de pression ».

Finalement, pour traiter de problèmes de transport par diffusion et advection isotherme, on en est réduit à choisir plus ou moins arbitrairement entre les approches disponibles dans la littérature. À plus forte raison, l'étude du transport sous gradient de température fait l'objet d'une assez grande diversité d'approches.

A.3 TRANSFERTS EN POREUX : L'APPROCHE DE LA TPI

Olivier Coussy¹ (*Mécanique des milieux poreux*, Ed. Technip, 1991) a appliqué la démarche de la TPI à l'étude des transferts en milieu poreux déformable. La préoccupation centrale de

¹ Olivier Coussy, *Mécanique des milieux poreux*, (Ed. Technip, 1991)

cet ouvrage est d'établir de la façon la plus rigoureuse les lois du comportement mécanique de la matrice solide interagissant avec l'écoulement du ou des fluide(s) interstitiel(s) et le transfert thermique.

Dans le cadre du présent manuel, nous nous limitons comme nous l'avons dit aux transferts en milieu poreux indéformable. Les bilans eulériens établis par Coussy peuvent être simplifiés dans ce cas particulier. On constate que, dans ses grandes lignes, cette réduction de la démarche est proche de celle que nous avons présentée dans les deux paragraphes qui précèdent pour traiter du transport d'un fluide homogène et de la conduction en son sein.

Nous allons reprendre, pour un milieu poreux occupé par un seul fluide et en nous restreignant toujours aux transferts stationnaires, les principales étapes de la démarche des paragraphes A.1 et A.2 qui aboutissent in fine à la source d'entropie et à l'expression des lois de comportement.

Il faut auparavant rappeler les définitions et relations exposées au paragraphe 4.1 de ce chapitre concernant les moyennes et les bilans. Bien que la TPI prétende considérer d'emblée le poreux comme un milieu continu, elle ne peut éviter complètement de faire appel à des notions empruntées à la démarche de macroscopisation, notamment les notions relatives à la moyenne.

A.3.1 Moyennes, flux et bilans

Nous traitons d'un milieu poreux dont la matrice est indéformable et fixe (les mécaniciens diraient plus rigoureusement « galiléenne »). Nous nous limitons au cas où l'espace poreux est entièrement occupé par un fluide interstitiel en écoulement.

Vitesse de Darcy et « vitesse du fluide »

On a défini au paragraphe 4.1.3 la *vitesse de Darcy*, que nous noterons \vec{V} . Bien qu'elle ne concerne que la phase fluide, c'est une moyenne sur la totalité de l'élément d'aire ou de volume. On peut aussi définir la vitesse de phase \vec{V}_f , pour reprendre la notation de Coussy. La vitesse de Darcy et la vitesse de phase sont liées par :

$$\vec{V} = \varepsilon \vec{V}_f \quad [5A.26]$$

La vitesse de phase reste néanmoins un moyenne qui efface les fluctuations imposées par le contournement des grains solides, appelées par Coussy effets de *tortuosité*. On regroupe sous ce terme la *tortuosité* proprement dite des lignes d'écoulement, la *constriction*, effet des changements de section des canaux d'écoulement, et l'effet de l'adhérence du fluide à la paroi solide, toutes choses que l'approche milieu continu ignore *a priori*.

Ces fluctuations peuvent en effet être ignorées tant que la vitesse est utilisée pour exprimer le flux de masse et les flux convectifs de toutes les quantités dont les fluctuations ne sont pas couplées à celles de la vitesse, car leur somme étendue à une section d'écoulement est nulle.

En revanche, il est indispensable de prendre en compte les effets de tortuosité-constriction pour établir le bilan de la quantité de mouvement, dont les fluctuations sont évidemment couplées à celles de la vitesse.

Taux d'expansion volumique d'un fluide compressible

Réexaminons la relation [5A.5] dans le cas d'un milieu poreux. La vitesse de Darcy est la densité de flux du volume *du fluide*. Sa divergence représente donc le bilan du volume *de fluide* sortant de l'élément de volume unitaire. La relation [5A.5] s'applique donc, toujours avec la vitesse de Darcy, au volume de fluide :

$$\operatorname{div} \vec{V} = \frac{1}{\Omega_f} \frac{d\Omega_f}{dt}$$

La divergence de la vitesse de Darcy représente toujours le taux d'expansion du fluide, qui joue un rôle important dans le bilan d'énergie interne.

Concentrations et flux convectifs

Les concentrations volumiques X qui figurent dans les bilans convectifs [5A.3] (§ A.1.1) sont la somme d'une concentration dans la phase solide X_s et dans la phase fluide X_f :

$$X = (1 - \varepsilon)X_s + \varepsilon X_f$$

Dans les bilans convectifs, les concentrations X (u et s notamment) doivent donc maintenant être remplacées par X_f et X_s . Le solide étant immobile, il ne donne pas lieu à transport convectif. Seule la dérivée temporelle des concentrations X_s apparaît donc dans les bilans convectifs [5A.3]. Comme nous nous limitons aux processus stationnaires, nous n'avons pas à nous préoccuper de la dérivée temporelle.

Le bilan des flux convectifs transportés par le fluide doit également tenir compte des remarques du paragraphe 4.1.3 concernant la densité de flux. La densité de flux convective à prendre en compte dans les bilans est :

$$\varepsilon X_f \vec{V}_f \quad \text{ou} \quad X_f \vec{V} \quad [5A.27]$$

A.3.2 Bilan des forces

Le volume élémentaire unitaire auquel s'appliqueront tous les bilans est un parallélépipède élémentaire $dx dy dz$ dont la fraction volumique ε est occupée par le fluide, et la fraction volumique $1 - \varepsilon$ par le solide.

Seul le fluide est en mouvement et fera l'objet du bilan de quantité de mouvement. Dans un premier temps, nous nous limitons aux écoulements en poreux à très faible nombre de Reynolds, en négligeant, de même que ci après dans la démarche de macroscopisation, les termes inertiels. Ceci nous évite d'avoir à traiter le problème difficile des fluctuations de vitesse et du couplage inertiel signalé au paragraphe A.3.1. Le bilan de quantité de mouvement se réduit alors à l'équilibre des forces, qui peut se traiter sans état d'âme par l'approche milieu continu. Ce n'est pas le choix fait par Coussy, qui conserve à toutes les étapes les termes inertiels. Nous reviendrons aux écoulements inertiels en poreux après avoir établi la loi de Darcy, avec la *loi de Dupuit-Forchheimer* (§ A.5).

La particule fluide à laquelle s'appliquent les forces n'est plus un parallélépipède $dx dy dz$, mais un volume qui peut être représenté symboliquement par le domaine bleu de la figure 3.1 (§ 3.2.1 de ce chapitre). Les forces de pression et de viscosité s'appliquent sur l'aire qui délimite la particule fluide, qui se compose maintenant non seulement d'une partie des faces du parallélépipède élémentaire, mais des interfaces avec le solide à l'intérieur du volume $dx dy dz$.

On montre que le bilan des contraintes de pression sur la particule fluide, représenté par $-\bar{\nabla}P$ pour un fluide homogène, s'obtient pour un fluide interstitiel par simple multiplication par sa fraction volumique : $-\varepsilon\bar{\nabla}P$ (il s'agit d'une « poussée d'Archimède » dans un champ de pression à gradient constant comme le champ hydrostatique). Or si on s'en tient aux forces de pression agissant sur la fraction d'aire ($\varepsilon dx dy$ par exemple) occupée par le fluide sur les faces du parallélépipède élémentaire, on obtient évidemment le même résultat. Ce qui montre que globalement la résultante des forces de pression agissant sur les interfaces fluide-solide internes à l'élément de volume est nulle.

Pour les contraintes visqueuses, le tenseur de contrainte et l'opérateur divergence ne sont plus pertinents pour en faire le bilan sur la surface délimitant la particule fluide interstitielle. Ces forces, réparties dans le volume élémentaire et non plus sur ses faces, présentent une résultante par unité de volume que nous noterons \bar{F}_v , qui joue le rôle antérieurement tenu par la divergence du tenseur $\bar{\tau}$. C'est la résultante des forces visqueuses qui s'exercent sur le fluide le long de son interface avec le solide. C'est une force interne à l'élément de volume dont nous cherchons à établir le bilan thermodynamique.

Quelle que soit la forme de la loi de comportement que l'analyse TPI cherche précisément à établir, les contraintes visqueuses sont associées au gradient de la vitesse du fluide qui engendre la déformation. En milieu poreux, le champ de vitesse au sein de l'EVR se décompose en une moyenne \bar{V}_f et des fluctuations. L'approche milieu continu vise à ne retenir que la moyenne. Or les fluctuations au sein de l'EVR engendrent localement des gradients de vitesse et des déformations considérablement plus grandes que la déformation associée au gradient de la vitesse moyenne. En conséquence, la résultante \bar{F}_v est due principalement aux fluctuations de vitesse au sein de l'EVR. Le gradient de la vitesse moyenne $\bar{\nabla}\bar{V}_f$, qui en mécanique des fluides continus donne naissance à la résultante $\bar{\text{div}}\bar{\tau}$, contribue en poreux de façon négligeable à la résultante \bar{F}_v .

On touche ici à une limitation fondamentale de l'approche thermodynamique en termes de milieu continu. La TPI doit obligatoirement sortir de son cadre strict et prendre en compte les fluctuations internes à l'EVR.

La résultante des forces sur la particule fluide élémentaire occupant le volume ε dans le volume unitaire de poreux est donc :

$$\Sigma\bar{F} = -\varepsilon\bar{\nabla}P + \bar{F}_v + \varepsilon\bar{F}_{ch,f} \quad [5A.28]$$

à comparer terme à terme au second membre de l'équation [5A.10]. La force d'origine visqueuse \vec{F}_v équilibre le gradient de pression, les forces de champ, et le cas échéant les termes inertiels si on les prend en compte comme le fait Coussy.

A.3.3 Bilan d'énergie interne

Dans l'optique du milieu continu, la puissance développée par la résultante des forces s'exerçant sur la particule fluide s'exprime par :

$$\vec{V}_f(-\varepsilon\vec{\nabla}P + \vec{F}_v + \varepsilon\vec{F}_{ch,f})$$

Du point de vue du bilan d'énergie de l'EVR, la force visqueuse \vec{F}_v est une force intérieure dont la puissance doit être prise en compte. La contribution $\vec{V}_f\vec{F}_v$ est cependant un pur artéfact lié à l'approche milieu continu. En effet, la force \vec{F}_v s'exerce au sein de l'EVR le long de l'interface fluide-solide, où la vitesse du fluide s'annule. Pour compenser ce terme parasite du bilan d'énergie, il faut introduire dans celui-ci la puissance opposée $-\vec{V}_f\vec{F}_v$. C'est en quelque sorte une façon de prendre en compte l'effet des fluctuations de vitesse tout en restant dans le cadre de la formulation en termes de milieu continu. La puissance $-\vec{V}_f\vec{F}_v$ entre dans le bilan d'énergie comme une dissipation sous forme de source de chaleur interne liée aux fluctuations locales conjuguées des contraintes visqueuses et des gradients de vitesse au sein de la particule fluide. Ce terme contribue ainsi au bilan d'énergie interne de l'EVR, et remplace dans l'équation [5A.12] la dissipation $\overline{\tau D}$.

Le bilan d'énergie interne doit être fait pour l'élément de volume incluant solide et fluide. Réexaminons chaque terme de l'équation [5A.12] qui concerne un fluide homogène en tenant compte du paragraphe A.3.1 ci-dessus. Le bilan convectif d'énergie interne est modifié selon [5A.27]. La puissance développée par les forces de pression s'exprime au moyen de la divergence de la vitesse de Darcy comme on l'a montré. Ce terme est donc inchangé. Rien n'est à changer au bilan de conduction thermique, qui affecte les deux phases. En revanche, la dissipation visqueuse s'exprime maintenant par $-\vec{V}_f\vec{F}_v$.

Le bilan d'énergie interne en régime stationnaire pour un milieu poreux, se substituant à l'équation [5A.12], s'exprime par :

$$\text{div}(u_f\vec{V}) = -P\text{div}\vec{V} - \text{div}\vec{q} - \vec{F}_v\vec{V}_f \quad [5A.29]$$

On peut s'étonner que la concentration d'énergie interne dans le solide ne figure pas dans ce bilan qui concerne pourtant toute la matière contenue dans l'élément de volume. C'est que nous nous sommes limités au régime stationnaire. Dans le cas général, on trouverait dans le bilan la dérivée temporelle de u_s .

A.3.4 Bilan d'entropie et lois de comportement

L'essentiel du travail est fait pour établir le bilan d'entropie. Dans la mesure où on se limite au régime stationnaire, la démarche du paragraphe A.2.2 peut être reprise avec deux modifications : substituer les concentrations u_f et s_f à u et s comme indiqué au paragraphe

A.3.1, et prendre en compte la nouvelle expression de la dissipation visqueuse. La source d'entropie devient dans ces conditions :

$$S_s = \text{div } \vec{J}_s = -\frac{\vec{F}_v \vec{V}_f}{T} + \vec{q} \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T} \frac{\vec{F}_v \vec{V}}{\varepsilon} - \frac{1}{T^2} \vec{q} \cdot \vec{\nabla} T \quad [5A.30]$$

L'expression de la source entropique permet d'établir les lois de comportement pour la conduction en milieu poreux et la résistance visqueuse à la filtration, sans envisager de couplage entre ces deux phénomènes dissipatifs. Pour chacun d'eux, le flux et la force thermodynamique sont vectoriels. La relation linéaire entre eux est *a priori* caractérisée par un tenseur. Si le milieu poreux est structurellement isotrope ce tenseur se réduit à un coefficient unique comme pour les fluides homogènes. Comme pour les fluides homogènes, nous intégrerons dans le tenseur le facteur $1/T$ ou $1/T^2$ qui n'est pas significatif.

La loi de la conduction thermique s'écrit alors pour un milieu poreux (anisotrope) :

$$\vec{q} = -\overline{\overline{\lambda}} \vec{\nabla} T \quad [5A.31]$$

En ce qui concerne la résistance visqueuse, on intègre en outre dans la définition du tenseur de transfert la viscosité du fluide μ puisqu'on sait que la force thermodynamique \vec{F}_v est liée à la déformation du fluide :

$$\vec{V} = -\frac{\overline{\overline{k}}}{\mu} \frac{\vec{F}_v}{\varepsilon} \quad [5A.32]$$

Si, pour les écoulements à très faible Reynolds, on néglige les effets inertiels, la somme des forces dans l'équation dynamique [5A.28] est nulle, et on parvient à l'expression classique de la loi de Darcy :

$$\vec{V} = \frac{\overline{\overline{k}}}{\mu} \left(-\vec{\nabla} P + \vec{F}_{ch,f} \right) \quad [5A.33]$$

A.4 TROIS EXEMPLES DE MACROSCOPISATION PAR PRISE DE MOYENNE VOLUMIQUE

Nous donnons ici les grandes lignes de la démonstration au moyen du procédé de la moyenne volumique des trois principales lois de transfert élémentaires que nous utiliserons par la suite. Nous nous limitons aux phénomènes stationnaires. La difficulté principale du procédé de macroscopisation concerne la moyenne spatiale et les gradients. Les dérivées temporelles ne posent pas de problème particulier. Les équations de bilan du type [5A.1] ne seront pas traitées non plus, les questions qu'elles soulèvent ont été réglées au paragraphe 4.1.

Pour simplifier au mieux les écritures, nous jouons à la fois sur les formes scalaires et vectorielles ou tensorielles des relations [5.13] à [5.16]. Par ailleurs, nous emploierons la convention du calcul tensoriel qui consiste à omettre le signe de sommation lorsqu'un indice est répété :

$$a_{ij}b_j \text{ signifie } \sum_j a_{ij}b_j \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial x_j} \text{ signifie } \sum_j \frac{\partial a_{ij}}{\partial x_j} \quad \frac{\partial^2 X}{\partial x_i^2} \text{ signifie } \sum_i \frac{\partial^2 X}{\partial x_i^2}$$

Le symbole de *Kronecker* δ_{ij} représente le tenseur unité :

$$\delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j, \delta_{ij} = 0 \text{ sinon}$$

Les paragraphes A.4.1, et A.4.2, sont consacrés au traitement de phénomènes de transfert stationnaire gouvernés par une loi de transfert du type Fourier ou Fick dont le flux est conservatif :

$$\vec{J} = -K\vec{\nabla}X \quad \text{div } \vec{J} = 0$$

Nous utilisons par commodité le vocabulaire et les notations usuelles pour la conduction thermique (température, conductivité etc ...), mais il est entendu que les résultats se transposent immédiatement à tous les phénomènes gouvernés par des équations de même forme, notamment la diffusion binaire en phase gazeuse ou la diffusion en phase liquide des matières en solution diluée.

A.4.1 Conduction (ou diffusion) pure dans une seule phase

Nous supposons que le transfert a lieu dans le fluide (indiqué f) qui occupe la totalité de l'espace poreux, tandis que le solide (s) est inerte. Le fluide est supposé immobile, aucun transfert convectif n'a lieu.

Équations locales et conditions à l'interface entre phases

Les équations constitutives sont la loi de Fourier [5.9] et l'équation de conservation en régime stationnaire, dont la combinaison aboutit à l'équation de Laplace s'appliquant à la température sur l'espace poreux occupé par le fluide :

$$\vec{q} = -\lambda\vec{\nabla}T \quad \text{rappel [5.9]}$$

$$\text{div } \vec{q} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{div } \vec{\nabla}T = \Delta T = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} = 0 \quad [5A.34]$$

Le flux ne traverse pas l'interface avec la phase solide isolante. La composante normale de la densité de flux, donc celle du gradient de température s'annule :

$$\vec{n}^f \vec{\nabla}T = 0 \quad \text{sur } A_{fs} \quad [5A.35]$$

Fermeture

Choisissant le gradient de la température moyenne $\vec{\nabla}\langle T \rangle_f$ comme vecteur de référence pour l'expression des fluctuations (relation [5.16]), cherchons une solution de la forme :

$$T = \langle T \rangle_f + \vec{X} \cdot \vec{\nabla}\langle T \rangle_f$$

$\vec{\nabla}\langle T \rangle_f$ étant considéré comme constant sur le domaine où on résout les équations, le gradient local de la température s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{\partial \langle T \rangle_f}{\partial x_i} + \frac{\partial \vec{X}}{\partial x_i} \cdot \vec{\nabla} \langle T \rangle_f = \left[\delta_{ij} + \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right] \frac{\partial \langle T \rangle_f}{\partial x_j} \quad [5A.36]$$

Une seconde dérivation, avec la même condition, donne le Laplacien de la température, qui est nul d'après [5A.34] :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2 \vec{X}}{\partial x_i^2} \cdot \vec{\nabla} \langle T \rangle_f = \frac{\partial^2 X_j}{\partial x_i^2} \frac{\partial \langle T \rangle_f}{\partial x_j} = 0$$

Comme cette équation doit être satisfaite pour tout gradient de température moyenne, il vient :

$$\frac{\partial^2 \vec{X}}{\partial x_i^2} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial^2 X_j}{\partial x_i^2} = \Delta X_j = 0$$

Les composantes du vecteur \vec{X} obéissent à l'équation de Laplace. Les conditions à l'interface liquide-solide sont obtenues en reportant le gradient de température donné par [5A.36] dans [5A.35] :

$$n_i^f \frac{\partial T}{\partial x_i} = n_i^f \frac{\partial \langle T \rangle_f}{\partial x_i} + n_i^f \frac{\partial \vec{X}}{\partial x_i} \cdot \vec{\nabla} \langle T \rangle_f = 0 \quad \text{ou} \quad \left[\vec{n}^f + n_i^f \frac{\partial \vec{X}}{\partial x_i} \right] \cdot \vec{\nabla} \langle T \rangle_f = 0 \quad \text{sur } A_{fs}$$

Cette condition devant être satisfaite pour tout $\vec{\nabla} \langle T \rangle_f$, elle s'écrit :

$$\vec{n}^f + n_i^f \frac{\partial \vec{X}}{\partial x_i} = 0 \quad \text{ou} \quad n_i^f \left[\delta_{ij} + \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right] = 0 \quad \text{sur } A_{fs}$$

Sur le reste des frontières du domaine occupé par le fluide, c'est à dire sur les facettes de l'élément de volume, nous poserons arbitrairement que la fluctuation est nulle, soit $\vec{X} = 0$, ayant admis que l'influence de cette condition à la limite est négligeable par rapport à celle de la condition sur l'interface A_{fs} (§ 3.4.1, seconde note).

Le problème concernant \vec{X} est ainsi bien posé indépendamment du gradient de la température moyenne. Sa solution ne dépend que de la géométrie du domaine occupé par le fluide.

La loi de Fourier macroscopique

Le vecteur \vec{X} est maintenant (virtuellement) connu, on en déduit le gradient local de température par [5A.36] et la densité de flux locale par [5.9]. Pour obtenir la densité de flux macroscopique, prenons la moyenne sur la phase conductrice :

$$\langle q_i \rangle_f = -\lambda \left\langle \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\rangle_f = -\lambda \left[\delta_{ij} + \left\langle \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right\rangle_f \right] \frac{\partial \langle T \rangle_f}{\partial x_j}$$

Le théorème de la moyenne donne :

$$\left\langle \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right\rangle_f = \frac{\partial \langle X_j \rangle_f}{\partial x_i} + \frac{1}{\varepsilon \Omega} \int_{A_{fs}} X_j n_i^f dA = \frac{1}{\varepsilon \Omega} \int_{A_{fs}} X_j n_i^f dA$$

En effet, la moyenne $\langle X_j \rangle_f$ est nulle par définition du vecteur \vec{X} représentant la fluctuation de température. Par ailleurs, dans la loi macroscopique de la conduction, ce sont la moyenne *sur l'EVR* de la densité de flux d'une part, et la moyenne *de phase* de la température d'autre part, qui doivent figurer (§ 3.2.3). Celle-ci s'exprime donc par :

$$\langle q_i \rangle = \varepsilon \langle q_i \rangle_f = -\lambda \varepsilon \tau_{ij} \frac{\partial \langle T \rangle_f}{\partial x_j} \quad \text{avec} \quad \tau_{ij} = \left[\delta_{ij} + \frac{1}{\varepsilon \Omega} \int_{A_{fs}} X_j n_i^f dA \right]$$

ou $\langle \vec{q} \rangle = -\overline{\overline{\lambda}} \overline{\overline{\nabla}} \langle T \rangle_f = -\lambda \varepsilon \overline{\overline{\tau}} \overline{\overline{\nabla}} \langle T \rangle_f$ [5A.37]

La loi de la conduction dans ce type particulier de poreux a donc la même forme que la loi de Fourier, à ceci près que la conductivité est en général un tenseur du second ordre $\overline{\overline{\lambda}}$. $\overline{\overline{\tau}}$ est le *tenseur de tortuosité*, qui traduit le contournement des grains solides isolants par les lignes de flux, tandis que la porosité ε indique l'effet de réduction de la section de passage du flux de chaleur. Lorsque la structure poreuse est isotrope, le tenseur de tortuosité se réduit à un coefficient τ inférieur à l'unité.

On voit que le théorème de la moyenne, qui présente au premier abord un aspect quelque peu abstrait, donne naissance à une notion bien palpable : la tortuosité. Cependant, la microstructure géométrique du poreux n'est pas suffisante pour définir la tortuosité, laquelle s'exprime au moyen du vecteur \vec{X} solution d'une équation de Laplace avec des conditions aux interfaces bien définies. L'effet de tortuosité résulte à la fois de la microstructure, de la nature des équations constitutives du processus, et des conditions interfaciales.

Diffusion

Ce résultat est transposable à la diffusion binaire isotherme au sein d'un gaz à pression totale constante, dont les équations constitutives et les conditions interfaciales sont parfaitement analogues (Eq. [5.4]) :

$$\langle \vec{j}_1 \rangle = -D_{12} \varepsilon \overline{\overline{\tau}} \overline{\overline{\nabla}} \langle \rho_1 \rangle$$

De même pour la diffusion d'un soluté dilué en phase liquide (Eq. [5.6]) :

$$\langle \vec{j}_k \rangle = -D_k \varepsilon \overline{\overline{\tau}} \overline{\overline{\nabla}} \langle \rho_k \rangle$$

Le coefficient de tortuosité est le même que celui qui figure dans la loi de la conduction.

A.4.2 Conduction en milieu diphasique

Équations locales et condition à l'interface

Supposons maintenant que le liquide occupant sans mouvement l'espace poreux et le solide sont tous deux conducteurs, avec les conductivités λ_f et λ_s . L'équation de Laplace [5A.34] s'applique toujours à la température locale dans chacun des domaines f et s . La température est continue sur l'interface A_{fs} , mais *non son gradient*, en raison de la nouvelle condition de conservation du flux normal à la traversée de l'interface, qui remplace [5A.35] :

$$\lambda_f \vec{n}^f \cdot \vec{\nabla} T \Big|_f = \lambda_s \vec{n}^f \cdot \vec{\nabla} T \Big|_s \quad \text{sur } A_{fs} \quad [5A.38]$$

Du fait de la discontinuité du gradient de température, l'équation de Laplace devra être résolue séparément sur chacun des domaines en tenant compte des deux conditions sur leur frontière commune : égalité des températures, et relation [5A.38] entre leurs gradients. On peut ainsi considérer qu'il y a deux champs de température définis sur chacun des domaines. Cependant, la condition d'équilibre local implique que la moyenne sur chacune des phases est la même :

$$\langle T \rangle_f = \langle T \rangle_s = \langle T \rangle$$

Fermeture

Ceci permet de conserver la référence $\vec{\nabla} \langle T \rangle$ pour exprimer les fluctuations dans les deux domaines :

$$T = \langle T \rangle + \vec{X} \cdot \vec{\nabla} \langle T \rangle$$

L'étape suivante du calcul est inchangée. Les composantes du vecteur \vec{X} sont toujours soumises à l'équation de Laplace. La condition à l'interface est en revanche modifiée. Elle devient :

$$\lambda_f n_i^f \left[\delta_{ij} + \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \Big|_f \right] = \lambda_s n_i^f \left[\delta_{ij} + \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \Big|_s \right] \quad \text{sur } A_{fs}$$

En imposant en outre comme auparavant que la fluctuation est nulle sur les facettes de l'élément de volume, on obtient de nouveau pour le vecteur \vec{X} un problème bien posé dans chacun des domaines f et s , avec les conditions adéquates sur leur frontière commune.

Loi de Fourier macroscopique

Le gradient local de la température est toujours donné par [5A.36], où le vecteur \vec{X} est (virtuellement) connu. Mais la conductivité étant différente dans chacun des deux domaines, la moyenne spatiale de la densité de flux locale qui va conduire à la loi de transfert macroscopique doit être opérée séparément sur les deux domaines :

$$\langle q_i \rangle_\alpha = -\lambda_\alpha \left\langle \frac{\partial T}{\partial x_i} \right\rangle_\alpha = -\lambda_\alpha \left[\delta_{ij} + \left\langle \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right\rangle_\alpha \right] \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x_j} \quad \text{avec } \alpha = l, s$$

Dans chacune de ces deux relations, le vecteur \vec{X} est considéré comme défini sur la seule phase α . Le théorème de la moyenne s'applique sur la phase α pour exprimer la moyenne du gradient de ses composantes :

$$\langle q_i \rangle_\alpha = -\lambda_\alpha \left[\delta_{ij} + \frac{\partial \langle X_j \rangle_\alpha}{\partial x_i} + \frac{1}{\varepsilon_\alpha \Omega} \int_{A_{\alpha\beta}} X_j n_i^\alpha dA \right] \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x_j} \quad \text{avec } \alpha = l, s \text{ et } \beta = s, l$$

Dans le second terme entre crochets, la moyenne des composantes du vecteur \vec{X} est nulle. Finalement, la densité de flux macroscopique s'obtient par la somme des flux dans chacune des phases pondérés par les volumes :

$$\langle q_i \rangle = \varepsilon_f \langle q_i \rangle_f + \varepsilon_s \langle q_i \rangle_s = -A_{ij} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x_j} \quad \text{ou} \quad \langle \vec{q} \rangle = -\bar{A} \vec{\nabla} \langle T \rangle \quad [5A.39]$$

avec¹ :

$$A_{ij} = \lambda_f \varepsilon_f \left[\delta_{ij} + \frac{1}{\varepsilon_f \Omega} \int_{A_{fs}} X_j n_i^f dA \right] + \lambda_s \varepsilon_s \left[\delta_{ij} + \frac{1}{\varepsilon_s \Omega} \int_{A_{sf}} X_j n_i^s dA \right]$$

ou encore :

$$A_{ij} = [\lambda_f \varepsilon + \lambda_s (1 - \varepsilon)] \delta_{ij} + \frac{\lambda_f - \lambda_s}{\Omega} \int_{A_{fs}} X_j n_i^f dA \quad [5A.40]$$

Le premier terme met en évidence les effets liés aux sections de passage respectives du flux dans chacune des deux phases. Le second exprime des effets comparables à ceux de la tortuosité, qui sont dus ici plus précisément à la réfraction des lignes de flux à la traversée des interfaces (relation [5A.38]), suggérée sur la figure 5.1-b (§ 3.1.1).

¹ Contrairement à ce qui semble sauter aux yeux quand on confronte cette expression de la conductivité effective à la relation [5A.37] pour un composite à un seul conducteur, ce n'est pas la somme des conductivités effectives des phases f et s considérées chacune comme seule conductrice, malgré l'identité formelle des relations. En effet, les vecteurs X ne sont pas les mêmes dans les deux cas, étant déterminés par des conditions à l'interface différentes. Le procédé de macroscopisation met en évidence l'interaction incontournable entre les processus ayant lieu dans les différentes phases. Nous retrouverons cette question au chapitre 8 à propos de la « conductivité apparente ».

A.4.3 Écoulement non inertiel d'un fluide visqueux saturant l'espace poreux. Loi de Darcy

Équations locales et conditions à l'interface

Il s'agit d'établir la forme macroscopique de l'équation dynamique de Stokes [5.1], applicable localement au sein de l'élément de volume poreux lorsque les effets inertiels sont négligeables. Ignorons en outre les forces de champ. Ces forces n'étant liées ni au champ de vitesse ni au champ de pression, leur macroscopisation se réduit à une simple moyenne qui pourra être ajoutée en fin de calcul. Dans ces conditions, les équations constitutives locales sont :

$$\bar{\nabla} P = \mu \bar{\Delta} \bar{V} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial P}{\partial x_i} = \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} \quad \text{rappel [5.1]}$$

Pour simplifier, nous nous restreindrons au cas d'un liquide. L'extension aux gaz sera discutée en fin de paragraphe. L'équation de conservation se réduit à :

$$\text{div } \bar{V} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{rappel [5A.8]}$$

Rappelons (§ 4.1.3) qu'il est inutile d'expliciter le calcul de macroscopisation pour l'équation de conservation, il se résume à la définition de la vitesse de Darcy.

À l'interface liquide-solide, la vitesse s'annule. C'est une condition plus restrictive et plus simple que celle qui prévaut pour le transport diffusif.

Fermeture

Nous avons à déterminer le champ de la pression (scalaire) et celui de la vitesse (vecteur). Pour l'expression des fluctuations de l'une et de l'autre, nous choisirons comme grandeur de référence la vitesse moyenne de Darcy. Les fluctuations de la pression seront exprimées au moyen d'un vecteur \bar{X} comme dans les calculs précédents¹, celles de la vitesse feront appel à un tenseur \bar{Y} :

$$P = \langle P \rangle_f + \tilde{P} = \langle P \rangle_f + \mu \bar{X} \cdot \langle \bar{V} \rangle = \langle P \rangle_f + \mu X_j \langle v_j \rangle$$

$$\bar{V} = \langle \bar{V} \rangle + \bar{Y} \langle \bar{V} \rangle \quad v_i = \langle v_i \rangle + Y_{ij} \langle v_j \rangle = (\delta_{ij} + Y_{ij}) \langle v_j \rangle$$

¹ La viscosité μ est introduite dans la fluctuation de P pour que par la suite les équations en X et Y soient indépendantes de μ . X s'exprime ici en m^{-1} alors qu'il était en m dans les calculs de conduction, et Y est adimensionnel. Les équations aux fluctuations (en X et Y) sont ainsi purement spatiales, ce qui montre que leur solution ne dépend que de la géométrie de la microstructure. Pour obtenir ce résultat, on peut aussi adimensionnaliser au préalable les équations locales.

La condition à l'interface solide-liquide est $v_i = 0$. Comme elle doit être satisfaite pour tout vecteur $\langle v_j \rangle$, cela implique :

$$\delta_{ij} + Y_{ij} = 0 \quad \text{sur } A_{ts} \quad [5A.41]$$

Sur les faces de l'élément de volume sur lequel on résout les équations, nous poserons arbitrairement que les fluctuations sont nulles pour tout vecteur $\langle v_j \rangle$, ce qui implique :

$$X_i = 0 \text{ et } Y_{ij} = 0 \text{ aux frontières externes} \quad [5A.42]$$

Pour établir les équations locales aux X_i et Y_{ij} , exprimons les dérivées premières et secondes qui figurent dans l'équation de Stokes [5.1], en considérant la vitesse moyenne comme constante :

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} = \frac{\partial \langle P \rangle_f}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \langle v_j \rangle \quad \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k^2} = \frac{\partial^2 Y_{ij}}{\partial x_k^2} \langle v_j \rangle$$

L'équation locale [5.1] peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial \langle P \rangle_f}{\partial x_i} = -\mu \left[\frac{\partial X_j}{\partial x_i} - \frac{\partial^2 Y_{ij}}{\partial x_k^2} \right] \langle v_j \rangle \quad [5A.43]$$

Le gradient de la pression moyenne et la vitesse moyenne étant constants, cette équation ne peut être satisfaite que si l'expression entre crochet est une constante C_{ij} qui restera à expliciter. L'équation dynamique locale s'écrit donc :

$$\frac{\partial X_j}{\partial x_i} - \frac{\partial^2 Y_{ij}}{\partial x_k^2} = C_{ij} \quad [5A.44]$$

Elle est à compléter par l'équation de conservation locale issue de [5A.8] qui, devant être satisfaite pour tout $\langle v_j \rangle$, devient :

$$\frac{\partial Y_{ij}}{\partial x_i} = 0$$

La solution de ces équations différentielles est déterminée par les conditions aux frontières [5A.41] et [5A.42] et par les conditions qui expriment que la moyenne des fluctuations est nulle :

$$\langle X_i \rangle = 0 \quad \langle Y_{ij} \rangle = 0$$

Des conditions supplémentaires peuvent être obtenues en prenant la moyenne des deux membres de [5A.44] :

$$\left\langle \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial^2 Y_{ij}}{\partial x_k^2} \right\rangle = C_{ij}$$

En appliquant le théorème de la moyenne, on obtient, la moyenne des X_i et des Y_{ij} étant nulle :

$$C_{ij} = \frac{1}{\Omega} \int_{A_{fs}} \left[X_j \delta_{ik} - \frac{\partial Y_{ij}}{\partial x_k} \right] n_k^f dA$$

Les X_i représentant les fluctuations de la pression, qui jusqu'ici n'étaient soumises à aucune condition à l'interface liquide-solide, figurent dans ces équations.

Le problème semble bien posé, quoi que de façon pas simple aux yeux d'un médiocre mathématicien. Nous admettrons que le tenseur $\overline{\overline{C}}$ de composantes C_{ij} est parfaitement déterminé par l'interface et par la nature des équations constitutives et des conditions aux limites.

Loi de Darcy

C'est tout ce qui nous importe, car l'inverse de ce tenseur n'est autre que la *perméabilité intrinsèque*. Posant $\overline{\overline{k}} = \overline{\overline{C}}^{-1}$, les équations [5A.43] et [5A.44] donnent :

$$\langle \vec{V} \rangle = -\frac{\overline{\overline{k}}}{\mu} \vec{\nabla} \langle P \rangle_f$$

où chacun reconnaît la loi de Darcy, aux forces de champ près.

Effets de la compressibilité

Cette justification de la loi de Darcy repose sur l'utilisation au niveau local de l'équation de conservation de la masse des fluides incompressibles. En ce qui concerne les gaz en écoulement stationnaire, il faudrait adopter l'équation non linéaire :

$$\text{div}(\rho \vec{V}) = 0$$

et prendre en compte les fluctuations locales de la masse volumique. Celles-ci sont couplées par une condition thermodynamique à celles de la pression (isothermie, isentropie, ou autre relation barotropique), la pression étant elle-même couplée à la vitesse par l'équation dynamique. En toute rigueur, du fait de ce couplage, on serait donc conduit à traiter un problème non linéaire difficile, comparable au problème du coulage inertiel qui est abordé au paragraphe suivant.

Il y a cependant une différence importante avec le problème de l'inertie, où il s'agit d'un couplage entre deux composantes de la vitesse, voire d'une composante avec elle-même. La vitesse est un flux, dont les fluctuations ne sont pas limitées, tandis que la masse volumique est une variable d'état, qui, dans l'hypothèse d'équilibre local, présente un gradient faible à l'échelle de l'EVR et des fluctuations petites par rapport à la valeur moyenne (§ 3.3.2). Dans

le cadre de l'équilibre local, il est donc justifié de négliger à l'échelle de l'EVR les fluctuations de la masse volumique devant celles de la vitesse. On peut ainsi utiliser la loi de conservation de la masse des fluides incompressibles comme équation locale, et considérer $\langle \rho \rangle \langle \vec{V} \rangle$ comme la densité du flux de masse pour le milieu continu équivalent. À l'échelle macroscopique, on pourra prendre en compte de nouveau les variations de la masse volumique et rétablir $\text{div}(\rho \vec{V}) = 0$ comme équation de conservation de la masse macroscopique.

A.5 ÉCOULEMENTS INERTIELS : LOI DE DUPUIT-FORCHHEIMER

A.5.1 Le rôle de l'inertie

Dans la démarche de la macroscopisation par prise de moyenne, la loi de Darcy est élaborée en partant de l'équation dynamique de Stokes, laquelle ignore le bilan de la quantité de mouvement du fluide, autrement appelé « quantité d'accélération » ou encore « termes inertiels », au premier membre de l'équation dynamique [5A.9] ou [5A.10]. On aboutit ainsi à la notion de perméabilité intrinsèque, propriété de la microstructure indépendante de la vitesse d'écoulement moyenne.

Dans la démarche de la TPI telle qu'elle est présentée par Coussy, le bilan de quantité de mouvement n'est pas négligé *a priori*¹. On aboutit néanmoins à une notion de perméabilité, mais qui n'est pas une propriété intrinsèque de la microstructure, et dans laquelle la viscosité du fluide n'apparaît pas spontanément.

Lorsque l'écoulement du liquide dans la microstructure est régi par l'équation dynamique complète, deux questions nouvelles apparaissent. Elles sont traitées de façons comparables par la TPI et par la macroscopisation par prise de moyenne spatiale².

▪ Comment s'exprime le bilan de quantité de mouvement du volume élémentaire unitaire de milieu poreux ? Pour préciser ce point, rappelons que la densité de flux de la quantité de mouvement dans un fluide homogène (§ A.1.3) s'exprime par le tenseur $\rho v_i v_j$ ou \overline{J}_{ij}^{qm} . Lorsque, au sein d'un milieu poreux, on distingue dans les composantes de la vitesse locale une valeur moyenne et des fluctuations, on obtient la densité de flux de quantité de mouvement locale suivante :

$$\overline{J}_{ij}^{qm} = \rho [\langle v_i \rangle + \tilde{v}_i] [\langle v_j \rangle + \tilde{v}_j] = \rho [\langle v_i \rangle \langle v_j \rangle + \tilde{v}_i \tilde{v}_j + \langle \tilde{v}_i \rangle \tilde{v}_j + \langle \tilde{v}_j \rangle \tilde{v}_i] \quad [5A.45]$$

¹ Ce n'est pas cette présentation que nous avons adopté dans l'annexe A.3.

² La TPI est censée traiter des lois de transfert sans passer par la formulation explicite des équations à l'échelle de la microstructure. Coussy ne peut pourtant éviter de nombreux emprunts au formalisme de la prise de moyenne et de la macroscopisation pour traiter du bilan de quantité de mouvement. Il introduit la notion de tortuosité et ses conséquences sur le bilan de quantité de mouvement et sur la notion de quantité d'accélération, en liaison avec les effets de « couplage inertiel ».

La densité de flux de quantité de mouvement macroscopique est la moyenne de cette expression. La moyenne des deux derniers termes est nulle, car la moyenne d'une fluctuation est nulle par définition. En revanche, la moyenne du second terme n'est pas nulle, car les deux composantes de la fluctuation sont corrélées, il suffit de considérer les termes particuliers $i = j$ pour s'en convaincre. C'est ce qui donne naissance au « couplage inertiel » selon l'expression de Coussy, dont la principale conséquence est que les fluctuations participent au flux, donc au bilan de la quantité de mouvement macroscopique¹.

▪ La résistance visqueuse à l'écoulement, telle qu'elle s'exprime au moyen de la perméabilité intrinsèque comme fonction linéaire de la vitesse moyenne, est-elle modifiée ? Autrement dit, le tenseur de perméabilité reste-t-il indépendant de la vitesse moyenne quand les termes d'inertie ne sont plus négligeables ? Pour examiner ce point, il est préférable de réécrire la loi de Darcy comme équilibre des forces de pression et de viscosité, telle qu'elle apparaît initialement dans la procédure de macroscopisation (§ A.4.3) :

$$\bar{\nabla}P = -\mu \bar{C} \bar{\vec{V}} \quad \text{ou} \quad -\bar{\nabla}P - \mu \bar{k}^{-1} \bar{\vec{V}} = 0$$

En complétant avec les forces de champ et les termes inertiels, l'équation de la dynamique devient :

$$-\bar{\nabla}P - \mu \bar{k}^{-1} \bar{\vec{V}} + \bar{\vec{F}}_{ch,f} = \rho \bar{\vec{l}} \quad \text{ou} \quad \bar{\vec{V}} = -\frac{\bar{k}}{\mu} \left[-\bar{\nabla}P + \bar{\vec{F}}_{ch,f} - \rho \bar{\vec{l}} \right] \quad [5A.46]$$

où $\rho \bar{\vec{l}}$ représente la quantité d'accélération moyenne, ou le bilan convectif de la quantité de mouvement par unité de volume, ou encore en régime stationnaire, la divergence du flux de quantité de mouvement moyen $\overrightarrow{\text{div}} \left\langle \bar{\vec{J}}_{qm} \right\rangle$.

A.5.2 Trois approches du problème

La loi de Forchheimer

La première réponse à ces questions a été proposée en 1901 par Forchheimer, en se limitant aux écoulements unidirectionnels. Il exprime la quantité d'accélération moyenne sous la forme $\beta \rho V^2$, où le coefficient β est à déterminer expérimentalement et s'exprime en m^{-1} . Cette forme est suggérée par l'accélération locale donnée par [5A.9] : si toutes les composantes de la vitesse locale sont proportionnelles à la vitesse moyenne V , les termes de

¹ Le lecteur initié à la mécanique des fluides n'aura pas manqué de remarquer l'analogie entre ce problème et celui qui apparaît pour les écoulements turbulents. Dans ces derniers, les couplages inertiels donnent naissance aux « contraintes de Reynolds ». Il y a cependant deux différences. Dans les écoulements turbulents, les fluctuations prennent naissance spontanément au sein du fluide au lieu d'être imposées par la présence d'une matrice solide. D'autre part, dans les écoulements stationnaires en milieu poreux, les fluctuations sont purement spatiales, tandis que dans les écoulements turbulents, même stationnaires à l'échelle macroscopique, elles sont à la fois spatiales et temporelles.

l'accélération en régime stationnaire sont en effet proportionnels à son carré. L'équation dynamique locale étant non linéaire, il est clair qu'une telle proportionnalité de la vitesse locale à sa valeur moyenne ne peut être envisagée que comme une approximation. Le terme inertiel de Forchheimer apparaît comme une première approximation.

La loi de Forchheimer s'écrit alors pour un écoulement unidirectionnel :

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k}V + \beta\rho V^2 \quad [5A.47]$$

Cette loi ne répond qu'en partie à nos questions dans la mesure où il n'est pas précisé si les coefficients k et β sont des propriétés intrinsèques de la structure poreuse ou dépendent de la vitesse moyenne.

Le point de vue de la TPI

Coussy n'aborde ces questions qu'en seconde analyse, et d'une façon qui relève moins de la TPI proprement dite que d'une démarche complémentaire du type macroscopisation. L'accélération est présentée comme la somme de la dérivée lagrangienne de la vitesse macroscopique et d'un terme supplémentaire lié aux effets de tortuosité ou de couplage inertiel. Le tenseur de perméabilité tel qu'il découle du bilan d'entropie est envisagé *a posteriori* comme lié aux forces de viscosité, et la notion de perméabilité intrinsèque est introduite en le divisant par la viscosité. La dépendance vis à vis de la vitesse moyenne du terme de la quantité d'accélération provenant de la tortuosité d'une part, de la perméabilité d'autre part n'étant pas précisée, la réponse à nos deux questions reste ambiguë.

Le point de vue de la prise de moyenne

On peut noter dans la démarche qui aboutit à la loi de Darcy (§ A.4.3) que le tenseur de perméabilité intrinsèque s'exprime en fonction des éléments \vec{X} et \vec{Y} qui représentent les fluctuations locales de la pression et de la vitesse. Nous avons insisté à plusieurs reprises sur le fait que ces éléments dépendent de la microstructure *en liaison avec les équations constitutives locales* adoptées pour obtenir le champ de vitesse. Il semble donc indiscutable que l'adjonction des termes inertiels dans l'équation dynamique locale se traduira non seulement par un terme supplémentaire dans la loi dynamique macroscopique, mais par une modification des effets macroscopiques de la viscosité.

Whitaker a consacré à cette question un article assez ardu¹, que nous interpréterons avec prudence... La démarche de macroscopisation telle que nous l'avons présentée dans les paragraphes précédents était rendue relativement facile par la linéarité des équations constitutives locales. Avec les termes inertiels, c'est un problème non linéaire qu'il faut traiter. Le résultat obtenu par Whitaker est exprimé de la façon suivante :

¹ Stephen Whitaker, The Forchheimer equation : a theoretical development, *Transport in Porous media*, 25, pp27-61, 1996.

$$-\bar{\nabla}P - \mu \bar{k}^{-1} \bar{\vec{V}} + \bar{F}_{ch,f} = \mu \bar{k}^{-1} \bar{f} \bar{\vec{V}} \quad [5A.48]$$

où le tenseur \bar{k} est explicitement présenté comme la perméabilité intrinsèque de la loi de Darcy. Au second membre, on trouve un nouveau tenseur \bar{f} (comme Forchheimer). Celui-ci est déterminé par une prise de moyenne sur des relations locales où figurent explicitement le champ de la vitesse locale et la viscosité.

Il est difficile de savoir si à l'issue des calculs le tenseur \bar{f} est inversement proportionnel à la viscosité. S'il en est ainsi, la viscosité disparaît du second membre de [5A.48], et on peut considérer que celui-ci représente exclusivement la quantité d'accélération moyenne. Les effets de la viscosité et les effets d'inertie seraient alors découplés. Les premiers seraient représentés au premier membre au moyen de la même perméabilité intrinsèque que dans la loi de Darcy. Les seconds seraient représentés par le second membre.

Dans le cas contraire, qui est le plus plausible, le second membre représenterait, inséparablement couplés, les effets d'inertie et des effets supplémentaires de viscosité. Le terme du premier membre ne représenterait qu'une partie des forces de viscosité, celle qui est associée à un champ de vitesse non perturbé par l'inertie.

Whitaker montre que lorsqu'un certain nombre de Reynolds (calculé avec l'épaisseur de la couche limite) est suffisamment faible sans pour autant que les effets d'inertie soient négligeables, le tenseur \bar{f} est une fonction linéaire de la vitesse moyenne. Le second membre est alors une forme quadratique des composantes du vecteur vitesse moyenne. L'équation [5A.48] se présente clairement alors comme une généralisation de la loi de Forchheimer [5A.47].

A.6 TRANSFERT DES MATIÈRES DISSOUTES. DISPERSION HYDRODYNAMIQUE

Ce paragraphe donne un aperçu de la macroscopisation de la loi de diffusion-advection :

$$\frac{\bar{J}_k}{\rho_l} = c_k \bar{V}_l - D_k \bar{\nabla} c_k \quad \text{rappel [5.8]}$$

La démarche permet de mettre en évidence le phénomène de dispersion hydrodynamique.

L'indice k désigne l'un des composants en solution, lesquels sont transportés indépendamment les uns des autres lorsque la solution est diluée. Nous omettrons donc l'indice k dans ce paragraphe, ainsi que l'indice l . Par ailleurs, le champ de la vitesse locale au sein de l'EVR, incluant les fluctuations, est supposé donné par la résolution indépendante de l'équation dynamique de Stokes, telle qu'elle a été conduite pour obtenir la loi de Darcy (§ A.4.3). Le champ de la vitesse locale est donné par :

$$\bar{\vec{V}} = \langle \bar{\vec{V}} \rangle + \bar{Y} \langle \bar{\vec{V}} \rangle \quad v_i = \langle v_i \rangle + Y_{ij} \langle v_j \rangle = (\delta_{ij} + Y_{ij}) \langle v_j \rangle$$

où le tenseur Y_{ij} représentant les fluctuations de la vitesse au sein de l'EVR est supposé connu. Le problème est de rechercher le champ de la concentration c qui satisfait

l'équation [5.8], l'équation de conservation $\text{div } \vec{J} = 0$, et la condition d'imperméabilité de la frontière solide au composant dissous. Ce champ sera recherché comme dans les paragraphes précédents sous la forme¹ :

$$c = \langle c \rangle + \vec{Z} \vec{V} \langle c \rangle = \langle c \rangle + Z_m \frac{\partial \langle c \rangle}{\partial x_m}$$

où l'inconnue est le vecteur Z_m représentatif des fluctuations de c dans l'EVR. Sans détailler une nouvelle fois les calculs, on voit que ce vecteur obéit à l'équation différentielle suivante :

$$D \frac{\partial^2 Z_m}{\partial x_i^2} = \left[\delta_{im} + \frac{\partial Z_m}{\partial x_i} \right] (\delta_{ij} + Y_{ij}) \langle v_j \rangle \quad [5A.49]$$

Le point essentiel à retenir est que le vecteur Z_m dépend à l'évidence non seulement de la morphologie de l'espace poreux qui détermine les conditions aux frontières solides, mais de la vitesse de Darcy $\langle v_j \rangle$. Ce n'est donc pas une propriété intrinsèque de l'espace poreux, contrairement aux vecteurs ou tenseurs de ce type que nous avons rencontrés dans les calculs de macroscopisation précédents.

Une fois résolue cette équation, on peut reporter la solution dans l'expression [5.8] de la densité de flux locale, puis prendre la moyenne. On obtient :

$$\frac{\langle J_i \rangle}{\rho_l} = \langle c \rangle \langle v_i \rangle + (D_{im}^{ef} + D_{im}^{disp}) \frac{\partial \langle c \rangle}{\partial x_m} \quad [5A.50]$$

avec :

$$D_{im}^{ef} = D \left[\delta_{im} + \left\langle \frac{\partial Z_m}{\partial x_i} \right\rangle \right] \quad D_{im}^{disp} = \langle Z_m Y_{ij} \rangle \langle v_j \rangle$$

Le premier de ces tenseurs, D_{im}^{ef} , est le tenseur de diffusion effectif. Après application du théorème de la moyenne, il prendra une forme identique à celle du tenseur de conductivité effective [5A.37], à ceci près que le vecteur Z_m , contrairement au vecteur X_j de la relation [5A.37], n'est pas une propriété intrinsèque de l'espace poreux mais dépend aussi de la vitesse de Darcy.

Le tenseur de dispersion D_{im}^{disp} quant à lui dépend doublement de la vitesse de Darcy $\langle v_j \rangle$: linéairement comme il ressort clairement de son expression, et par la présence de Z_m dans les coefficients de cette expression.

¹ Évitions les indices k et l . Après j vient m .

Pour préciser ces dépendances, il est intéressant de réexprimer toutes ces relations sous forme adimensionnelle au moyen des variables :

$$\hat{x}_i = \frac{x_i}{d_c} \quad \hat{Z}_m = \frac{Z_m}{d_c} \quad \langle \hat{v}_j \rangle = \frac{\langle v_j \rangle}{V}$$

où d_c est une taille de pore caractéristique et V le module de la vitesse de Darcy. Le vecteur unitaire $\langle \hat{v}_j \rangle$ est le vecteur directeur de la vitesse de Darcy. Le tenseur Y_{ij} est déjà adimensionnel. \hat{Z}_m

Après mise sous forme adimensionnelle, l'équation différentielle [5A.49] qui gouverne Z_m comporte, outre $\langle \hat{v}_j \rangle$, un seul paramètre, le **nombre de Pécelet** :

$$Pe = \frac{Vd_c}{D} \quad [5A.51]$$

qui est l'analogie du nombre de Reynolds construit avec le coefficient de diffusion moléculaire à la place de la viscosité cinématique. On en déduit que la solution est de la forme $\hat{Z}_m = f(Pe, \langle \hat{v}_j \rangle, \hat{x}_i)$, et que le tenseur de dispersion peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{D_{im}^{disp}}{D} = \langle \hat{Z}_m Y_{ij} \rangle \langle \hat{v}_j \rangle Pe \quad [5A.52]$$

Aux faibles nombres de Pécelet, c'est à dire à faible vitesse de Darcy pour un poreux donné, l'équation [5A.49] se réduit pratiquement à son premier membre. Le vecteur Z_m obéit à une équation de Laplace, comme le vecteur X_i dans le cas de la diffusion pure (§ A.4.1), et devient indépendant du champ de vitesse et du nombre de Pécelet. Selon [5A.52], le tenseur de dispersion devient négligeable par rapport au tenseur de diffusion. C'est le domaine où la diffusion moléculaire est dominante.

Aux grands nombres de Pécelet, c'est au contraire le second membre de l'équation [5A.49] qui reste pratiquement seul en jeu. Le vecteur Z_m^* est exclusivement déterminé par le champ de la vitesse adimensionnelle et devient indépendant du coefficient de diffusion moléculaire et du nombre de Pécelet. Selon [5A.52], le tenseur de dispersion devient donc proportionnel au module de la vitesse ou au nombre de Pécelet.

Toutefois, les effets d'anisotropie liés à l'orientation de la vitesse persistent. Ils peuvent dans une certaine mesure se réduire à deux coefficients scalaires de dispersion, l'un pour la *dispersion longitudinale* dans la direction de la vitesse de Darcy, l'autre pour la *dispersion transversale*¹.

¹ J. Bear & A. Verruijt, *Modelling groundwater flow and pollution* (D. Riedel pub. Comp., 1987)

A.7 COMPOSITES ET LOIS DE MÉLANGE

Dans ce paragraphe, comme aux paragraphes A.4.1 et A.4.2, nous abordons diverses méthodes d'évaluation des *coefficients de transfert effectifs* d'un milieu composite pour les phénomènes stationnaires gouvernés par une loi de transfert du type Fourier ou Fick dont le flux \vec{J} est conservatif :

$$\vec{J} = -\sigma \vec{\nabla} X \quad \text{div } \vec{J} = 0$$

X est un *potentiel*, qui est la température pour la conduction thermique. σ est la *conductivité*.

Nous utilisons par commodité le vocabulaire et les notations usuelles pour la conduction thermique, mais il est entendu que les résultats se transposent immédiatement au *coefficient de diffusion effectif* en phase gazeuse ou liquide. La filtration dans un poreux considéré comme milieu continu est gouvernée par la loi de Darcy qui a la forme fickienne. On peut dès lors traiter par ces méthodes des *milieux poreux composites* et définir leur *perméabilité intrinsèque effective*.

Il s'agit de définir la *loi de mélange* des « conductivités » représentées dans le milieu.

A.7.1 Perturbation des champs. La Théorie du Milieu Effectif

La *Théorie du Milieu Effectif* (TME) s'apparente à la problématique de la macroscopisation dans la mesure où elle traite des coefficients de transferts effectifs d'un milieu composite. Elle a été initialement développée par Maxwell pour l'étude de l'électrostatique des milieux polarisables composites.

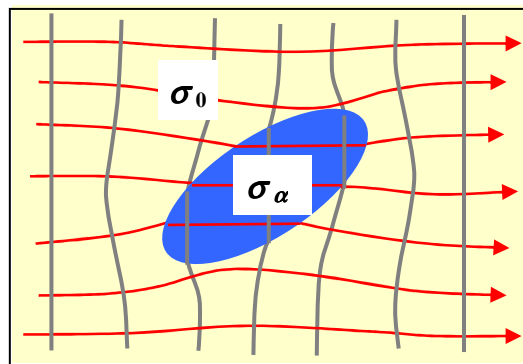


Figure 5A.1 Le champ de potentiel et les lignes de flux au voisinage d'une inclusion

Dans un milieu homogène de conductivité σ_0 où règnent un gradient de potentiel et une densité de flux uniformes, une inclusion ellipsoïdale de conductivité σ_α engendre une perturbation locale du champ (Fig. 5A.1). Ce problème peut être traité de façon exacte.

Le résultat est généralisable grâce au principe de superposition au cas du champ régnant dans un milieu comportant plusieurs constituants additionnels se présentant sous forme d'ellipsoïdes aléatoirement distribués dans l'espace. Chacun de ces constituants est caractérisé par sa conductivité σ_α , sa fraction volumique ε_α et la géométrie des ellipsoïdes, exprimée par les trois facteurs de forme $\gamma_{\alpha i}$ ($i = 1, 2, 3$).

La somme de ces 3 facteurs est égale à 1. Dans le cas particulier des *sphéroïdes* dont deux axes sont égaux, un seul facteur de forme γ_α suffit. Les deux autres s'en déduisent :

$$\gamma_{\alpha 1} = \gamma_\alpha \qquad \gamma_{\alpha 2} = \gamma_{\alpha 3} = \frac{1 - \gamma_\alpha}{2}.$$

Les facteurs γ_α varient de 0 pour les aiguilles à 1 pour les disques, en passant par 1/3 pour la sphère.

La conductivité effective σ_{ef} se calcule dans ces conditions par le procédé en trois étapes suivant.

On définit d'abord les coefficients χ_α qui représentent le rapport des gradients de potentiel régnant en moyenne dans les phases α et 0 respectivement. Avec les notations de la moyenne volumique (§ 3.2.3 ou 4.1), cela s'exprime par :

$$\langle \vec{\nabla} X \rangle_\alpha = \chi_\alpha \langle \vec{\nabla} X \rangle_0$$

Ces coefficients sont donnés par :

$$\chi_\alpha = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left[1 + \left(\frac{\sigma_\alpha}{\sigma_0} - 1 \right) \gamma_{\alpha i} \right]^{-1} \qquad [5A.53]$$

Le gradient moyen sur l'ensemble du milieu étant donné par :

$$\langle \vec{\nabla} X \rangle = \varepsilon_0 \langle \vec{\nabla} X \rangle_0 + \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \langle \vec{\nabla} X \rangle_\alpha$$

on peut aussi définir les coefficients ζ_α :

$$\langle \vec{\nabla} X \rangle_\alpha = \zeta_\alpha \langle \vec{\nabla} X \rangle$$

$$\zeta_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 + \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \chi_\alpha} \qquad \zeta_\alpha = \zeta_0 \chi_\alpha \qquad [5A.54]$$

La contribution de chacun des constituants à la densité de flux globale s'exprime au moyen de ces coefficients¹ :

¹ Les densités de flux partielles qui figurent dans cette expression sont des moyennes de phase (§ 4.1.2). Par ailleurs, le potentiel X étant défini sur toutes les phases avec, selon l'hypothèse d'équilibre local, la même moyenne sur toutes les phases (§ 3.2.3 et A.4.2), il n'y a pas de différence entre la moyenne du gradient de

$$\bar{J} = \varepsilon_0 \bar{J}_0 + \sum_i \varepsilon_\alpha \bar{J}_\alpha = \varepsilon_0 \sigma_0 \langle \bar{\nabla} X_0 \rangle + \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \sigma_\alpha \langle \bar{\nabla} X_\alpha \rangle = \left[\varepsilon_0 \zeta_0 \sigma_0 + \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \zeta_\alpha \sigma_\alpha \right] \langle \bar{\nabla} X \rangle$$

L'expression entre crochets est la conductivité effective σ_{ef} du composite :

$$\sigma_{eff} = \varepsilon_0 \zeta_0 \sigma_0 + \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \zeta_\alpha \sigma_\alpha \quad [5A.55]$$

Celle-ci peut s'interpréter comme la somme des contributions des constituants. Or, selon [5A.54], chacun des coefficients ζ_α dépend de *tous* les autres coefficients χ_β , c'est à dire, selon [5A.53], des propriétés de *tous les autres composants* du milieu.

La TME montre ainsi que dans un composite, les rôles joués par les différentes phases dans les transferts sont *essentiellement interdépendants*. Cette importante conclusion est également mise en évidence, mais de façon moins explicite, par la méthode de la moyenne, comme on l'a signalé en note au paragraphe A.4.2.

L'utilisation pratique de ces formules est limitée par deux conditions. D'une part, le milieu composite est défini par un composant continu indicé 0 qui contient tous les autres sous forme d'inclusions, et joue de ce fait un rôle particulier. D'autre part, les formulations [5A.53] à [5A.55] ne sont applicables en toute rigueur que si toutes les fractions volumiques ε_α sont suffisamment petites pour que la perturbation du champ engendrée par chaque inclusion n'interfère pas avec celle de ses voisines.

Cette méthode a été appliquée par Daniel A. De Vries à l'évaluation de la conductivité thermique des sols partiellement saturés d'eau liquide¹. Le composant continu est l'un des deux fluides se partageant l'espace poreux. Lorsque les fluides sont tous deux continus, on sort du cadre du modèle. Par ailleurs, la condition de non interférence entre inclusions voisines est fort mal remplie. La relation [5A.55] résiste pourtant remarquablement à ces mauvais traitements et fournit des évaluations cohérentes de la conductivité effective du milieu, moyennant un ajustement empirique des facteurs de forme.

Outre ces applications pratiques, la TME éclaire les rôles joués par chacun des constituants et leurs interactions dans les phénomènes de conduction. Elle permet de mettre en évidence les phénomènes coopératifs au sein des milieux composites, ce que fait aussi la théorie de la prise de moyenne. Celle-ci est certes plus générale que la TME : elle ne s'applique pas seulement aux phénomènes stationnaires régis par une loi de type Fick ou Fourier, et ne présuppose aucune morphologie particulière des constituants du composite. Mais c'est au prix d'une moins bonne lisibilité des calculs. On retrouve cependant dans les deux approches les mêmes

potentiel et le gradient du potentiel moyen. En effet, le théorème de la moyenne [5.13] (§ 3.4.1) s'applique dans ce cas sans intégrale interfaciale puisque le potentiel est défini sur toutes les phases.

¹ D.A. De Vries, Thermal properties of soils in *Physics of plant environment*. Van Wijk, Amsterdam (1963)

questions essentielles. Nous aurons l'occasion de faire appel à la TME dans les chapitres suivants.

A.7.2 La Théorie du milieu effectif en réseaux de conductances. Méthode autocohérente

Il existe une autre forme de la Théorie du Milieu Effectif qui s'applique aux réseaux de conducteurs¹. Chaque élément du réseau est une conductance notée g . z est le nombre de conducteurs connectés à chaque nœud du réseau, 6 par exemple pour le réseau cubique. Si dans un réseau où toutes les conductances ont la même valeur g_0 on introduit une seule conductance différente g_α , la chute de potentiel aux bornes de ce conducteur est localement perturbée d'un facteur :

$$\frac{g_0 - g_\alpha}{Zg_0 + g_\alpha} \quad \text{avec} \quad Z = \frac{z}{2} - 1$$

Prenons maintenant un réseau formé de diverses conductances g_α occupant la fraction x_α des branches du réseau et distribuées aléatoirement. Ce réseau est équivalent à un réseau formé de conductances identiques g , dont la valeur est telle que la somme des perturbations apportées par chacun des éléments de conductance g_α soit nulle :

$$\sum_{\alpha} \frac{g - g_\alpha}{Zg + g_\alpha} x_\alpha = 0$$

Cette méthode de calcul est appelée *autocohérente*. L'avantage de cette forme de la TME est que toutes les valeurs de conductance jouent le même rôle. En revanche, la limitation liée à l'interférence entre les différentes perturbations demeure, mais prend un aspect nouveau. Le principe de superposition des perturbations cesse de s'appliquer quand la fraction x_α de l'un des constituants s'approche du seuil de percolation. Nous y reviendrons au chapitre 9.

Pour passer de la notion de conductance à celle de conductivité, et appliquer la méthode à la conductivité équivalente d'un milieu composite, il faut se donner un certain nombre de règles pour représenter celui-ci par un réseau dont les branches sont occupées par les différentes phases qui composent le milieu. Contrairement aux réseaux de pores que nous avons évoqués jusqu'ici (Chap. 3, § 1.1.2), le réseau comprendra des branches occupées par les phases solides et des branches occupées par des pores contenant l'une des phases fluides présentes dans l'espace poreux. La conductivité effective σ_{eff} du composite est la solution de l'équation suivante :

$$\sum_{\alpha} \frac{\sigma - \sigma_\alpha f_\alpha}{Z\sigma + \sigma_\alpha f_\alpha} x_\alpha = 0 \quad [5A.56]$$

¹ Scot Kirkpatrick, Percolation and conduction, *Review of modern physics*, 45 N°4, 1973.

où les f_α sont des facteurs de forme. Toute la difficulté est de définir les constituants du réseau, leurs facteurs de forme f_α et les fractions x_α , en liaison avec la distribution granulométrique du solide, la distribution porométrique de l'espace occupé par la ou les phases fluides, et la fraction volumique ε_α de ces divers composants du milieu, afin de parvenir à le représenter de façon cohérente sous la forme d'un réseau. Cette difficulté se présente pour les simples réseaux de pores utilisés pour modéliser le transport dans l'espace poreux. Elle est aggravée dans le cas de la conduction par la nécessité d'intégrer dans le réseau des liens représentant le solide. Nous reviendrons sur ces problèmes difficiles au chapitre 9.

A.7.3 Méthode de renormalisation

Le principe de la *renormalisation* a été développé en liaison avec la théorie de la percolation pour les réseaux binaires. Il peut également être employé au calcul de la conductivité effective d'un milieu composite conçu comme un réseau de conductances définies selon des règles qui peuvent présenter plusieurs variantes, comme on l'a indiqué au paragraphe précédent¹.

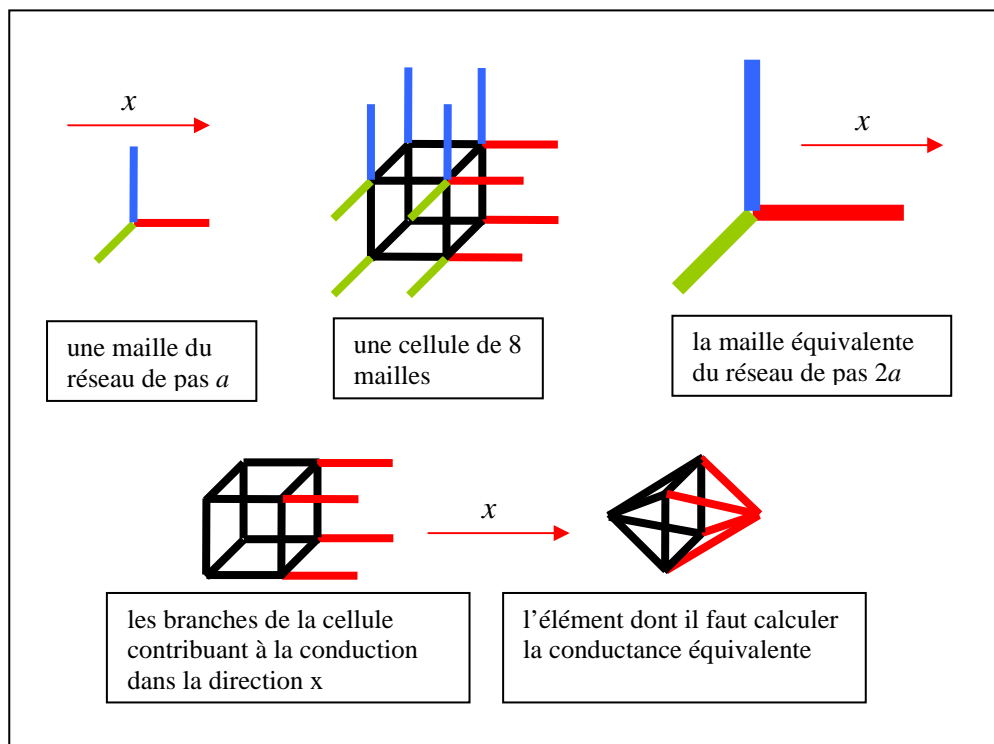


Fig.5A.2 Schéma de renormalisation dans un réseau cubique de liens

¹ King P.R., The use of renormalization for calculating effective permeability. *Transport in porous media*, 4 (N°1), 1989.

Hinrichsen E.L. *et al.* A fast algorithm for estimating large scale permeabilities of correlated anisotropic media. *Transport in porous media*, 12 (N°1), 1993.

Soit un réseau de conductances g dont la valeur obéit à une loi de probabilité $P(g)$ (différentielle ou cumulative). Cette loi peut être définie par une fonction continue ou, comme précédemment, par des valeurs discrètes g_α , occupant la fraction x_α des branches du réseau. Ces conductances sont distribuées aléatoirement dans l'espace. Définissons une cellule élémentaire (Fig. 5A.2) formée de conductances tirées au hasard selon la loi $P(g)$, et calculons sa conductance équivalente. En générant un grand nombre de ces cellules, on réalise un échantillonnage du milieu qui permet d'évaluer la distribution des conductances équivalentes, $P_1(g)$. Cette opération s'appelle *renormalisation à l'échelle 2*, car la taille de la cellule élémentaire est le double de celle des branches initiales.

La distribution $P_1(g)$ peut maintenant être utilisée pour construire un nouveau réseau de maille double, lequel peut à son tour être renormalisé et donner naissance à une distribution $P_2(g)$, etc... On constate que lorsqu'on itère l'opération, les distributions successives obtenues sont de plus en plus étroites, jusqu'à converger vers un Dirac (ou un échelon) centré sur une valeur unique g_∞ , qui est acceptée comme conductance équivalente du réseau.

A.8 CONTRAINTE VISQUEUSE. LOI DE POISEUILLE

Le comportement newtonien s'exprime de la façon la plus générale par la relation tensorielle [5A.25] (§ A.2.4). Pour les problèmes d'écoulement unidirectionnels cisailés, on peut éviter le formalisme tensoriel en admettant une loi de comportement simple qui découle de la loi générale.

Pour un écoulement cisailé de direction x où la vitesse $v_x(z)$ n'est fonction que de la coordonnée z , la contrainte visqueuse s'exerçant en tout point d'un plan de normale extérieure \vec{z} est de direction x et s'exprime par :

$$\tau = \mu \frac{dv_x}{dz}$$

De même pour l'écoulement dans un tube de section circulaire où la vitesse $v(r)$ ne dépend que de la coordonnée radiale r , la contrainte visqueuse s'exerçant en tout point d'un cylindre coaxial à la paroi du tube est de direction x et s'exprime par :

$$\tau = \mu \frac{dv_x}{dr}$$

Cette relation est suffisante pour démontrer la loi de Poiseuille [5.23].

EXERCICE : loi de Poiseuille

On étudie l'écoulement de direction x de vitesse locale $v_x(r)$ dans un tube de rayon R . On suppose que la pression n'est fonction que de x et varie linéairement le long du tube.

1) Exprimer la force visqueuse s'exerçant sur un cylindre coaxial au tube, de rayon r et de longueur dx .

2) Faire le bilan des forces visqueuses sur une couronne cylindrique de rayons r et $r + dr$, et de longueur dx .

- 3) Faire le bilan des forces de pression sur les sections droites de cet élément.
- 4) Exprimer l'équilibre des forces sur cet élément et en déduire l'équation différentielle à laquelle obéit la vitesse locale $v_x(r)$.
- 5) Intégrer cette équation en admettant que la vitesse est maximale sur l'axe du tube ($r = 0$) et s'annule à la paroi ($r = R$).
- 6) Par intégration sur la section du tube, exprimer le débit volumique de l'écoulement et la vitesse moyenne du fluide dans la section.

1) L'aire latérale du cylindre sur laquelle s'exerce la contrainte visqueuse est $2\pi r dx$. La force visqueuse est donc :

$$df_v = 2\pi\mu r \frac{dv_x}{dr} dx$$

2) Le bilan des forces visqueuses sur l'intérieur et l'extérieur de la couronne cylindrique est la différentielle de cette expression :

$$d^2 f_v = 2\pi\mu d\left[r \frac{dv_x}{dr}\right] dx = 2\pi\mu \frac{d}{dr}\left[r \frac{dv_x}{dr}\right] dr dx$$

3) L'élément d'aire sur lequel s'appliquent les deux forces de pression est $d(\pi r^2) = 2\pi r dr$. La pression agissant sur les surfaces vers l'intérieur, le bilan s'écrit :

$$d^2 f_p = -2\pi \frac{dP}{dx} r dr dx$$

4) En l'absence d'effet d'inertie, la somme des forces de pression et de viscosité est nulle. Ce qui donne l'équation différentielle suivante pour la vitesse $v(r)$:

$$\frac{d}{dr}\left[r \frac{dv_x}{dr}\right] = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} r$$

5) Le gradient de pression étant constant, la solution s'obtient par deux intégrations successives, en tenant compte des deux conditions en $r = 0$ et en $r = R$:

$$r \frac{dv_x}{dr} = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} \frac{r^2}{2} \qquad v_x(r) = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} \frac{r^2 - R^2}{4}$$

Le profil de vitesse le long d'un rayon est parabolique.

6) Le débit volumique s'obtient en intégrant la vitesse, l'aire élémentaire étant $d(\pi r^2)$. La vitesse moyenne est :

$$V = \frac{1}{4\mu} \frac{dP}{dx} \frac{1}{\pi R^2} \int_{r=0}^{r=R} (r^2 - R^2) d(\pi r^2) \qquad V = -\frac{1}{4\mu} \frac{dP}{dx} \frac{R^2}{2} = -\frac{d^2}{32\mu} \frac{dP}{dx}$$

A.9 APERÇU DES TRANSFERTS HORS D'ÉQUILIBRE

Nous donnons ici deux exemples des phénomènes de transfert « anormaux » évoqués au paragraphe 3.3.3, c'est à dire ne satisfaisant pas la condition d'équilibre local.

A.9.1 Conduction transitoire en milieu composite

L' « équation de la chaleur » et deux solutions de référence

L'équation qui gouverne l'évolution spatio-temporelle de la température pour la conduction pure en milieu homogène est (§ 2.3) :

$$C \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \operatorname{div} \vec{\nabla} T = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \Delta T = 0 \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\lambda}{C} \quad [5A.57]$$

La *diffusivité thermique* α (m^2s^{-1}), quotient de la conductivité ($\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$) et de la capacité thermique volumique ($\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$), est la propriété fondamentale pour caractériser la *cinétique* des phénomènes transitoires, tandis que dans les phénomènes stationnaires, seule la conductivité intervient.

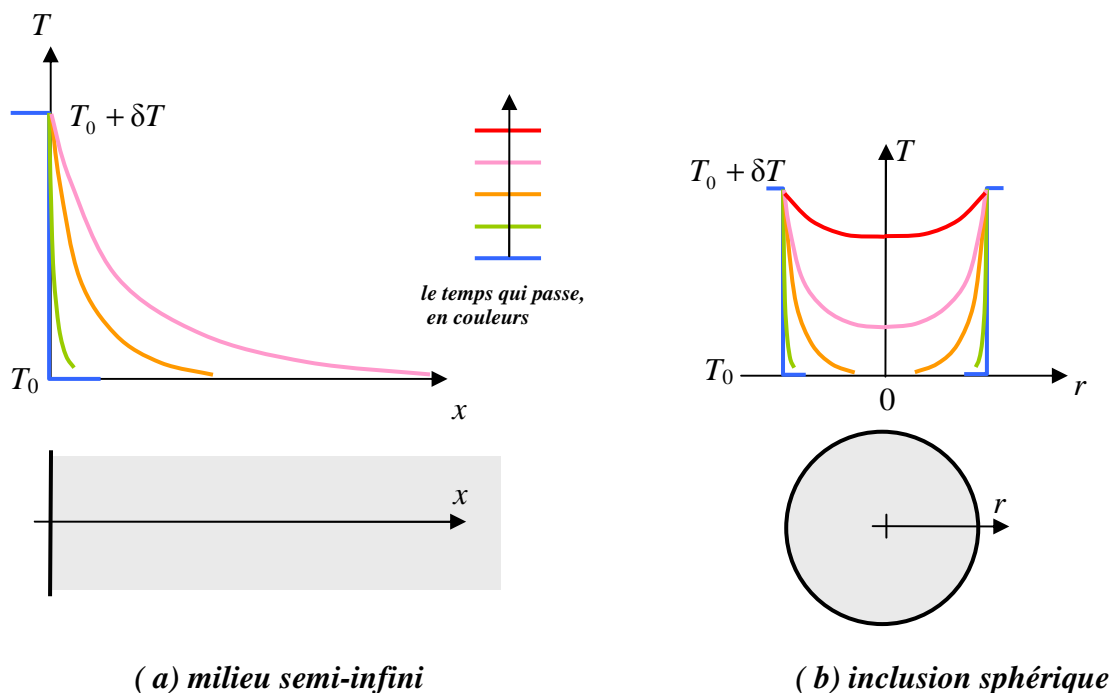


Figure 5A.3 Propagation d'un échelon de température

L'une des solutions classiques de cette équation (Fig. 5A.3-a, voir paragraphe A.1.1 en annexe du chapitre 7), pour un milieu semi infini ($x > 0$), est la réponse à l'accroissement de température instantané δT (échelon) imposé sur le plan $x = 0$ à l'instant $t = 0$:

$$T - T_0 = \delta T \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right]$$

Les profils de température successifs se déduisent de l'un d'eux par une affinité sur l'axe des x dont le rapport progresse comme $\sqrt{\alpha t}$.

Une autre référence utile (mais de forme mathématique plus complexe) est la réponse à l'échelon δT appliqué à la surface d'une inclusion sphérique (Fig. 5A.3-b).

Propagation en milieu diphasique

Ces deux phénomènes élémentaires de propagation vont nous permettre d'imaginer qualitativement ce qui peut se produire en milieu composite. Nous nous limitons au cas du milieu diphasique, et nous supposons que les deux substances (indices 1 et 2) occupent l'espace de telle façon qu'il existe un EVR structural statistiquement invariable dans l'espace. Diverses configurations spatiales des deux composants peuvent être envisagées. Nous en retiendrons trois :

a) La phase 1 est entièrement contiguë, c'est à dire qu'elle occupe un domaine connexe unique *a priori* illimité. La phase 2 se présente exclusivement sous forme d'inclusions, elle occupe une multitude de domaines séparés les uns des autres et *a priori* de formes et tailles variables. La phase 2 est moins diffusive que la phase 1, $\alpha_2 < \alpha_1$.

b) Même configuration spatiale, mais $\alpha_2 > \alpha_1$.

c) Les deux phases sont entièrement contiguës. Rappelons (Chap. 1, § 1.1) que ce n'est concevable que dans un espace tridimensionnel, ce qui nous interdit de représenter valablement le milieu sur le papier. Pour fixer les idées, supposons $\alpha_2 < \alpha_1$.

L'équation de la chaleur [5A.57] s'applique dans chacun des domaines occupés par les composants 1 et 2, qu'ils soient contigus à grande échelle ou limités à une inclusion, avec une cinétique gouvernée par la diffusivité propre du domaine, mais sans doute aussi par celle de son environnement. En effet, à la frontière de tous les domaines s'applique la condition de conservation du flux normal que nous avons déjà rencontrée au paragraphe A.4.2 :

$$\lambda_1 \vec{n}^1 \vec{\nabla} T \Big|_1 = \lambda_2 \vec{n}^1 \vec{\nabla} T \Big|_2 \quad \text{sur } A_{12} \quad \text{rappel [5A.38]}$$

Cette condition engendre un couplage plus ou moins important entre les cinétiques de propagation dans les différents domaines spatiaux.

Soumettons un domaine semi infini $x > 0$ de l'un des trois composites envisagés à un échelon de température. C'est une sollicitation très brutale, qui a des chances d'engendrer des phénomènes échappant à l'équilibre local dans le domaine spatial et temporel, comme on l'a annoncé aux paragraphes 3.3.2 et 3.3.3.

Évitons de nous placer aux temps courts : sur la figure 5A.3-a, la courbe verte suggère que la sollicitation ne s'est propagée que sur une distance insuffisamment grande par rapport à la taille de l'EVR, y engendrant un gradient de température énorme et certainement incompatible avec toute démarche de macroscopisation.

Une fois passée la tempête, on peut imaginer dans les cas a) et b) que la sollicitation se propage dans la phase contiguë 1 d'une façon qui ressemble à celle qui est représentée sur la

figure 5A.3-a, mais plus ou moins perturbée, y compris dans l'allure générale de la courbe, par l'échange avec les inclusions de phase 2.

Dans le cas a), $\alpha_2 < \alpha_1$, les inclusions de faible diffusivité réagissent lentement à la sollicitation qui arrive à leur frontière. On peut imaginer dans chaque inclusion une évolution du type de celle de la figure 5A.3-b, perturbée cependant par l'augmentation de la température environnante qui a lieu simultanément.

Dans le cas b), $\alpha_2 > \alpha_1$ au contraire, l'augmentation de la température environnante se propage très vite dans les inclusions, qui restent en permanence à température quasi uniforme proche de celle qui règne localement dans la phase 1. C'est dans ce cas la phase 1 qui impose la cinétique de la température dans les inclusions de phase 2, dont la diffusivité n'est plus le principal facteur limitant.

Enfin dans le cas c), on s'attend à une propagation du type de la figure 5A.3-a dans chacune des phases en parallèle, avec une cinétique différente dans chacun des domaines, et une allure des courbes altérée du fait de l'échange entre les deux phases.

Modèles à deux températures

Ce type de problème est en général traité au moyen d'un « modèle à deux températures ». Deux champs de température $T_1(M, t)$ et $T_2(M, t)$ coexistent en tout point M du domaine, représentant la température moyenne sur l'EVR de chacune des phases. Chacun de ces champs est gouverné par une équation de conduction avec des conductivités effectives A_1 et A_2 et comprenant une source. Les équations s'écrivent, en tenant compte des règles du paragraphe 4.1.2 :

$$\varepsilon_1 C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} - A_1 \Delta T_1 = S \qquad \varepsilon_2 C_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} - A_2 \Delta T_2 = -S$$

Les deux sources opposées représentent les échanges thermiques entre phases au sein de l'EVR. La loi d'échange la plus fréquemment adoptée exprime que la source est proportionnelle à l'écart de température entre phases.

$$S = h(T_2 - T_1)$$

h est un coefficient d'échange volumique ($\text{Jm}^{-3}\text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$). Les conductivités effectives sont celles de chacune des phases, prise seule dans le composite¹, c'est à dire déterminée par macroscopisation comme au paragraphe A.4.1. Cela assure une relative robustesse du jeu d'équations dans deux cas limites :

¹ Dans les cas a) et b) où la phase 2 n'est pas contiguë, la conductivité effective A_2 est nulle.

▪ Conduction dans un composite où une seule phase est conductrice. Il n'y a dans ce cas qu'une température en jeu, et la conductivité effective est bien celle qui a été définie au paragraphe A.4.1.

▪ Conduction dans un milieu à deux composants conducteurs sous condition d'équilibre local. Il s'agit du cas limite où la structure du composite assure un coefficient d'échange infini, tel que les deux températures moyennes soient égales en tout point et à tout instant, sans pour autant que l'échange entre les deux phases s'annule. Par addition des deux équations, on obtient l'équation de la chaleur pour un milieu dont la capacité thermique est $\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2$ et la conductivité¹ $A_1 + A_2$.

La validité des modèles à deux températures demanderait à être examinée soigneusement à la lumière des notions de la prise de moyenne. Il y a peu de chances pour que l'on puisse justifier ce type d'équations en toute généralité. Parmi les questions qui se posent, on peut mettre en doute, en méditant la figure 5A.3-b, la signification d'une température moyenne de phase calculée sur des inclusions isolées les unes des autres qui peuvent être de tailles fort différentes. De même, la loi d'échange entre phases linéairement liée à la différence des températures moyennes, apparaît comme une représentation bien simpliste du processus de transfert transitoire qui se déroule de part et d'autre de l'interface.

Les modèles à deux températures doivent être considérés comme des simplifications qui permettent de procéder à des calculs dans les cas où la macroscopisation est en échec et s'avère incapable de démontrer la forme des équations macroscopiques, et même leur existence. Les coefficients qui y figurent sont difficiles à déterminer. Les deux conductivités effectives ne sont évidemment pas accessibles à l'expérience. On ne peut les évaluer qu'en fixant pour chacune d'elles une valeur du coefficient de tortuosité, estimable à la rigueur si on dispose d'informations suffisantes sur la microstructure du composite. Le coefficient d'échange quant à lui n'est identifiable, une fois fixées les conductivités, que par simulation numérique et ajustement sur des mesures effectuées au cours d'expériences transitoires. Les évaluations obtenues par une expérience donnée, vraisemblablement tributaires des conditions expérimentales, ne sont pas nécessairement utilisables pour simuler le processus de transfert dans des conditions trop différentes. Ces modèles apparaissent ainsi comme médiocrement prédictifs, mais a-t-on un autre choix lorsqu'on a affaire à un processus qui, faute d'équilibre local, échappe à une rigoureuse démarche de macroscopisation ?

A.9.2 *Imbibition capillaire spontanée*

L'imbibition sera étudiée au chapitre 7 au moyen de la loi de Darcy généralisée à l'occupation diphasique de l'espace poreux, et en admettant l'hypothèse de l'équilibre local qui garantit notamment la validité de la caractéristique capillaire quasi statique. Dans ce paragraphe, nous

¹ Voilà pourquoi on a parlé de « relative robustesse » du modèle à deux températures. La somme des conductivités effectives de chacune des phases considérée comme seule conductrice n'est pas la conductivité effective du milieu constitué de ces deux phases en présence l'une de l'autre. C'est ce qu'on a remarqué en note au paragraphe A.4.2.

examinons des écoulements transitoires sous l'effet de la capillarité et des forces visqueuses qui conduisent à s'interroger sur la validité de l'hypothèse de l'équilibre local.

L'imbibition spontanée se produit quand un milieu poreux initialement vide est mis en contact avec un liquide mouillant sur une de ses frontières. Supposons pour simplifier que l'imbibition se produit sans gravité et sous vide à partir d'une surface plane où est maintenue une pression de liquide nulle. Admettons aussi que l'inertie est négligeable. L'imbibition est contrôlée dans ces conditions par la capillarité qui engendre une pression négative au niveau des interfaces capillaires et par la résistance à l'écoulement opposée par les forces visqueuses.

Imbibition spontanée d'un capillaire

En vue d'une première évaluation du rôle de ces deux forces, considérons l'imbibition d'un simple capillaire de diamètre d . Soit $X(t)$ la position instantanée de l'interface capillaire sphérique de diamètre d , le liquide étant supposé parfaitement mouillant. Les effets d'inertie étant supposés négligeables, la loi de Poiseuille [5.23] s'applique à cet écoulement transitoire dont la vitesse moyenne instantanée dans toute section est la dérivée de $X(t)$:

$$V = \frac{dX}{dt} = -\frac{d^2}{32\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad \text{rappel [5.23]}$$

Le gradient de pression est uniforme le long du capillaire à un instant donné. La pression est nulle en $x = 0$ et en $x = X$, elle est déterminée par la loi de Laplace. On a donc :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{4\sigma}{d} \frac{1}{X} \quad X \frac{dX}{dt} = \frac{\sigma d}{8\mu} \quad X = \sqrt{\frac{\sigma d}{4\mu} t} \quad [5A.58]$$

Dullien¹ a montré que ce résultat peut être généralisé à un capillaire de diamètre aléatoirement variable, en remplaçant d par un diamètre caractéristique d_c représentatif de la distribution des diamètres (voir paragraphe suivant A.9.3).

On constate que la longueur mouillée du capillaire progresse comme \sqrt{t} , et d'autant plus « vite » que le diamètre caractéristique du capillaire est plus grand. Cette dynamique d'imbibition qui favorise les capillaires de plus grand diamètre est susceptible d'entrer en conflit avec la loi quasi statique d'occupation de l'espace poreux par le liquide mouillant, qui veut qu'à saturation croissante (ou à pression capillaire décroissante), les pores de plus petit diamètre se remplissent les premiers.

Que nous apprennent ces éléments sur la propagation de l'interface capillaire lors de l'imbibition spontanée d'un milieu poreux supposé représentable par un réseau de capillaires (Chap. 1, Fig. 1.3) ? Aucun chemin n'est évidemment tracé à l'avance à travers le réseau, c'est la dynamique de la capillarité et de la viscosité qui les construit. On s'attend cependant à

¹ DULLIEN F.A.L. *Porous media : fluid transport and pore structure*. Academic press, 1992

ce que l'interface capillaire progresse de façon privilégiée le long de lignes qui maximisent le diamètre moyen de capillaire. Par ailleurs, ces chemins sont interconnectés. Dans chacun d'eux la vitesse de progression de l'interface dépend de celle qui a lieu dans les autres chemins. Malgré la grande complexité du processus, on peut s'attendre, dans un réseau à large distribution porométrique, à l'apparition de digitations capillaires empruntant les chemins les plus larges.

La région du massif occupée à un instant donné par ces digitations peut avoir une extension spatiale non négligeable. Dans cette région, le liquide a pénétré par des voies de grand diamètre caractéristique, tandis que des domaines plus ou moins étendus occupés par des pores plus fins n'ont pas été atteints par les digitations¹. Ce mode d'occupation de l'espace poreux qui résulte d'une *dynamique spontanée* est incompatible avec celui que produit l'imbibition *quasi statique sous pression capillaire contrôlée* (Chap. 3, § 1.2). Dans ce dernier cas, le fluide mouillant occupe au contraire l'espace poreux par des chemins de percolation qui passent par les pores les plus fins accessibles à une pression capillaire donnée.

Dans la région intéressée à un instant donné par les digitations, l'imbibition se déroule *hors équilibre local*.

A.9.3 Imbibition spontanée d'un capillaire de section variable

Nous proposons à titre d'exercice le calcul développé par Dullien de la progression de la longueur mouillée dans un capillaire de diamètre $d(x)$ aléatoirement variable.

EXERCICE : imbibition spontanée d'un capillaire de section variable

Le diamètre du tube d varie avec l'abscisse x . Ces variations sont aléatoires, de sorte que sur une longueur l suffisante de tube, on trouve une distribution invariable des valeurs de d selon la longueur, avec un diamètre moyen constant :

$$d_m = \frac{1}{l} \int_a^{a+l} d(x) dx$$

ainsi que d'autres moyennes que nous définirons par la suite.

La progression de l'interface capillaire est définie par $X(t)$. Les effets d'inertie sont négligés. La pression est nulle en $x = 0$. En $x = X$, elle est déterminée par la loi de Laplace. La loi de Poiseuille s'applique localement et instantanément le long de la région mouillée du capillaire :

¹ Cette situation est comparable dans une certaine mesure à celle qui a été décrite pour la conduction transitoire dans un milieu contenant des inclusions beaucoup moins diffusives (§ A.9.1, situation a). Les régions constituées de pores fins qui ne sont pas atteintes par les digitations capillaires se rempliront avec retard par échange de liquide avec les zones mouillées par les digitations. C'est un processus de retour à l'équilibre local.

$$V(x) = -\frac{[d(x)]^2}{32\mu} \frac{\partial P}{\partial x}$$

1) Au moyen de la conservation du débit, exprimer la vitesse d'écoulement locale en fonction de la vitesse de l'interface $\frac{dX}{dt}$.

2) Exprimer le gradient de pression local et instantané. Intégrer le long de la région mouillée.

3) En introduisant la moyenne :

$$M_{-4} = \frac{1}{l} \int_0^l [d(x)]^{-4} dx$$

établir l'équation différentielle à laquelle obéit $X(t)$.

4) Pendant un intervalle de temps Δt , l'interface progresse d'une distance ΔX suffisante pour contenir un échantillonnage représentatif de la distribution des diamètres, mais néanmoins petite par rapport à X . Intégrer l'équation différentielle obtenue à la question précédente entre X et $X + \Delta X$ (ou entre t et $t + \Delta t$)

5) En introduisant la moyenne M_3 du cube du diamètre, et en remplaçant les Δ par d , reformuler l'équation différentielle qui gouverne $X(t)$. Montrer que l'interface progresse en \sqrt{t} comme dans un capillaire de diamètre constant (§ A.9.2), et donner le diamètre caractéristique d_c du capillaire équivalent.

Notons tout d'abord que la pression au niveau de l'interface capillaire varie au cours du temps en fonction du diamètre du capillaire à l'abscisse X où elle se trouve. Les variations de pression se répercutent via la loi de Poiseuille sur la vitesse de progression de l'interface. Il s'agit donc d'un écoulement fluctuant. On va montrer que ces fluctuations ont lieu autour d'une progression de l'interface en \sqrt{t} en moyenne, comme dans un tube de diamètre uniforme.

1) La vitesse d'écoulement instantanée varie le long du capillaire en raison inverse de la section d'écoulement :

$$V(x) = \frac{dX}{dt} \frac{[d(X)]^2}{[d(x)]^2}$$

2) En reportant dans la loi de Poiseuille on obtient le gradient de pression :

$$\frac{1}{32\mu} \frac{\partial P}{\partial x} = -[d(x)]^{-4} [d(X)]^2 \frac{dX}{dt}$$

La chute totale de pression se calcule donc par intégration le long du capillaire. Compte tenu des conditions de pression en $x = 0$ et en $x = X$:

$$\frac{1}{32\mu} P(X) = \frac{1}{32\mu} \frac{4\sigma}{d(X)} = [d(X)]^2 \frac{dX}{dt} \int_0^X [d(x)]^{-4} dx$$

3) Dès que la longueur mouillée est suffisante pour contenir un échantillonnage représentatif des diamètres, on peut utiliser la moyenne M_{-4} de la puissance -4 du diamètre pour exprimer l'intégrale qui figure au second membre :

$$\int_0^X [d(x)]^{-4} dx = M_{-4} X$$

Séparons les variables X et t :

$$X [d(X)]^3 dX = \frac{\sigma}{8\mu} \frac{1}{M_{-4}} dt$$

4) Intégrons sur un intervalle de temps Δt durant lequel la longueur mouillée progresse d'une distance ΔX suffisante pour balayer un échantillonnage représentatif des diamètres, tout en restant petite par rapport à X . L'intégration se fait en considérant X comme constant :

$$X \int_X^{X+\Delta X} [d(x)]^3 dx = \frac{\sigma}{8\mu} \frac{1}{M_{-4}} \Delta t$$

5) En introduisant la moyenne $M_3 = \frac{1}{l} \int_0^l [d(x)]^3 dx$, on exprime l'intégrale qui figure au premier membre :

$$XM_3 \Delta X = \frac{\sigma}{8\mu} \frac{1}{M_{-4}} \Delta t \qquad X \frac{\Delta X}{\Delta t} = X \frac{dX}{dt} = \frac{\sigma}{8\mu} \frac{1}{M_3 M_{-4}}$$

Cette équation différentielle est identique à [5A.58] établie pour un capillaire de diamètre constant d , il suffit pour le vérifier de définir le diamètre caractéristique d_c par :

$$d_c = \frac{1}{M_3 M_{-4}}$$

De par sa définition, le diamètre d_c est inférieur au plus petit des diamètres de la distribution, et ce, d'autant plus que celle-ci est étalée.

Chap. 6 Transport isotherme dans l'espace poreux

1 LOIS DE TRANSPORT DANS L'ESPACE POREUX OCCUPÉ PAR UNE OU DEUX PHASES : COMPLÉMENTS	275
1.1 DIFFUSION ET FILTRATION EN POREUX OCCUPÉ PAR DEUX FLUIDES IMMISCIBLES.....	276
1.1.1 Partage diphasique de l'espace poreux et macroscopisation.....	276
1.1.2 Diffusion	277
Effets d'hystérésis.....	277
1.1.3 Filtration, perméabilités relatives	278
1.2 DISTRIBUTION POROMÉTRIQUE ET TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE. EFFETS KNUDSEN ET KLINKENBERG.....	281
1.2.1 Les mécanismes de transport en phase gazeuse	281
Le libre parcours moyen	282
Le nombre de Knudsen. Les différents régimes de transport.....	282
Transport en poreux en régime intermédiaire	282
1.2.2 Diffusion binaire. L'effet Knudsen.....	283
1.2.3 Filtration des gaz en poreux. L'effet Klinkenberg	285
1.2.4 Filtration et diffusion simultanées en phase gazeuse.....	287
1.3 TRANSPORT AVEC CHANGEMENT DE PHASE. TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL.....	289
1.3.1 Changement de phase, équilibre local et couplage des modes de transport.....	289
1.3.2 Effet du changement de phase sur les coefficients de transport	291
Saturations résiduelles et changement de phase.....	292
États de saturation résiduelle et adsorption	292
L'effet principal du changement de phase	293
1.3.3 Coefficients de transport d'une vapeur condensable.....	294
Le coefficient de diffusion de la vapeur.....	294
La perméabilité à la vapeur pure.....	295
2 UNE CLASSIFICATION DES PROCESSUS DE TRANSPORT ISOTHERME. ÉQUATIONS CONSTITUTIVES. CONDITIONS AUX FRONTIÈRES	296
2.1 DÉFINITIONS GÉNÉRALES. VOCABULAIRE.....	296
2.1.1 Les concepts et outils théoriques et leur mise en œuvre	296
2.1.2 Équations de bilan et lois de transport, capacités	298
2.1.3 Principaux types de conditions aux frontières et aux interfaces internes.	298
Interface entre deux poreux.....	299
Réfraction à l'interface	300
2.2 FILTRATION SOUS ATMOSPÈRE ISOBARE D'UN LIQUIDE CAPILLAIRE ÉVENTUELLEMENT VOLATIL.....	301
2.2.1 Filtration diphasique immiscible	301
2.2.2 L'équation de Richards en Ψ	302
2.2.3 Filtration sous atmosphère isobare d'un liquide volatil.....	304
Conservation de la masse	304
Loi de transport	305
2.2.4 Force gravitaire et force capillaire. Transport sous gravité négligeable.....	306
Équation de Richards hors gravité	306
Équation de diffusion non linéaire en θ , diffusivité hydrique	306
Milieux hygroscopiques, équation en ϕ	307
2.2.5 La variation des coefficients de transport avec la saturation.....	308
2.3 FILTRATION D'UN LIQUIDE VOLATIL ET DE SA VAPEUR PURE	310
2.4 ÉQUATIONS CONSTITUTIVES LINÉARISÉES	311

2.5 TRANSPORT D'UN GAZ OU COMPOSANT GAZEUX NON CONDENSABLE	312
2.5.1 Filtration d'un gaz saturant l'espace poreux	312
2.5.2 Diffusion isobare d'un composant gazeux.....	313
2.6 TRANSPORT EN POREUX DES MATIÈRES DISSOUTES EN PHASE LIQUIDE	314
2.6.1 Diffusion en phase liquide immobile.....	314
Fixation des solutés.....	315
2.6.2 Advection et diffusion-dispersion.....	315
2.7 AUTRES PROCESSUS DE TRANSPORT ISOTHERME	316
ANNEXES ET EXERCICES.....	316
A.1 FILTRATION DIPHASIQUE. MACROSCOPISATION	316
A.2 TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE ET THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ	318
A.2.1 Distribution des vitesses moléculaires	318
A.2.2 Libre parcours moyen et propriétés de transport du milieu continu.....	319
La viscosité	319
Le coefficient d'autodiffusion et la viscosité cinématique.....	320
La conductivité et la diffusivité thermique	320
Le coefficient de diffusion binaire	320
A.2.3 Ordres de grandeur.....	321
A.2.4 Régimes de transport dans un tube cylindrique	323
Transport en régime de milieu continu	323
Transport en régime d'effusion.....	324
Transport en régime intermédiaire	325
A.2.5 L'impact des molécules sur les parois et l'effusion.....	325
A.2.6 Régime intermédiaire, couche de Knudsen	325
Écoulement visqueux en régime intermédiaire	325
Diffusion binaire en régime intermédiaire	327
A.2.7 Transport en poreux d'une phase gazeuse à plusieurs composants.....	328
A.3 TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL : LA PART DE CHACUNE DES PHASES	329
A.3.1 Capacité de transport.....	329
A.3.2 Évaluation des capacités de transport à l'échelle du pore.....	330
A.3.3 Le poids des trois modes de transport dans l'espace poreux partagé entre deux phases	336
A.4 TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL : L'ÉCLAIRAGE DE LA THÉORIE DU MILIEU EFFECTIF (TME)	338
A.4.1 Formulation simplifiée de la TME	338
Les coefficients ζ	339
A.4.2 Milieux granulaires : coefficient de tortuosité	340
A.4.3 La TME appliquée au transport dans les états de saturation résiduelle	341
Phase gazeuse résiduelle	341
Phase liquide résiduelle.....	342
A.4.4 La TME et la diffusion de vapeur	342
Diffusion en présence d'un liquide non volatil résiduel.....	342
Diffusion de la vapeur d'un liquide volatil résiduel.....	343
A.5 L'ÉCLAIRAGE DE LA THÉORIE AUTOCHÉRENTE (TAC)	345
A.5.1 La formulation autocohérente. Effets de seuil.....	345
Réseaux binaires. Effet de seuil	345
A.5.2 Contribution des constituants et des phases.....	346
Contribution des phases	347
A.5.3 Application à la perméabilité au liquide et au coefficient de diffusion de sa vapeur.....	347
Capacités de transport comparées	349
Coefficient de diffusion de la vapeur	350
A.5.4 Perméabilité au liquide et à la vapeur pure	352

Chap. 6 Transport isotherme dans l'espace poreux

Comme le précédent, ce chapitre comporte un premier paragraphe consacré aux fondements physiques des lois du transport isotherme en poreux, dont la lecture détaillée n'est pas indispensable. Dans le second paragraphe, après des rappels sur les équations constitutives et les conditions aux frontières, on propose une classification des situations qui se rencontrent en pratique. C'est une introduction aux différentes applications qui seront développées dans le chapitre 7.

1 LOIS DE TRANSPORT DANS L'ESPACE POREUX OCCUPÉ PAR UNE OU DEUX PHASES : COMPLÉMENTS

Au chapitre précédent, nous avons introduit trois lois fondamentales du transfert en milieux poreux : la *loi de Darcy* pour la filtration d'un fluide saturant l'espace poreux, la *loi de Fick* pour la diffusion binaire isobare en phase gazeuse saturant l'espace poreux ou pour la diffusion des solutés en phase liquide saturante, enfin la *loi de Fourier* en milieu composite pour la conduction thermique en l'absence de transport de matière.

Dans les conditions naturelles et les procédés, ces trois lois fondamentales agissent le plus souvent simultanément et de façon interactive. Pour traiter de telles situations, il va nous falloir leur apporter plusieurs compléments importants. Dans toute la mesure du possible, nous nous appuyerons pour cela, comme au chapitre précédent, sur les principes de la macroscopisation par prise de moyenne. Cette méthode trouve cependant ses limites dans certaines situations dont le traitement nécessite d'avoir recours à des éléments semi-empiriques.

Dans le présent chapitre, nous nous limitons au *transport isotherme* au sein des fluides interstitiels. En toute rigueur, l'hypothèse d'isothermie ne peut être considérée que comme une approximation, même si aucun gradient de température n'est imposé au massif poreux. En effet, le changement de phase qui accompagne le transport d'un liquide volatil entraîne spontanément, à l'échelle des processus internes à l'EVR et à l'échelle macroscopique, une production de chaleur latente dont l'importance demanderait à être évaluée. Dans ce chapitre, nous admettrons qu'il existe des situations dans lesquelles les phénomènes thermiques associés au transport ont des effets négligeables à toutes les échelles.

Nous compléterons les deux lois fondamentales du transport isotherme par trois importantes extensions :

- Transport par filtration et diffusion dans *deux fluides immiscibles* occupant l'espace poreux selon les lois de la capillarité.
- Transport en *phase gazeuse*, saturant totalement ou partiellement, l'espace poreux par filtration ou diffusion. Nous avons souligné à plusieurs reprises au chapitre 5 (§ 3.1.1, 4.2.3 et 4.3.3) que la condition de séparation entre l'échelle de l'EVR moléculaire et « l'échelle du pore », indispensable pour justifier le processus de macroscopisation, est fréquemment mise

en défaut dans les situations pratiques. Des corrections sont à apporter dans ce cas aux coefficients de la loi de Darcy et de la loi de Fick.

▪ Transport isotherme avec *changement de phase*. Il s'agit du transport dans un espace poreux partagé entre un liquide volatil et une phase gazeuse¹, celle-ci étant en totalité ou en partie constituée de la vapeur du liquide.

1.1 DIFFUSION ET FILTRATION EN POREUX OCCUPÉ PAR DEUX FLUIDES IMMISCIBLES

1.1.1 Partage diphasique de l'espace poreux et macroscopisation

Les extensions des lois de transport que nous abordons dans ce paragraphe 1.1 découlent du procédé de macroscopisation appliqué dans le domaine occupé par chacun des deux fluides immiscibles. Le fluide mouillant (indice m) et le fluide non mouillant (indice n) se partagent l'espace poreux selon les règles de la capillarité qui font l'objet des chapitres 1 (§ 2) et 3 (§ 1.1 et 1.2). Les règles de la capillarité ont été établies dans les situations d'équilibre. Leur emploi pour traiter d'un processus de transport est un aspect de l'hypothèse d'équilibre local.

Dans les conditions de l'environnement terrestre, le fluide non mouillant est l'air atmosphérique. Dans ce paragraphe 1.1, on se limite au cas où la séparation entre l'échelle de l'EVR moléculaire et l'« échelle du pore » est assurée. C'est la première condition pour que le procédé de macroscopisation puisse être appliqué. Le cas contraire sera traité au paragraphe 1.2.

Le partage de l'espace poreux entre les deux fluides est déterminé par la *pression capillaire* $P_c = P_n - P_m$. La caractéristique capillaire lie celle-ci à la saturation volumique θ en fluide mouillant par une trajectoire dans le plan (P_c, θ) au cours d'une évolution donnée de l'état de saturation. Dans les phénomènes de transfert, un rôle important est joué par les « saturations résiduelles » θ_r^m et θ_r^n (Chap. 3, § 1.2.2, fig. 3.6). Elles représentent la saturation à laquelle la contiguïté de l'une des phases est rompue, ce qui entraîne évidemment pour les fluides immiscibles l'annulation des coefficients de transport dans la phase résiduelle.

La fraction volumique du domaine occupé par chacun des fluides est caractérisée par les saturations θ et $(\varepsilon - \theta)$. Mais on sait qu'à saturation donnée, les fluides peuvent dans une certaine mesure être localisés de différentes façons dans l'espace poreux. La saturation θ n'est pas suffisante pour caractériser la morphologie du domaine offert au transport dans chacun des fluides. Le comportement des coefficients de transport en fonction de la saturation est donc en principe affecté, au même titre que la caractéristique capillaire, par des facteurs tels que le sens d'évolution de la saturation et même tout l'historique des états de saturation du poreux, qu'on désigne par *effets d'hystérésis*.

¹ Les phénomènes de transfert accompagnés du *gel* partiel du liquide interstitiel sont un cas de transport avec changement de phase assez différent, puisque la phase gelée n'est pas le siège de transport. Par ailleurs, ces phénomènes sont essentiellement liés aux transferts thermiques. Nous en donnerons un aperçu au chapitre 7.

1.1.2 Diffusion

On traite ici soit de la diffusion de matières dissoutes dans l'un des deux liquides immiscibles qui se partagent l'espace poreux, soit de la diffusion binaire isobare dans un gaz qui constitue le fluide non mouillant, en présence d'un liquide non volatil.

Le coefficient de diffusion effectif¹ en milieu poreux pour un fluide occupant tout l'espace poreux (chap. 5, § 4.3.2 et A.4.1) s'exprime au moyen de la porosité et du coefficient de tortuosité τ :

$$D_{ef} = \varepsilon \tau D_0 \quad \text{rappel [5.26]}$$

L'extension de cette relation au cas où l'espace poreux est occupé par deux fluides immiscibles ayant chacun son coefficient de diffusion propre s'obtient facilement en considérant que la fraction volumique disponible pour la diffusion et le coefficient de tortuosité sont, pour chacun des fluides, des fonctions de la saturation :

$$D_m^{ef}(\theta) = \theta \tau_m(\theta) D_m^0 \quad D_n^{ef}(\theta) = (\varepsilon - \theta) \tau_n(\theta) D_n^0 \quad [6.1]$$

La figure 6.1-a représente l'allure typique de l'évolution des deux coefficients de diffusion relatifs, c'est à dire rapportés au coefficient de diffusion dans la phase homogène. Les deux courbes ont généralement des allures peu différentes, à la symétrie près. En effet, pour chacun des deux fluides, le coefficient de tortuosité diminue en même temps que sa fraction volumique. Les deux évolutions sont similaires.

Effets d'hystérésis

Les évolutions typiques représentées figure 6.1 sont associées à la configuration idéale des fluides dans l'espace poreux qui donne lieu à la « caractéristique capillaire de référence » (Chap. 3, § 1.2.1 et fig. 3.6). L'espace poreux est partagé entre les deux fluides selon le seul critère de la taille de pore, sans considération des conditions de contiguïté. Dans ces conditions, chacun des deux coefficients de tortuosité s'annule pour une fraction volumique non nulle du fluide considéré, correspondant à la rupture de contiguïté.

Dans les processus réels, les fluides se répartissent dans l'espace poreux selon les règles des déplacements immiscibles, engendrant diverses configurations plus ou moins différentes de la configuration idéale, particulièrement dans le voisinage de la saturation résiduelle. C'est l'hystérésis capillaire. Le comportement des coefficients de diffusion relatifs diffère plus ou moins lui aussi de celui qui est représenté sur la figure 6.1-a.

Le piégeage de l'un des deux fluides ne peut en effet s'envisager qu'à l'issue d'un processus d'élimination de ce fluide. Le piégeage du fluide non mouillant ne se conçoit qu'en fin d'imbibition, et le fluide mouillant ne peut être piégé qu'en fin de drainage. De plus, le

¹ On se limite dans ce chapitre et pratiquement dans tout le reste du manuel aux poreux structurellement isotropes, pour lesquels les coefficients de transport sont scalaires.

piégeage du fluide mouillant en fin drainage est mis en doute par certaines expériences (Chap. 3, § 1.2.3). La connexité du fluide mouillant est susceptible de se maintenir jusqu'à la saturation nulle grâce à sa localisation dans la microrugosité de la surface solide, donnant lieu à une capacité de transport non nulle. En revanche, aucun phénomène comparable ne peut affecter la localisation du fluide non mouillant, qui reste sujet au piégeage lors de l'imbibition dès lors qu'il est rigoureusement immiscible au fluide mouillant.

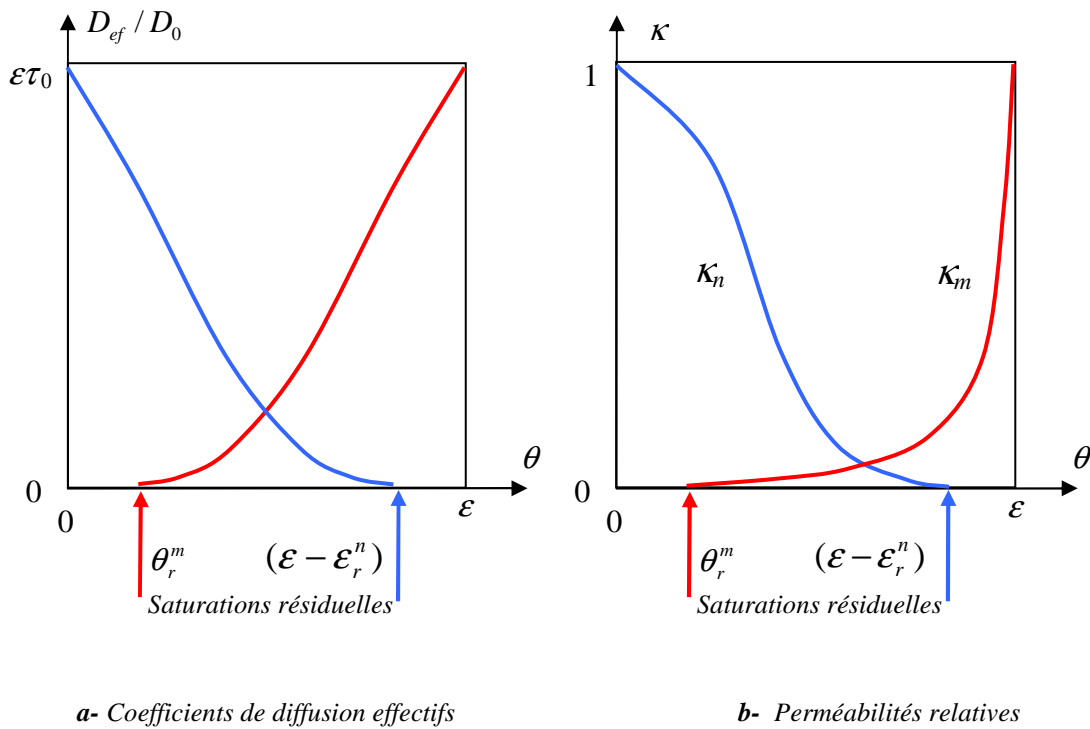


Fig. 6.1 Coefficients de transport en poreux occupé par deux fluides immiscibles

Du point de vue expérimental, les différences de comportement des coefficients de transport selon l'évolution de l'état de saturation sont en général faibles et inaccessibles à la mesure. Les modélisateurs admettent généralement que les coefficients ne dépendent que de la saturation, même lorsqu'ils prennent en compte l'hystérésis de la caractéristique capillaire.

1.1.3 Filtration, perméabilités relatives

La filtration, ainsi que le procédé de macroscopisation associé, se distingue de la diffusion par trois aspects importants.

- Les deux fluides sont maintenant en mouvement, et c'est ce mouvement même qui constitue le transport.
- À l'échelle de l'EVR, la condition à la frontière entre les deux fluides n'est plus une simple condition d'immiscibilité. À l'interface, les vitesses locales d'écoulement sont égales, comme au contact d'un fluide avec la paroi solide. De là découle la possibilité d'entraînement réciproque d'un écoulement par l'autre, par le biais des forces de viscosité.

▪ Enfin, dans le cas de la diffusion, le coefficient de transport D_0 est une propriété du fluide constante dans l'espace poreux. Pour la filtration au contraire, si l'on cherche à quantifier la capacité de transport locale, il faut se référer à la loi de Poiseuille [5.23] dans laquelle le diamètre de pore intervient par son carré. Ceci est dû à la condition d'adhérence à la paroi qui se substitue à la simple condition d'imperméabilité. On voit que la « taille de pore » locale est un facteur de la morphologie de l'espace poreux qui joue un rôle essentiel dans la filtration. La règle du partage capillaire de l'espace poreux, selon laquelle le fluide mouillant occupe préférentiellement les pores les plus fins, aura une importance déterminante pour le comportement de la perméabilité à chacun des fluides.

Le processus de macroscopisation¹ pour la filtration diphasique immiscible est brièvement présenté en annexe (§ A.1). Les équations de transport pour chacun des fluides établies par Whitaker sont les suivantes :

$$\vec{V}_m = \frac{\bar{k}_m}{\mu_m} \left(-\vec{\nabla} P_m + \vec{F}_{ch}^m \right) + \bar{\kappa}_{nm} \vec{V}_n$$

$$\vec{V}_n = \frac{\bar{k}_n}{\mu_n} \left(-\vec{\nabla} P_n + \vec{F}_{ch}^n \right) + \bar{\kappa}_{nm} \vec{V}_m \quad \text{rappel [6A.1]}$$

Les différents tenseurs figurant dans ces relations sont fonction de l'état de saturation. Dans l'expression de chacune des vitesses, on trouve un premier terme représentant le rôle moteur du gradient de la pression du fluide considéré et des forces de champ qui lui sont appliquées, de même que dans la loi de Darcy monophasique. Le second terme, linéairement lié à la vitesse de Darcy de l'autre fluide, exprime le rôle d'entraînement réciproque joué par chacun des écoulements sur l'autre, du fait des forces de viscosité s'exerçant de part et d'autre de l'interface entre les deux fluides.

L'effet d'interaction entre les deux écoulements n'a jamais été mis en évidence expérimentalement de façon convaincante. Il est ignoré dans la pratique. D'autre part, on se limite généralement au cas des milieux structurellement isotropes. Les deux tenseurs de perméabilité se réduisent alors à des coefficients scalaires.

Chacun d'eux s'exprime par référence à la perméabilité intrinsèque k (m^2) du poreux saturé d'un seul fluide, sous la forme $k\kappa_m(\theta)$ et $k\kappa_n(\theta)$. La forme usuelle de la loi de Darcy diphasique est alors :

$$\vec{V}_m = \frac{k\kappa_m}{\mu_m} \left(-\vec{\nabla} P_m + \vec{F}_{ch}^m \right) \quad \vec{V}_n = \frac{k\kappa_n}{\mu_n} \left(-\vec{\nabla} P_n + \vec{F}_{ch}^n \right) \quad [6.2]$$

¹ Stephen Whitaker, Flow in porous media II : the governing equations for immiscible, two-phase flow, *Transport in porous media*, 1, pp 105-125, 1986.

Les coefficients adimensionnels $\kappa_m(\theta)$ et $\kappa_n(\theta)$, dépendant de l'état de saturation, sont appelés *perméabilités relatives*. L'allure de leur variation avec la saturation en fluide mouillant θ est indiquée sur la figure 6.1-b. Elles deviennent égales à 1 lorsque le milieu est totalement saturé du fluide correspondant.

Comparées aux évolutions respectives des coefficients de diffusion relatifs en fonction de la saturation, celles des perméabilités relatives sont nettement dissymétriques. Cela résulte de l'influence de la taille de pore sur la capacité de transport locale et des règles d'occupation de l'espace poreux.

Si on considère la perméabilité relative au fluide mouillant pour des valeurs croissantes de la saturation, le remplissage de l'espace poreux commence par les pores les plus fins, dont la capacité de transport est faible. La perméabilité relative croît lentement aux saturations dépassant faiblement la saturation résiduelle. À mesure que la saturation augmente, ce sont des pores de taille de plus en plus grande et de capacité de transport croissante qui s'ajoutent au domaine occupé par le fluide mouillant. La perméabilité relative augmente de façon accélérée. Pour les poreux courants, une loi puissance d'exposant 3 environ décrit bien son comportement en fonction de la saturation au dessus de l'éventuelle saturation résiduelle.

Le même type d'arguments explique l'allure de la courbe représentative de la perméabilité relative au fluide non mouillant. Aux faibles saturations en fluide mouillant, ce sont des pores fins de faible capacité de transport qui sont retranchés du domaine d'écoulement. La perméabilité relative en est peu affectée. Aux plus fortes valeurs de la saturation, la décroissance de la perméabilité relative s'accélère car les pores qui sont soustraits au domaine d'écoulement sont de taille et de capacité de transport croissante¹.

Ce qui a été dit des effets d'hystérésis sur le comportement des coefficients de diffusion s'applique intégralement aux perméabilités relatives. En ce qui concerne la question controversée de la saturation résiduelle en fluide mouillant en fin de drainage et sa mise en évidence expérimentale, une difficulté supplémentaire apparaît en raison du comportement de la perméabilité relative. Quand, en fin de drainage, on approche des faibles saturations, la perméabilité relative du fluide mouillant devient très faible, même si elle ne s'annule pas avant la saturation nulle. La fin du drainage est toujours très lente, de sorte qu'il est souvent difficile de dire si la persistance d'une saturation non nulle est due à une réelle rupture de contiguïté du fluide mouillant ou à une cinétique de fin de drainage qui interdit d'observer le drainage complet dans un délai raisonnable. C'est à vrai dire un débat quelque peu byzantin dont les modélisateurs ne s'embarrassent pas, les deux hypothèses donnant le même résultat en pratique à moyen terme.

En outre, la question du piégeage devra encore être réexaminée dans le cas du couple diphasique liquide volatil gaz inerte (§ 1.3.2 ci-après).

¹ Une illustration quantitative des comportements des coefficients de transport sur la base de la théorie autocohérente du milieu effectif est proposée en annexe (§ A.5, particulièrement A.5.3 et A.5.4).

Les expériences permettant de mettre en évidence de façon convaincante l'hystérésis des perméabilités relatives sont rares, voire inexistantes. Des phénomènes étranges ont certes été observés au cours d'expériences de transfert, mais c'est en général sous l'effet de sollicitations brutales ou particulières qu'on peut légitimement soupçonner d'engendrer des processus de transfert hors d'équilibre local (Chap. 5, § 3.3.3 et A.9.2). Les modélisateurs admettent généralement l'unicité des caractéristiques de perméabilité relative conjointement avec l'hypothèse d'équilibre local.

1.2 DISTRIBUTION POROMÉTRIQUE ET TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE. EFFETS KNUDSEN ET KLINKENBERG

1.2.1 Les mécanismes de transport en phase gazeuse

On a signalé à plusieurs reprises que la loi de Darcy et la loi de Fick pour la diffusion binaire peuvent s'appliquer à un gaz saturant l'espace poreux, sous réserve que le procédé de macroscopisation soit légitime. Cela implique notamment que l'EVR moléculaire soit petit par rapport à la taille de tous les pores du milieu. Or cette condition peut facilement être mise en défaut y compris dans les conditions de l'environnement terrestre.

Pour se faire une idée de la taille de l'EVR moléculaire, qui doit contenir un grand nombre de molécules, on peut se référer à la distance intermoléculaire moyenne qui, dans les gaz, est considérablement plus grande que dans les liquides. C'est une référence encore trop petite dans le cadre des transferts. En effet, les processus impliqués dans le transport en phase gazeuse, qu'il s'agisse du comportement visqueux, de la diffusion, ou des conditions régnant au voisinage d'une paroi solide, sont déterminés essentiellement par l'agitation moléculaire désordonnée, en particulier par la fréquence des collisions entre molécules. De ce point de vue, la distance de référence est plutôt celle que parcourt en moyenne une molécule entre deux collisions. C'est le *libre parcours moyen*, qui sera noté l_m . Celui-ci peut être évalué pour l'air atmosphérique dans les conditions standard à 0.1 μm environ (§ A.2.3). L'EVR moléculaire doit avoir une taille d'au moins une dizaine de libres parcours moyens, ce qui nous amène à une taille de l'ordre de 1 μm . On est déjà dans le domaine des macropores (Chap. 3, fig. 3.8). La mise en défaut des conditions de validité de la macroscopisation pour le transport des gaz en poreux est donc loin d'être une circonstance marginale.

Lorsque la séparation de l'échelle moléculaire et de l'échelle du pore est en défaut, il faut renoncer à la macroscopisation des lois de transfert s'appliquant aux fluides homogènes, et traiter du transport comme *un phénomène moléculaire*. La théorie cinétique des gaz est l'outil théorique adéquat pour analyser les mécanismes de transport moléculaire dans les gaz confinés dans des espaces de taille inférieure à l'EVR moléculaire, de même qu'elle permet dans une large mesure d'expliquer les lois du transport macroscopique non confiné et d'explicitier les coefficients qui le gouvernent pour un gaz considéré comme milieu continu.

Mais en ce qui concerne les gaz confinés, l'application de la théorie cinétique des gaz ne conduit à l'évaluation des coefficients de transport en milieux poreux qu'au prix de simplifications parfois grossières, voire de démarches semi empiriques. Les mécanismes du transport moléculaire dans les capillaires cylindriques servent souvent de référence, bien qu'eux mêmes ne puissent pas toujours être traités de façon rigoureuse.

Quelques aspects de la théorie cinétique des gaz sont donnés en annexe (§ A.2). Dans le présent paragraphe, nous nous limitons aux applications au transport isotherme en poreux

Le libre parcours moyen

Il s'agit de la distance qu'une molécule peut parcourir en moyenne dans un gaz non confiné sans en rencontrer une autre. Un calcul purement géométrique conduit à l'expression suivante :

$$l_m = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{nN_{Av}\delta_m^2} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{N_{Av}\delta_m^2} \frac{RT}{P_g} \quad \text{rappel [6A.5]}$$

n est la concentration molaire (mole m^{-3}) et nN_{Av} la concentration moléculaire (m^{-3}), indépendamment de la nature des molécules dans le cas d'un mélange de gaz parfait. δ_m est le diamètre des molécules, dont la définition précise pose quelques problèmes dans le cas des mélanges de gaz (§ A.2.2). Néanmoins, l'expression [6A.5] indique sans ambiguïté que le libre parcours moyen est *inversement proportionnel à la concentration molaire ou à la pression du gaz*, pur ou mélange, puisque la loi des gaz parfaits peut se formuler :

$$P_g = nRT \quad \text{rappel [5.2]}$$

Le nombre de Knudsen. Les différents régimes de transport

Qu'il s'agisse de filtration en présence d'un gradient de pression ou de diffusion isobare dans un mélange, la nature du transport dans un espace de taille typique d (taille d'un pore, diamètre d'un capillaire ...) est déterminé par le *nombre de Knudsen* $Kn = l_m/d$. Trois régimes peuvent être distingués selon ce critère (pour plus de détails, voir fig. 6A.1 au § A.2.4) :

- $Kn \ll 1$ ou $d \gg l_m$. C'est le *régime du milieu continu*, où le gaz se comporte comme une phase homogène possédant une viscosité et un coefficient de diffusion s'il s'agit d'un mélange binaire. Ces propriétés sont déterminées par les collisions intermoléculaires au sein du gaz.
- $Kn \gg 1$ ou $d \ll l_m$. C'est le cas extrême opposé, qu'il est convenu d'appeler *régime moléculaire*. Les collisions entre molécules sont très rares par rapport aux collisions avec les parois solides. Ces dernières déterminent entièrement le mécanisme de transport. Ce régime est appelé *effusion*, ou parfois *diffusion moléculaire libre*, expression qui n'est pas sans prêter à confusion. Dans ce régime, le gaz peut être un mélange d'un nombre quelconque de constituants, chacun d'eux est transporté indépendamment des autres sous l'effet des collisions entre les molécules et les parois. La viscosité, qui résulte des collisions intermoléculaires, n'a plus de sens dans ces conditions, pas plus que le coefficient de diffusion binaire.
- Le *régime intermédiaire* est celui où d et l_m ne sont pas d'ordres de grandeur radicalement différents. Dans ces conditions, il est difficile de fonder rigoureusement les lois de transfert sur la théorie cinétique des gaz, et on doit faire appel à des démarches semi empiriques.

Transport en poreux en régime intermédiaire

Dans les milieux poreux, le transport isotherme en phase gazeuse, qu'il s'agisse de diffusion isobare, de filtration sous gradient de pression, ou de ces deux modes de transport simultanés,

a lieu en règle générale sous le régime intermédiaire. Seuls les poreux les plus grossiers composés exclusivement de macropores échappent aux effets de l'effusion moléculaire dans les conditions de pression de l'environnement naturel. Ces effets sont d'autant moins importants, pour un poreux donné, que la pression gazeuse est plus élevée, de sorte que certains procédés industriels peuvent en être exempts. Au contraire, à basse ou très basse pression, on se rapproche du régime de l'effusion, qui peut devenir prépondérant dans les procédés tels que le séchage sous vide ou la lyophilisation.

Il est difficile de rendre compte quantitativement des effets moléculaires en milieu poreux. Même si l'espace poreux disponible pour le transport en phase gazeuse est représenté par un réseau de capillaires cylindriques, pour lesquels la théorie cinétique fournit des évaluations plus ou moins fiables, les diamètres de pores présentent en général une distribution large. Les effets d'effusion moléculaire qui dépendent du nombre de Knudsen et par conséquent du diamètre de pore se manifestent, à pression gazeuse et à libre parcours moyen donné, de façon fortement différenciée dans le réseau, produisant un résultat global sur les coefficients de transfert dépendant du rôle joué par chaque taille de pore dans la connexion du réseau, et par conséquent difficilement quantifiable.

D'autre part, dans la plupart des applications que nous aborderons, le transport en phase gazeuse a lieu en présence d'une phase liquide qui occupe une partie de l'espace poreux comme on l'a vu au paragraphe 1.1. Le liquide est localisé préférentiellement dans les pores les plus fins de la distribution porométrique. Cela a pour effet, à mesure que la saturation volumique en liquide θ augmente, de déplacer vers les grands diamètres la distribution porométrique de la partie de l'espace poreux disponible pour le transport en phase gazeuse. Dès lors, l'importance des effets d'effusion moléculaire dépend de l'état de saturation.

1.2.2 Diffusion binaire. L'effet Knudsen

Pour un milieu poreux entièrement saturé de gaz, les effets d'effusion peuvent être pris en compte *a priori* en introduisant dans le coefficient de diffusion effectif un facteur réducteur $\beta_D(P_g)$. On montre en effet en annexe (§ A.2.6, deuxième sous paragraphe) que les effets moléculaires sont défavorables à la diffusion.

La réduction du coefficient de diffusion en régime intermédiaire dans un tube de diamètre d peut être approximativement représentée sous la forme :

$$\beta_D = \left[1 + \frac{l_m}{d} \right]^{-1} \quad \text{avec} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g} \quad \text{rappel [6A.13]}$$

Cette relation n'est pas directement applicable aux milieux poreux où coexistent des diamètres de pore dont la distribution est souvent très étalée. En pratique, à défaut de pouvoir quantifier le facteur réducteur $\beta_D(P_g)$ sur la base de la distribution porométrique et des interconnexions du réseau poreux, on adopte la forme [6A.13] en admettant l'existence d'un diamètre caractéristique d_c du réseau poreux qui synthétise cette information :

$$\beta_D = \left[1 + \frac{l_m}{d_c} \right]^{-1} \quad \text{avec} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g}$$

On peut toujours poser cette forme *a priori*. En revanche, il n'est pas pleinement justifié de considérer que le diamètre caractéristique est indépendant de la pression ou du libre parcours moyen. La variation du libre parcours moyen agit de façon différenciée sur la capacité de transport locale dans le réseau poreux, conformément à [6A.13], et par conséquent modifie les chemins de diffusion des gaz dans le réseau poreux. En adoptant un diamètre caractéristique constant d_c , on fait l'hypothèse que cet effet secondaire de la valeur du libre parcours moyen est négligeable par rapport à son effet direct exprimé par la relation ci-dessus.

Pour traiter de la diffusion gazeuse dans un poreux partiellement occupé par un fluide mouillant immiscible, il suffit de considérer que le coefficient de réduction est en outre fonction du degré de saturation : $\beta_D(P_g, \theta)$. La même forme peut être retenue avec un diamètre caractéristique $d_c(\theta)$ ne dépendant en première approximation que de la saturation. Il représente le déplacement vers les grands diamètres de la distribution porométrique de l'espace occupé par la phase gazeuse à mesure que la saturation en liquide augmente.

L'expression générale du coefficient de diffusion binaire isobare en poreux partiellement occupé par un liquide immiscible est finalement :

$$D_g^{ef}(\theta, P_g) = (\varepsilon - \theta)\tau_g(\theta)\beta_D(P_g, \theta)D_{12}$$

$$\text{avec } \beta_D = \left[1 + \frac{l_m}{d_c(\theta)}\right]^{-1} \quad \text{et} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g} \quad [6.3]$$

Le diamètre d_c , qui caractérise la distribution porométrique de l'espace disponible pour le gaz, augmente avec la saturation en liquide, faisant croître β_D . Il est considéré en première approximation comme indépendant du libre parcours moyen.

Sur la figure 6.2-a, la courbe noire reproduit le comportement du coefficient de diffusion pour le régime de milieu continu déjà indiqué sur la figure 6.1-a. La courbe bleue représente, pour un poreux structurellement identique¹, le comportement hypothétique du coefficient de diffusion effectif en régime intermédiaire sous une pression gazeuse donnée, avec les hypothèses résumées dans la relation [6.3].

La forme de cette courbe découle de l'idée que l'on peut raisonnablement se faire de l'évolution du diamètre caractéristique $d_c(\theta)$. Lorsque l'espace poreux est saturé de gaz, les

¹ Il n'y a pas à s'interroger sur la possibilité de réaliser expérimentalement le passage du régime de milieu continu au régime intermédiaire en conservant la structure poreuse. C'est ici un pur jeu de l'esprit : il suffit d'augmenter le nombre de Knudsen par l'imagination. Pour cela, on peut soit augmenter le libre parcours moyen, soit diminuer tous les diamètres de pore, c'est à dire imaginer un poreux en similitude géométrique où tous les diamètres de la distribution porométrique sont multipliés par un même facteur réducteur. La seconde solution ne conserve pas la perméabilité intrinsèque, mais la comparaison proposée sur la figure 6.2-b porte sur le rapport entre perméabilités effective et intrinsèque, lequel ne dépend selon [6.4] que de la saturation et du nombre de Knudsen.

chemins de diffusion sont contrôlés par des pores sujets à l'effet Knudsen. Le diamètre d_c se situe dans la distribution porométrique à une valeur inférieure au libre parcours moyen et le facteur β_D est sensiblement inférieur à l'unité. À mesure que la saturation en liquide augmente, l'espace poreux est progressivement obturé en commençant par la partie la plus fine de la distribution. Ces pores ne sont pas déterminants pour les chemins de diffusion, car ils présentent une grande résistance à la diffusion. Leur obturation modifie peu le diamètre caractéristique et le facteur β_D . Celui-ci ne commence à croître sensiblement et à se rapprocher de l'unité que quand le liquide occupe des pores de plus grand diamètre moins sujets à l'effet Knudsen. L'évolution du coefficient peut rejoindre celle qui est observée en régime de milieu continu si les plus grands diamètres de la distribution ne sont pratiquement pas affectés par l'effet Knudsen.

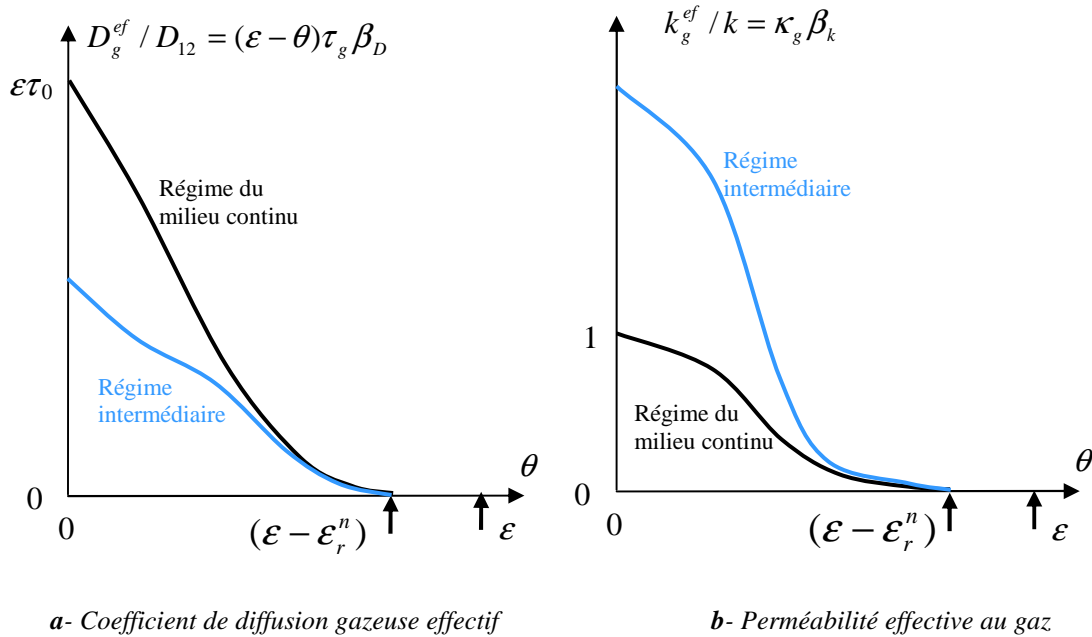


Fig. 6.2 Coefficients de transport en phase gazeuse en poreux. Comportement hypothétique en fonction de la saturation en liquide immiscible

Selon la distribution porométrique et le niveau de pression, une grande variété de comportements du coefficient de diffusion effectif sont possibles. En particulier, on peut observer sous pression ordinaire un impact de l'effet Knudsen beaucoup plus spectaculaire que ne le suggère la figure 6.2, donnant des coefficients de diffusion effectifs inférieurs de plus d'un ordre de grandeur au coefficient de diffusion en phase libre.

1.2.3 Filtration des gaz en poreux. L'effet Klinkenberg

Ce qui vient d'être dit de la diffusion en régime intermédiaire peut se transposer à la loi de Darcy pour une phase gazeuse s'écoulant en régime intermédiaire dans une partie appréciable du réseau poreux. La loi de filtration du gaz, seul ou en présence d'un liquide immiscible peut s'écrire *a priori* :

$$\vec{V}_g = -\frac{k\kappa_g(\theta)\beta_k(P_g, \theta)}{\mu_g} \vec{\nabla}P_g = -\frac{k_g^{ef}}{\mu_g} \vec{\nabla}P_g$$

Les forces de champ ne sont généralement pas prises en compte pour les gaz. Il s'agit en pratique des forces gravitaires terrestres. Tant qu'on reste à une échelle spatiale modérée, l'effet de la gravité sur les gaz est négligeable en hydrodynamique comme en hydrostatique en raison de leur faible masse volumique.

Le coefficient $\kappa_g(\theta)$, inférieur à l'unité, est la perméabilité relative du fluide non mouillant $\kappa_n(\theta)$ définie au paragraphe 1.1.3 (Fig. 6.1-b) dans le cadre de la filtration gazeuse en régime de milieu continu. Elle traduit l'effet de l'obturation partielle de l'espace poreux par le liquide et de l'évolution avec la saturation θ des chemins de circulation du gaz. Le facteur $\beta_k(P_g, \theta)$ rend compte de l'effet de l'effusion moléculaire, appelé plus couramment en ce qui concerne la filtration *effet Klinkenberg*¹.

La *perméabilité effective au gaz* k_g^{ef} intègre ces deux effets.

À la différence du facteur β_D introduit pour la diffusion, β_k est un facteur *majorant* provenant du glissement aux parois (§ A.2.6, premier sous paragraphe). Ce facteur dépend d'une part de la pression puisque le libre parcours moyen moléculaire varie comme l'inverse de celle-ci, d'autre part de la distribution porométrique de l'espace disponible pour le transport en phase gazeuse, laquelle dépend de la saturation du milieu en liquide.

Comme pour la diffusion, on peut se référer à l'écoulement dans un tube cylindrique de diamètre d en régime intermédiaire (§ A.2.6) pour tenter de quantifier l'effet Klinkenberg :

$$\beta_k = \left[1 + \frac{16 l_m}{3 d} \right] \quad \text{avec} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g} \quad \text{rappel [6A.12]}$$

Malgré ce facteur majorant qui décroît en fonction du diamètre, la capacité de transport par filtration gazeuse d'un tube reste croissante avec le diamètre de pore, celui-ci figurant par son carré dans la loi de Poiseuille. Dans un milieu poreux à distribution porométrique étalée, les pores les plus fins sont comme en régime de milieu continu ceux qui contribuent le moins à la capacité de transport globale du réseau.

En s'inspirant de la forme [6A.12], on définira, pour évaluer le facteur β_k d'un poreux partiellement occupé par un liquide, un diamètre caractéristique $d_c(\theta)$ se déplaçant vers les grands diamètres de la distribution quand la saturation en liquide augmente. La loi de Darcy généralisée aux gaz s'écrit alors :

¹ Klinkenberg L-J, The permeability of porous media to liquids and gas. Drilling and production practice, American Petroleum Institute (1941)

$$\vec{V}_g = -\frac{k_g^{ef}}{\mu_g} \vec{\nabla} P_g \quad \text{avec} \quad k_g^{ef} = k \kappa_g(\theta) \beta_k(P_g, \theta)$$

$$\beta_k = \left[1 + \frac{16}{3} \frac{l_m}{d_c(\theta)} \right] \quad \text{et} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g} \quad [6.4]$$

Les arguments qui permettent de justifier l'allure de la courbe bleue de la figure 6.2-b sont proches de ceux qui ont été avancés dans le cas de la diffusion. Aux premiers stades de l'obturation du réseau poreux par le liquide, les pores les plus fins qui sont retranchés les premiers du réseau poreux sont encore moins déterminants pour la filtration que pour la diffusion. Le diamètre caractéristique et le facteur β_k évoluent très peu à faible saturation en liquide. Ce facteur diminue en revanche de plus en plus rapidement lorsque le réseau poreux est amputé des pores de plus grand diamètre, entraînant le déplacement du diamètre d_c vers les grandes valeurs. Aux fortes saturations, il peut arriver que les pores restant disponibles pour la filtration du gaz ne soient pratiquement plus sujets à l'effusion. La perméabilité effective au gaz tend à se confondre avec celle du régime de milieu continu représenté par la perméabilité relative (fig. 6.2-b).

Comme dans le cas de la diffusion, l'hypothèse d'un diamètre caractéristique indépendant de la pression gazeuse et du libre parcours moyen est une simplification qui n'est pas pleinement fondée. Néanmoins, la relation [6.4] s'acquiesce très honorablement de la confrontation à l'expérience pour les poreux saturés de gaz. Elle est à la base de la méthode proposée par Klinkenberg pour déterminer la perméabilité intrinsèque et accessoirement le diamètre de pore d_c , à partir de la mesure de la perméabilité au gaz à différentes pressions (chap. 7, § 3.2.5 et A.6). Selon les évaluations convergentes de certains modèles de réseaux de pores et des mesures de perméabilité au gaz sous différentes pressions, des facteurs β_k dépassant 10 peuvent être observés sous la pression normale pour des poreux tels que les pâtes de ciment.

1.2.4 Filtration et diffusion simultanées en phase gazeuse

On a vu au chapitre 5 (§ 2.2.2) qu'il est difficile de fonder sur la théorie cinétique des gaz une formulation cohérente pour le transport en phase gazeuse homogène alliant diffusion et mouvement d'ensemble, sous gradients simultanés des fractions molaires des constituants et de la pression. La difficulté se retrouve évidemment pour le transport en milieu poreux, qu'il soit saturé du gaz ou partiellement occupé par un liquide immiscible. Cette situation est pourtant celle qui se rencontre généralement dans l'environnement naturel ou dans les procédés. On a donc recours à des formulations qu'on ne cherche pas à justifier pleinement sur le plan théorique, qui admettent l'additivité des flux dus aux deux processus de transport, exprimés comme s'ils étaient seuls en jeu. La densité de flux massique de chacun des composants gazeux résulte d'une part du mouvement d'ensemble représenté par la vitesse de Darcy, d'autre part de la diffusion binaire. Pour le composant 1 :

$$\vec{J}_1 = -\rho_1 \vec{V}_g - M_1 \vec{g}_1 = -\rho_1 \frac{k_g^{ef}}{\mu_g} \vec{\nabla} P_g - M_1 D_g^{ef} n \vec{\nabla} \left(\frac{n_1}{n} \right)$$

Le flux advectif est donné par la loi de Darcy sous la forme générale [6.4]. Le flux diffusif est exprimé au moyen du coefficient de diffusion effectif [6.3]. Le gradient moteur de la loi de

Fick [5.4] est modifié pour tenir compte de la non uniformité de la concentration molaire totale n .

Cette formulation, s'il est difficile de la fonder théoriquement¹, a au moins le mérite de la cohérence :

- Dans le cas particulier où la pression gazeuse est uniforme, il en est de même de la concentration totale n . Le transport advectif disparaît, et la loi de Fick retrouve sa forme d'origine par élimination de la concentration uniforme n .
- Quand le gaz a une composition chimique constante, le gradient moteur de la diffusion s'annule, et on retrouve la loi de Darcy.
- Enfin, elle permet de traiter d'une situation qui peut se rencontrer dans certains procédés de séchage, où coexistent dans un même massif poreux des régions où la diffusion de la vapeur dans l'air est dominante, et des régions d'où l'air a été totalement éliminé et où seul subsiste l'écoulement de la vapeur pure. Dans ces dernières régions, la concentration molaire totale n s'identifie à celle de la vapeur n_1 , et le terme de diffusion disparaît par annulation du gradient moteur.

En pratique, on préfère la forme équivalente suivante :

$$\bar{J}_1 = -\rho_1 \frac{k_g^{ef}}{\mu_g} \bar{\nabla} P_g - \rho_1 \frac{P_g}{P_1} D_g^{ef} \bar{\nabla} \left(\frac{P_1}{P_g} \right) \quad [6.5]$$

et pour le composant 2, la même expression où l'indice 1 est remplacé par 2.

Certains auteurs proposent une forme qui n'est pas totalement équivalente, mais présente les mêmes éléments de cohérence. Le gradient de la fraction massique est considéré comme moteur de la diffusion à la place de la fraction molaire :

$$\bar{J}_1 = -\rho_1 \frac{k_g^{ef} \kappa_g}{\mu_g} \bar{\nabla} P_g - D_g^{ef} \rho_g \bar{\nabla} \left(\frac{\rho_1}{\rho_g} \right) \quad [6.6]$$

¹ Dans sa thèse déjà citée (chap. 5, § 2.2.2), Marc Mainguy justifie cette formulation du point de vue de la TPI par l'expression de la source entropique liée au transport gazeux darcien et diffusif. Mais il montre en même temps que lorsque le transport darcien est accompagné de diffusion, le « flux » (au sens de la TPI) associé au gradient de pression gazeuse est la *vitesse molaire* du gaz, et non la vitesse barycentrique. La distinction n'a pas d'importance tant qu'il s'agit de la filtration d'un gaz de composition invariable, les deux vitesses étant identiques. En revanche, elle est essentielle en présence de diffusion car alors la vitesse molaire et la vitesse barycentrique ne sont pas liées de façon indépendante du mouvement considéré.

1.3 TRANSPORT AVEC CHANGEMENT DE PHASE. TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL

1.3.1 Changement de phase, équilibre local et couplage des modes de transport

L'espace poreux étant toujours partagé selon les règles de la capillarité entre une phase liquide et une phase gazeuse, le liquide est maintenant supposé volatil. Sa vapeur est présente dans la phase gazeuse, seule ou en mélange avec un gaz inerte. On pourra parler, selon le point de vue qu'on privilégie, du *transport d'un liquide volatil*, ou ce qui revient au même, du *transport d'une vapeur condensable*. On se limite dans un premier temps au cas d'un liquide chimiquement pur. Le gaz inerte éventuel est également supposé chimiquement pur, ou au moins de composition invariable, et insoluble dans le liquide. Dans ces conditions, le transport en phase gazeuse est dans le cas le plus général une combinaison de filtration et de diffusion binaire, éventuellement affectées par les effets Klinkenberg et Knudsen.

Ce mode d'occupation diphasique de l'espace poreux a été traité du point de vue de l'équilibre dans les quatre premiers chapitres. Nous abordons maintenant la question des transferts dans les mêmes conditions de saturation diphasique du poreux. Les notions relatives aux transferts développées dans les paragraphes qui précèdent fournissent le point de départ pour traiter de cette situation. Cependant, la condition d'immiscibilité des phases a en partie disparu puisque le composant liquide est échangé avec la phase gazeuse. Il faut examiner les conséquences du changement de phase sur les mécanismes de transfert et son incidence sur les perméabilités relatives et le coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse.

C'est en principe un problème de macroscopisation qui devrait se traiter à l'échelle de l'EVR. En effet, la possibilité d'un échange de matière à l'interface entre les phases liquide et gazeuse constitue une modification *a priori* importante des conditions du transport au sein de l'EVR. Sans expliciter le procédé de macroscopisation dans ces nouvelles conditions, on peut tenter de prévoir qualitativement l'incidence du changement de phase sur l'expression des lois et coefficients de transport. Ces incidences proviennent fondamentalement de la relation d'équilibre interfacial liée au changement de phase, en l'occurrence la loi de Kelvin (Chap. 1, § 3.2) :

$$P_g - P_l = -\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln\left(\frac{P_v}{P_{vs}}\right) = -\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln \varphi \quad \text{rappel [1.5]}$$

Selon l'hypothèse d'équilibre local, cette loi s'applique localement à l'échelle de l'EVR en tout point de l'interface liquide-gaz, et aux moyennes de phase des variables d'état qui interviennent dans les lois de transport macroscopiques.

Dans les conditions isothermes, les variables d'état dont le gradient détermine le transport sont P_l et P_v si la phase gazeuse est constituée de la vapeur du liquide pure, ou P_l , P_v et P_g si elle contient un gaz inerte. Avec la relation de Kelvin, le nombre des variables

indépendantes et de leurs gradients (outre la température qui est constante) devient respectivement 1 et 2.

Admettons que le changement de phase ne modifie pas la formulation des lois de transport, mais seulement le cas échéant l'expression et le comportement des coefficients de transport¹. Pour le fluide mouillant, la loi de Darcy [6.2] s'exprime en l'occurrence sous la forme :

$$\vec{V}_l = \frac{k\kappa_l}{\mu_l} \left(-\vec{\nabla}P_l + \vec{F}_{ch}^l \right) \quad \text{ou} \quad \vec{J}_l = \rho_l \vec{V}_l = \frac{k\kappa_l}{\nu_l} \left(-\vec{\nabla}P_l + \vec{F}_{ch}^l \right) \quad [6.7]$$

où $\nu_l = \mu_l / \rho_l$ est la viscosité cinématique du liquide (m^2s^{-1}). Pour les deux composants de la phase gazeuse, on a dans le cas le plus général la loi de filtration-diffusion [6.5]. En particulier pour la vapeur du liquide :

$$\vec{J}_v = -\rho_v \frac{k_g^{ef}}{\mu_g} \vec{\nabla}P_g - \rho_v \frac{P_g}{P_v} D_g^{ef} \vec{\nabla} \left(\frac{P_v}{P_g} \right) \quad [6.8]$$

Dans ces expressions, les variables d'état sont implicitement des moyennes de phase qui sont liées par la relation de Kelvin. On en déduit la relation entre leurs gradients :

$$\vec{\nabla}P_l - \vec{\nabla}P_g = \frac{\rho_l RT}{M_v P_v} \vec{\nabla}P_v = \frac{\rho_l}{\rho_v} \vec{\nabla}P_v = \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \vec{\nabla}\varphi \quad [6.9]$$

Cette relation entre les trois gradients qui interviennent dans les deux lois de transport du fluide [6.7] et [6.8] montre que les flux \vec{J}_l et \vec{J}_v de ce constituant dans chacune des deux phases *sont couplés*.

Ce couplage est même *intégral* dans deux cas couramment rencontrés où le transport est décrit par un seul gradient indépendant :

¹ Cela demanderait en toute rigueur à être justifié en reprenant le procédé de macroscopisation. Nous en faisons grâce au lecteur (et surtout à l'auteur). On peut noter une certaine analogie avec les calculs de macroscopisation relatifs à la conductivité thermique qui ont été présentés en annexe du chapitre 5 (§ A.4.1 et A.4.2). Quand on passe de la conduction dans une seule phase à la conduction diphasique, la condition interfaciale concernant le flux de chaleur et la température se trouve modifiée. De même, quand on introduit la miscibilité partielle des phases liquide et gazeuse, on admet un flux de matière à travers l'interface. Par ailleurs, si on considère qu'en conditions isothermes la pression capillaire et le taux de saturation de la vapeur φ ne sont que deux expressions d'une même variable, à savoir le potentiel chimique du composant liquide (chap. 1, § 3.2), la loi de Kelvin apparaît comme une condition de continuité de cette variable. De même que pour la conduction, on peut s'attendre à retrouver, à l'issue du procédé de macroscopisation, une loi de type Fick ou Darcy pour chacune des phases. Les coefficients de transport ne sont pas ceux qui s'appliquent aux mêmes phases lorsqu'elles sont immiscibles. C'est ce qu'on a montré en ce qui concerne les conductivités thermiques de phase (note au paragraphe A.4.2). Leur nouvelle expression théorique traduit le couplage qui résulte de l'échange de matière interfacial.

▪ Lorsque la pression gazeuse est constante, le transport en phase gazeuse a lieu selon [6.8] par pure diffusion sous gradient de la pression partielle de la vapeur :

$$\bar{J}_v = -\frac{\rho_v}{P_v} D_g^{ef} \bar{\nabla} P_v = -\rho_{vs} D_g^{ef} \bar{\nabla} \varphi \quad [6.10]$$

La relation [6.9] entre les gradients devient :

$$\bar{\nabla} P_g = 0 \quad \bar{\nabla} P_l = \frac{\rho_l RT}{M_v P_v} \bar{\nabla} P_v = \frac{\rho_l}{\rho_v} \bar{\nabla} P_v = \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \bar{\nabla} \varphi$$

▪ Lorsque, en l'absence de gaz inerte, la phase gazeuse se réduit à la vapeur du liquide, le transport de vapeur a lieu par pure filtration sous gradient de la pression de vapeur :

$$\bar{J}_v = -\rho_v \frac{k_g^{ef}}{\mu_v} \bar{\nabla} P_v = -\rho_v \frac{k \kappa_v \beta_k}{\mu_v} P_{vs} \bar{\nabla} \varphi \quad [6.11]$$

La relation [6.9] s'écrit maintenant :

$$P_g = P_v \quad \bar{\nabla} P_l = \left[1 + \frac{\rho_l RT}{M_v P_v} \right] \bar{\nabla} P_v = \left[1 + \frac{\rho_l}{\rho_v} \right] \bar{\nabla} P_v \cong \frac{\rho_l}{\rho_v} \bar{\nabla} P_v = \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \bar{\nabla} \varphi$$

Dans ces deux cas, le gradient de pression du liquide figurant dans la loi de Darcy [6.7] est lié par la même relation au gradient de la pression de vapeur :

$$\bar{\nabla} P_l = \frac{\rho_l}{\rho_v} \bar{\nabla} P_v = \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \bar{\nabla} \varphi \quad [6.12]$$

1.3.2 Effet du changement de phase sur les coefficients de transport

En raison des effets de couplage découlant des conditions à l'interface liquide-gaz au sein de l'EVR, les coefficients de transport macroscopiques relatifs à chacune des phases ne dépendent pas en principe seulement des propriétés de la phase concernée, mais aussi de celles de l'autre phase avec laquelle elle échange de la matière¹. Ces effets peuvent difficilement être explicités au moyen d'une démarche de macroscopisation. Comme pour l'évaluation du comportement des coefficients de transport des phases immiscibles et des effets liés à l'effusion moléculaire, on se contente de prévisions qualitatives d'origine semi empirique.

¹ La TME, dans le cadre des types de structures et modes de transport dont elle traite, rend bien compte de cette interdépendance. Voir à ce sujet le paragraphe A.4.1 en annexe.

Saturations résiduelles et changement de phase

Les conséquences du changement de phase sont particulièrement importantes dans le voisinage des états de saturation extrêmes. La notion de saturation résiduelle introduite à propos des déplacements immiscibles doit être réexaminée dans le cas où il y a changement de phase. Dans les déplacements immiscibles, la rupture de contiguïté s'accompagne du piégeage définitif du fluide déplacé restant. Avec le changement de phase, le liquide n'est jamais piégé à l'issue du drainage, car il peut toujours passer en phase gazeuse et être extrait par filtration ou diffusion gazeuses. En ce qui concerne la phase gazeuse, elle ne peut être piégée en fin d'imbibition que si elle est constituée en partie d'un gaz inerte insoluble¹.

Ce qu'on appelle « saturation résiduelle » lorsque les deux fluides sont rigoureusement immiscibles n'est plus une limite infranchissable lorsque le changement de phase est possible. On parlera plus volontiers de *l'état de saturation résiduelle* pour désigner tout le *domaine de saturation* où la contiguïté de l'une des phases est rompue.

Le passage à l'état de saturation résiduelle pour l'une des phases s'accompagne d'un changement qualitatif dans les mécanismes de transfert. Grâce aux échanges de masse entre les phases fluides au sein de l'EVR, chaque phase conserve une certaine capacité de transport même dans les états de saturation où sa connexité est rompue. Il en résulte notamment que contrairement à ce qui se produit lorsque les fluides sont immiscibles (fig. 6.1 et 6.2), les coefficients de transport ne s'annulent pas strictement à la saturation « résiduelle ».

Lorsque la connexité de la phase liquide par exemple est rompue, un transport à travers chacun des îlots liquides disjoints a bien lieu. Mais le flux qui transite dans ces îlots est essentiellement contrôlé par le transport de la vapeur dans le reste de l'espace poreux et par le changement de phase aux frontières de l'îlot². Les mêmes remarques s'appliquent au transport de vapeur dans la phase gazeuse résiduelle, qu'il s'agisse de diffusion dans un gaz inerte piégé, ou d'écoulement de la vapeur pure³.

États de saturation résiduelle et adsorption

Il faut rappeler que la rupture de contiguïté de la phase liquide aux faibles saturations est une hypothèse contestée. La contiguïté peut être maintenue dans les états de très forte pression

¹ L'insolubilité absolue est une vue de l'esprit. Même le gaz inerte n'est pas totalement piégé, il peut à long terme se dissoudre et diffuser en phase liquide. C'est un processus encore plus lent que l'élimination du liquide résiduel par vaporisation et diffusion gazeuse, qui n'est jamais pris en compte en pratique.

² De ce point de vue, il peut sembler assez artificiel d'attribuer ce flux à la phase liquide. Cela se justifie d'un strict point de vue théorique par le fait que les densités de flux dans chacune des phases ont été définies comme des moyennes de phase (Chap. 5, § 4.1.1). D'un point de vue pratique en revanche, aucun procédé expérimental ne permet de mesurer séparément ces flux. En conditions isothermes il n'y a pas d'enjeu majeur à affecter le transport à l'une ou l'autre phase. Cette question ne prendra toute son importance que lorsque nous aborderons le transport sous gradient de température.

³ La TME permet de mettre en évidence ces interactions entre modes de transport dans chacune des phases et la dissymétrie des rôles joués par chacune. Ce point est développé en annexe (§ A.4.3).

capillaire, soit par la présence de liquide capillaire dans la microrugosité de la matrice solide (Chap. 3, § 1.2.3), soit par le liquide adsorbé à la surface des pores qui ne contiennent pas de liquide capillaire (Chap. 4, § 2.3). Du point de vue des transferts, la question essentielle est la capacité de transport de ce type de liquide qui persiste dans l'état de saturation résiduelle en couches très minces ou dans des canaux de très faible section. Tout ce que nous avons dit sur le rôle du changement de phase dans le transport dans les états de saturation résiduelle ne tient que si on néglige cette capacité de transport.

En ce qui concerne les films adsorbés dont l'épaisseur dépasse à peine la taille d'une molécule, cette hypothèse peut se justifier par la physique de l'adsorption (Chap. 2, § 1.3.1 et 1.3.2) qui met en jeu l'interaction moléculaire entre le liquide et le solide. Pour certains auteurs, du fait des forces intermoléculaires, la structure moléculaire du film adsorbé se rapproche plus de celle d'un solide que de celle d'un fluide, de sorte qu'il ne posséderait aucune capacité de transport propre. D'autres envisagent un accroissement spectaculaire de la viscosité lorsque le liquide se présente sous des épaisseurs de quelques diamètres moléculaires. Il est très difficile d'évaluer la capacité de transport qui en résulte et de la comparer à celle de la phase gazeuse, que ce soit par voie théorique ou expérimentale.

L'effet principal du changement de phase

Pour tous les états de saturation, que chacune des phases soit contiguë ou non, l'effet principal du changement de phase réside dans la modification que la présence d'une phase peut apporter au mécanisme de transport dans l'autre phase. Au sein du réseau poreux, les flux empruntent de façon préférentielle les chemins présentant la plus grande capacité de transport. Lorsque les phases sont immiscibles, cette circulation s'organise pour chacune des phases dans le domaine qu'elle occupe et sans interférence avec l'autre phase. Le changement de phase est susceptible de modifier profondément ces chemins de circulation préférentiels. En changeant temporairement de phase par évaporation et condensation localisées au sein du réseau, le composant échangeable peut trouver des chemins de circulation à plus grande capacité de transport qui lui étaient fermés dans le cas du transport immiscible.

L'impact de ces interactions complexes sur le comportement des coefficients de transport en fonction de l'état de saturation est difficile à quantifier sans faire appel à une représentation explicite de l'espace poreux. On peut cependant noter qu'en général, au sein de l'EVR, la capacité de transport locale associée à l'écoulement du liquide selon une loi du type Poiseuille est le plus souvent largement supérieure, indépendamment de la taille de pore, à celle qui est due au transport en phase gazeuse, que ce soit par diffusion dans un gaz inerte ou par écoulement de la vapeur pure. Ceci est illustré en annexe (§ A.3). Il en résulte que les rôles joués respectivement par chacune des phases dans le transport du composant échangeable sont fortement dissymétriques¹. Le transport en phase gazeuse est sensiblement favorisé par l'échange avec le liquide qui présente la plus grande capacité de transport, même si celui-ci n'est pas contigu.

¹ La Théorie du milieu effectif sous sa forme « autocohérente » (TAC) permet de confirmer ce point. Voir l'Annexe A.5, particulièrement le paragraphe A.5.3.

La filtration du liquide est au contraire en règle générale affectée de façon négligeable par l'échange avec la phase gazeuse dont la capacité de transport est beaucoup plus faible. Le changement de phase se manifeste essentiellement par la persistance, dans le domaine de la saturation « résiduelle », d'un transport en phase liquide plus ou moins important. Nous porterons donc dans ce qui suit l'attention principale sur l'effet du changement de phase sur les coefficients de transport de la vapeur.

1.3.3 Coefficients de transport d'une vapeur condensable

La figure 6.3 montre le comportement hypothétique en fonction de la saturation des coefficients de transport avec changement de phase. Les mêmes coefficients en l'absence de changement de phase et pour une structure poreuse identique, déjà présentés sur la figure 6.2, sont rappelés en traits interrompus pour comparaison.

Le coefficient de diffusion de la vapeur

Les effets du changement de phase ont été soigneusement analysés pour le processus de diffusion de la vapeur dans un gaz inerte dans un article fondateur de J.R. Philip et D.A. de Vries¹. L'évolution du coefficient de diffusion proposée Fig. 6.3-a pour la diffusion en régime de milieu continu s'inspire de cette analyse.

Selon ces auteurs, dans toute la région des faibles saturations où la phase liquide n'est pas contiguë, le changement de phase permet à la vapeur de diffuser librement dans toute la porosité sans être affectée ni par le volume occupé par le liquide, ni par les effets de tortuosité. Dans ce domaine de saturation, la relation [6.3] prend la forme $D_g^{ef} = \varepsilon D_{12}$. Les effets de réduction du volume disponible pour la phase gazeuse ne se manifestent qu'à plus haute saturation en liquide.

À l'autre extrémité du domaine de saturation, le franchissement de la saturation résiduelle en gaz n'entraîne pas l'annulation du coefficient. Dans cette région, la phase gazeuse piégée est entièrement entourée par le liquide. Dans chaque îlot de gaz, la vapeur diffuse librement entre une partie de l'interface où le liquide s'évapore et une partie où la vapeur se recondense. Le coefficient de diffusion effectif est donc uniquement affecté par la fraction volumique gazeuse : $D_g^{ef} = (\varepsilon - \theta) D_{12}$.

Pour les matériaux à porométrie plus fine, où la diffusion a lieu en régime intermédiaire dans une partie importante des pores, on ne dispose pas de référence aussi reconnue que l'article de Philip et de Vries. À saturation en liquide croissante, les pores les plus fins qui possèdent la

¹ J.R. Philip et D.A. de Vries, Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Trans. Am. Geophysical Union*, 38 (2) pp 222-232, (1957)

Comme l'indique son titre, cet article vise les transferts de vapeur d'eau sous gradient de température dans les sols. Les mécanismes du changement de phase au sein de l'EVR qui y sont décrits peuvent néanmoins être présentés dans le cadre de la diffusion de vapeur isotherme, pour la clarté de l'exposé. Nous introduirons au chapitre 8 les couplages supplémentaires qui apparaissent sous l'effet du transfert thermique.

capacité de diffusion de vapeur la plus faible sont progressivement occupés par le liquide, acquérant du même coup une haute capacité de transport. Les chemins de diffusion au sein de l'EVR ont tendance à se déplacer vers les régions occupées par le liquide. Cet effet est largement dominant par rapport à la réduction du volume disponible pour la diffusion gazeuse, entraînant une augmentation sensible du coefficient de diffusion effectif. Lorsque la saturation atteint le stade où tous les pores sujets au régime de diffusion intermédiaire sont occupés par le liquide, l'évolution du coefficient de diffusion effectif rejoint, comme en l'absence de changement de phase, celle qui est observée pour le régime de milieu continu avec changement de phase.

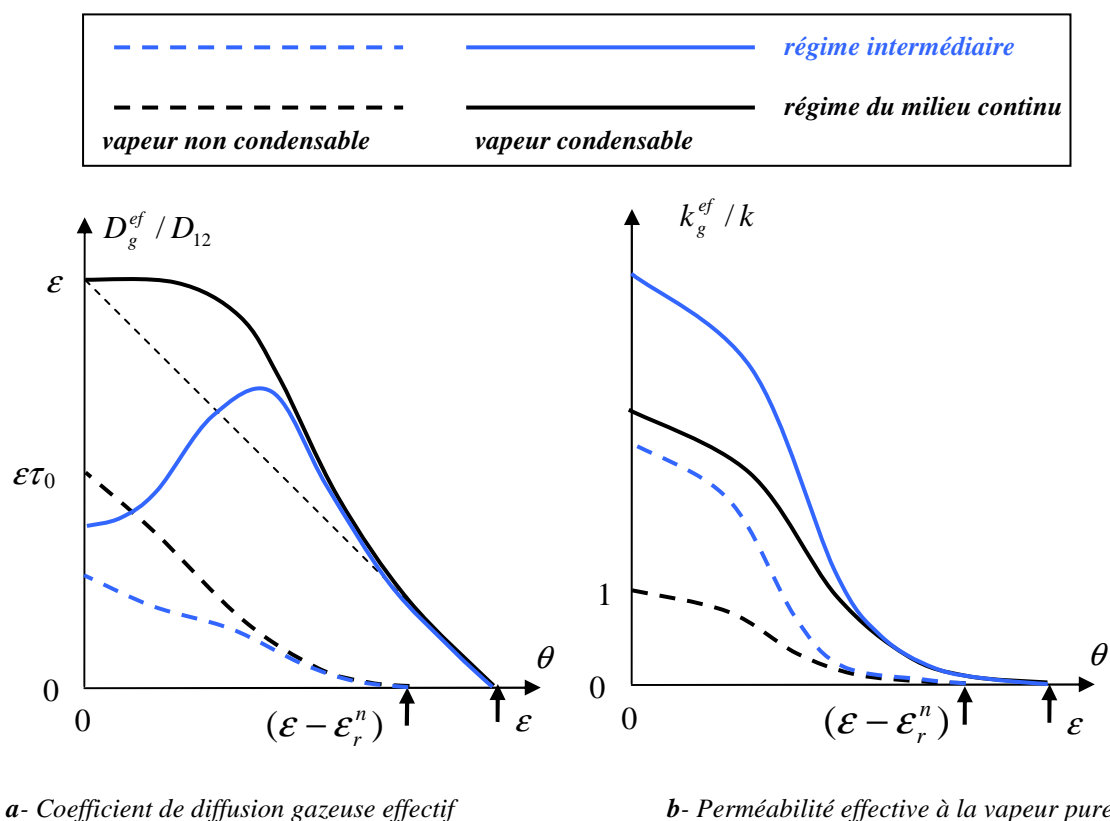


Fig. 6.3 Coefficients de transport d'une vapeur condensable comparés à ceux de la vapeur non condensable. Comportement hypothétique en fonction de la saturation en liquide

La perméabilité à la vapeur pure

Les effets du changement de phase sur la filtration de la vapeur tels qu'ils sont représentés sur la figure 6.3-b sont d'autant plus hypothétiques qu'ils ne s'appuient sur aucune référence. Le phénomène n'a pas été étudié à notre connaissance. Pour la filtration gazeuse en régime de milieu continu, le changement de phase entraîne une augmentation de la perméabilité effective, et celle-ci conserve une valeur non nulle dans la phase gazeuse résiduelle. Pour la filtration en régime intermédiaire, la majoration due au changement de phase s'ajoute à la majoration due à l'effet Klinkenberg. L'évolution de la perméabilité effective rejoint, sans passer par un maximum, celle du régime de milieu continu lorsque tous les pores sujets à l'effet Klinkenberg sont occupés par le liquide.

Tout cela reste bien spéculatif, pour la diffusion comme pour la filtration. Toutes sortes de comportements peuvent être envisagés, en liaison avec la grande variété des structures poreuses imaginables. L'analyse de tous ces phénomènes interactifs doit être conduite en

particulier pour chaque matériau, en interprétant les comportements observés expérimentalement. Nous verrons au chapitre 8 que ce sont en général les comportements thermiques induits qui donnent les meilleures indications sur les effets du transport avec changement de phase.

On trouvera au paragraphe A.5.4 les prévisions de la « théorie autocohérente » concernant l'effet du changement de phase sur la perméabilité au liquide et à la vapeur pure.

2 UNE CLASSIFICATION DES PROCESSUS DE TRANSPORT ISOTHERME. ÉQUATIONS CONSTITUTIVES. CONDITIONS AUX FRONTIÈRES

Les lois fondamentales qui ont été établies au chapitre 5 (§ 4) et complétées au paragraphe 1 de ce chapitre font apparaître une grande variété d'éléments physiques. Devant cet inventaire assez touffu, voire hétéroclite, on est fondé à douter qu'il soit possible ou même utile d'intégrer tous ces ingrédients dans le traitement des situations réelles, d'autant plus qu'on a mis en évidence au fur et à mesure les incertitudes qui pèsent souvent sur l'évaluation des coefficients de transport et de leur comportement en fonction de l'état local.

Il est en effet indispensable de débroussailler le terrain avant d'aborder les situations pratiques qui feront l'objet du chapitre 7. On tente dans ce paragraphe de définir quelques situations, ou processus de transport, en distinguant pour chacun d'eux les éléments qui jouent un rôle majeur et ceux qu'on peut se permettre de négliger. Cette classification ne prétend pas être exhaustive, et de plus, tous les processus de transport isothermes qui y sont énumérés ne seront pas exploités également dans les applications qui suivront.

2.1 DÉFINITIONS GÉNÉRALES. VOCABULAIRE

2.1.1 Les concepts et outils théoriques et leur mise en œuvre

Décrire un processus de transport en poreux, c'est déterminer pour des conditions données l'évolution dans l'espace et dans le temps des *variables* descriptives de l'état local d'un massif poreux.

Les lois fondamentales comportent deux types d'équations : les *équations de bilan* ou *lois de conservation* (Chap. 5, § 4.1.2) et les *lois de transfert* ou en l'occurrence *lois de transport* (Chap. 5, § 4.1.4) qui expriment les *densités de flux*. Les variables descriptives figurent dans les deux types de lois par leurs dérivées partielles spatiales et temporelles. Les lois de transport mettent aussi en jeu des *coefficients de transport*.

Dans l'hypothèse de l'équilibre local que nous retiendrons définitivement, les différentes variables sont liées entre elles par des *relations d'équilibre*. La combinaison des équations de conservation et des équations de transport donne lieu à une *équation aux dérivées partielles*

dont l'inconnue est une des variables descriptives¹. Cette équation peut en principe être résolue dès lors que sont fixés l'*état initial* du massif considéré et les *conditions aux frontières* imposées à la variable dont on recherche le comportement spatio-temporel.

Ces outils conceptuels et théoriques permettent de répondre à différents objectifs. Il peut s'agir de décrire l'évolution spatio-temporelle de la variable descriptive choisie dans un massif poreux donné, soumis à des conditions aux frontières données, en résolvant l'équation différentielle du processus. Cela nécessite la connaissance des coefficients de transport et de leur variation éventuelle avec les variables descriptives, ainsi que des relations d'équilibre qui lient celles-ci. La résolution peut se faire en recherchant une *solution analytique* du problème, ou par *simulation numérique*.

Les problèmes expérimentaux sont d'une grande variété. Il peut s'agir, au laboratoire, sur le terrain ou en conditions industrielles, d'interpréter des mesures pour identifier qualitativement ou quantitativement les processus en jeu. Les conditions aux limites peuvent être contrôlées par l'opérateur, ou délibérément laissées libres en vue d'observer le déroulement d'un processus dans les conditions naturelles.

Dans les expériences qui visent à identifier un coefficient de transport, on s'efforce évidemment de contrôler les conditions aux limites. On choisit de réaliser un processus *stationnaire* ou *transitoire* selon l'objectif visé. Les mesures effectuées peuvent être ponctuelles, spatialement distribuées dans le massif étudié, ou au contraire globales, par exemple lorsqu'on mesure un flux à l'une des frontières du massif ou l'évolution temporelle de sa masse.

L'utilisation des outils théoriques énumérés précédemment est aussi variée que les conditions expérimentales. Dans certains cas, la loi de transport suffit à l'interprétation des mesures ou à l'identification du coefficient de transport. Dans d'autres, il faut avoir recours à une solution analytique ou numérique de l'équation différentielle du processus, en conditions stationnaires ou transitoires. En particulier, les *méthodes inverses* d'identification des coefficients de transport consistent à mettre en œuvre une simulation numérique du processus pour différentes valeurs et comportements du coefficient à identifier, afin de sélectionner celles qui permettent d'expliquer au mieux l'observation expérimentale.

¹ Dans ce chapitre, on aborde principalement les processus qui peuvent se traiter au moyen d'une seule variable descriptive soumise à une équation aux dérivées partielles et à des conditions aux limites. Ces problèmes sont dits non couplés. Pourtant, dans le paragraphe précédent, nous avons parlé de couplage des modes de transport dans chacune des deux phases qui se partagent l'espace poreux. Mais les variables descriptives de l'état de chacune des deux phases sont strictement liées par une relation d'équilibre, de sorte que le problème pourra être traité au moyen d'une seule variable (§ 1.3.1). C'est au chapitre suivant que nous aborderons les processus véritablement couplés, où deux variables indépendantes (voire plus) et autant d'équations aux dérivées partielles sont nécessaires pour décrire l'état local et exprimer les lois de conservation et de transfert.

2.1.2 Équations de bilan et lois de transport, capacités

Les règles concernant l'écriture des lois de conservation et des lois de transport dans le cas des poreux ont été précisées au paragraphe 4.1 du chapitre 5. Les lois de conservation, qui ont la forme générale :

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_X = S_X \quad \text{rappel [5A.1]}$$

contiennent la dérivée temporelle d'une **concentration volumique** X . Les lois de transport expriment les densités de flux \vec{J}_X . Elles peuvent présenter des formes variées, mais toutes celles que nous avons rencontrées au chapitre 5 et dans les extensions exposées au paragraphe qui précède font appel au gradient d'une variable descriptive Y qui joue le rôle d'un **potentiel** de transfert. Le potentiel Y ne coïncide pas en général avec la concentration X , mais elle lui est toujours liée, dans l'hypothèse de l'équilibre local, par une relation d'équilibre $X(Y)$.

Pour établir l'équation différentielle à laquelle obéit le potentiel Y , il faut éliminer la densité de flux entre la loi de conservation et la loi de transport et s'affranchir de la concentration X , ce qui se fait de la façon suivante :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{dX}{dY} \frac{\partial Y}{\partial t} = \Gamma_{X/Y} \frac{\partial Y}{\partial t} \quad [6.13]$$

La dérivée de X par rapport à Y , $\Gamma_{X/Y}$, est une **capacité** qui découle directement de la relation d'équilibre. Pour les problèmes couplés qui font appel à plusieurs concentrations et potentiels indépendants, la notion de capacité se généralise comme dérivée partielle d'une concentration par rapport à chacun des potentiels indépendants.

Dans les lois de conservation figure aussi parfois un terme source S_X . Dans ce chapitre consacré au transport isotherme de matière en l'absence de réaction chimique, nous n'avons à traiter que de la conservation de la masse, quantité conservative qui ne donne lieu globalement à aucun terme source, même s'il s'agit de transport avec changement de phase. La question des sources ne se posera véritablement qu'aux chapitres 7 et 8, avec les effets thermiques du changement de phase.

2.1.3 Principaux types de conditions aux frontières et aux interfaces internes.

D'un point de vue strictement mathématique, les conditions qui sont imposées aux limites du domaine poreux considéré sont partie intégrante du problème aux dérivées partielles à résoudre. On distingue trois types de conditions aux frontières :

- La condition de **Dirichlet** consiste à imposer la valeur d'une variable descriptive X sur la frontière. Cette valeur n'est pas nécessairement uniforme le long de la frontière, ni constante dans le temps. La condition de Dirichlet se traduit par la donnée de la fonction (éventuellement constante) $X_{fr}(\vec{M}, t)$ où \vec{M} est le point courant de la frontière.

- La condition de **Neumann** consiste à imposer la valeur de la composante normale d'une densité de flux sur la frontière. Seule la composante normale peut être contrôlée de l'extérieur du domaine, car la composante tangentielle est déterminée par l'équation différentielle qui s'applique à l'intérieur. La condition de Neumann se traduit par la fonction scalaire

(éventuellement constante) $\vec{n}\vec{J}_{fr}(\vec{M},t)$. Un cas particulier remarquable de la condition de Dirichlet est l'**isolation** vis à vis de la quantité X : la frontière n'est pas traversée par la quantité X, et la composante normale de la densité de flux \vec{J}_X est nulle.

▪ Enfin, la **condition mixte** consiste à poser que la densité de flux normal qui traverse la frontière en un point est proportionnelle à l'écart entre la valeur à la frontière X_{fr} d'une variable X et la valeur (constante ou non) X_a de cette même variable imposée dans l'environnement du massif au voisinage immédiat de la frontière. Le coefficient de proportionnalité h est appelé **coefficient d'échange** :

$$\vec{n}\vec{J}_{fr} = h(X_{fr} - X_a) \quad [6.14]$$

Noter que la condition mixte contient à la fois les données X_a et h (éventuellement variable lui aussi le long de la frontière et au cours du temps) qui sont contrôlées par l'extérieur du massif ou « ambiance », et les inconnues X_{fr} et $\vec{n}\vec{J}_{fr}$ dont les variations spatio-temporelles sont le résultat de la résolution.

D'un point de vue physique, la condition de type mixte représente en général la résistance aux échanges entre le massif et une ambiance constituée d'un fluide en écoulement le long de la frontière, occasionnée par la conduction thermique et le transport diffusif à travers la couche limite de l'écoulement. Le coefficient d'échange h est donc déterminé par l'écoulement du fluide ambiant, lequel est considéré comme une donnée.

Interface entre deux poreux

Le massif étudié peut se composer de plusieurs poreux possédant des propriétés de transfert différentes. C'est le cas par exemple pour les sols stratifiés dans l'environnement naturel et pour les parois composites des bâtiments. Deux règles doivent être respectées le long d'une interface entre deux poreux :

▪ Comme on l'a indiqué au chapitre 1 (§ 3.4), les variables d'état au sens thermodynamique telles que la température, la pression de chacune des phases, la pression capillaire, sont des fonctions continues à l'interface, au cours des processus de transfert comme dans les états d'équilibre. En revanche, cette condition n'est pas imposée aux variables « contingentes », c'est à dire dépendantes de la structure du poreux, telles que la saturation en fluide. Au contraire, la continuité de la pression capillaire impose une discontinuité de la saturation, puisque la caractéristique capillaire est différente de part et d'autre de l'interface (voir l'annexe A.4 au chapitre 3).

▪ La composante normale des densités de flux doit se conserver de part et d'autre de l'interface. Cela provient tout simplement du fait que la quantité transportée (masse, énergie) ne peut s'accumuler dans l'interface qui n'a pas d'épaisseur.

Réfraction à l'interface

Le phénomène de réfraction illustré sur la figure 6.4 découle de ces deux conditions à l'interface. Il apparaît lorsque la densité de flux n'est pas normale à l'interface. Pour toutes les lois de transport dont nous traitons, la densité de flux est proportionnelle au gradient d'un potentiel, lequel est une variable d'état¹. De part et d'autre de l'interface, la composante normale de la densité de flux se conserve. Les coefficients de transport ayant des valeurs différentes, la composante normale du gradient du potentiel présente des valeurs différentes. En ce qui concerne les composantes tangentes, c'est l'inverse qui se produit. Le potentiel ayant la même valeur des deux côtés, il en est de même de la composante tangentielle de son gradient. Comme les coefficients de transport sont différents, la composante tangentielle de la densité de flux présente des valeurs différentes. Il en résulte, pour les deux vecteurs, un changement brutal de direction à la traversée de l'interface, appelé réfraction.

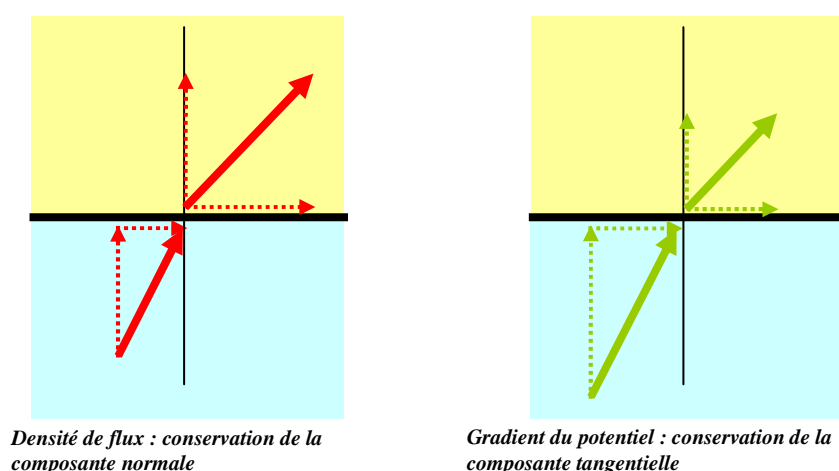


Fig. 6.4 Réfraction à l'interface entre deux poreux

Il est à noter que contrairement au cas des conditions de Dirichlet ou de Neumann aux frontières avec l'ambiance, rien n'est imposé le long d'une interface interne, ni la valeur d'une variable, ni la valeur d'une densité de flux. Les conditions d'interface portent entièrement sur la variable qui est l'inconnue des équations différentielles à résoudre sur chacun des domaines qui composent le massif. La situation est en partie la même à une frontière externe où s'applique une condition mixte. Cette difficulté, parfois rédhibitoire pour la résolution analytique du problème, peut être surmontée en résolution numérique par des méthodes d'ajustements successifs.²

¹ On reviendra ci après sur le rôle du potentiel gravitaire qui n'est pas une variable d'état, mais se conserve néanmoins à la traversée de l'interface.

² Dans le cas – très rarement traité en pratique – du transport avec changement de phase en présence de gravité, la condition d'interface demande un examen particulier. Le potentiel gravitaire intervient uniquement pour le transport du liquide. Son intégration dans le potentiel hydraulique (voir ci après § 2.2.2) ne pose pas de problème tant que le transport en phase liquide est seul pris en compte. Lorsque le transport en phase gazeuse est également pris en compte, il n'est pas gouverné par le même potentiel. Or la conservation du flux normal à

2.2 FILTRATION SOUS ATMOSPHÈRE ISOBARE D'UN LIQUIDE CAPILLAIRE ÉVENTUELLEMENT VOLATIL

2.2.1 Filtration diphasique immiscible

Ce processus a été défini au paragraphe 1.1.3. Tel qu'il y est exposé, il donne lieu à des applications dans le domaine de l'industrie pétrolière, notamment pour la modélisation des procédés d'extraction secondaire par déplacement dynamique de l'hydrocarbure par un autre fluide. Ce n'est pas en vue de cette application, qui ne sera pas développée, que nous retenons ce processus dans la classification proposée, mais parce qu'il permet d'introduire le processus plus simple qui fait l'objet de ce paragraphe : la filtration du liquide capillaire sous atmosphère isobare, débouchant sur la classique équation de Richards.

La loi de transport de la filtration diphasique immiscible se décompose en deux équations :

$$\vec{V}_m = \frac{k\kappa_m}{\mu_m} (-\vec{\nabla}P_m + \vec{F}_{ch}^m) \quad \vec{V}_n = \frac{k\kappa_n}{\mu_n} (-\vec{\nabla}P_n + \vec{F}_{ch}^n) \quad \text{rappel [6.2]}$$

Elle donne lieu au concept fondamental de perméabilité relative dépendant de l'état de saturation. Dans le champ de la gravité terrestre, les forces de champ s'expriment par $\rho_m \vec{g}$ et $\rho_n \vec{g}$.

Ces équations sont à compléter par les deux lois de conservation de la masse, qui sont de la forme [5.20] (chap. 5, § 4.1.2) et font intervenir la fraction volumique du fluide mouillant θ :

$$\frac{\partial(\rho_m \theta)}{\partial t} + \text{div}(\rho_m \vec{V}_m) = 0 \quad \frac{\partial[\rho_n (\varepsilon - \theta)]}{\partial t} + \text{div}(\rho_n \vec{V}_n) = 0 \quad [6.15]$$

Si les deux fluides sont incompressibles, les masses volumiques s'éliminent de ces équations :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \text{div} \vec{V}_m = 0 \quad -\frac{\partial \theta}{\partial t} + \text{div} \vec{V}_n = 0 \quad [6.16]$$

D'autre part, les trois variables descriptives P_m , P_n et θ sont liées par la relation d'équilibre que constitue la loi de Laplace :

$$P_n - P_m = P_c(\theta) \quad \text{ou} \quad P_m - P_n = \Psi(\theta) \quad \text{d'après [1.1]}$$

travers l'interface concerne globalement le flux-masse sous ses deux formes, et n'exclut pas une redistribution entre les deux phases. La condition interfaciale et le phénomène de réfraction s'exprimeront donc de façon différente.

où la pression capillaire P_c ou son opposé, le potentiel capillaire Ψ , est défini comme fonction de la saturation θ par la microstructure de l'espace poreux. On définira la *capacité capillaire* (Pa^{-1}) par :

$$\Gamma_c = \frac{d\theta}{d\Psi} \quad [6.17]$$

Gardons en mémoire que pour un poreux non saturé de liquide mouillant, *le potentiel capillaire est négatif*, tandis que la pression capillaire est positive. La saturation est fonction décroissante de la pression capillaire, et donc fonction croissante du potentiel capillaire. *La capacité capillaire est donc positive.*

Le processus de déplacement dynamique de deux fluides incompressibles peut ainsi être décrit par deux variables indépendantes, les pressions P_m et P_n , et deux équation différentielles obtenues en éliminant les flux \vec{V}_m et \vec{V}_n entre les quatre équations [6.2] et [6.16]. Ces équations sont cependant couplées du fait que les deux pressions sont liées par la relation de Laplace. Après élimination de la saturation en introduisant la capacité capillaire, les deux pressions figurent en effet dans ces deux équations. C'est l'une des raisons pour lesquelles les applications de ce processus ne seront pas proposées dans le présent chapitre réservé aux processus non couplés mettant en jeu une seule équation et une seule variable.

Lorsque le fluide non mouillant est un gaz, sa masse volumique doit être conservée dans l'équation [6.15] correspondante et considérée comme variable descriptive. Mais en conditions isothermes, la masse volumique d'un gaz est liée à sa pression par l'équation d'état. Le processus reste décrit par deux variables indépendantes et deux équations différentielles couplées.

2.2.2 L'équation de Richards en Ψ

On peut passer du déplacement diphasique à la filtration du liquide capillaire sous atmosphère gazeuse isobare moyennant quelques hypothèses simplificatrices qui se justifient en partie par les particularités du couple capillaire liquide-gaz. Du point de vue pratique, dans les processus se déroulant à l'air libre sur le terrain, dans les procédés industriels ou au laboratoire, les massifs poreux sont exposés sur tout ou partie de leur frontière à une ambiance gazeuse isobare. Ce qui demande examen, c'est la question de savoir si la pression gazeuse reste égale à la valeur ambiante à l'intérieur du massif au cours du processus de transfert.

Traitant du couple capillaire liquide-gaz, on remplacera les indices m et n respectivement par l et g . Le gaz se caractérise par une masse volumique beaucoup plus faible que celle du liquide capillaire. On négligera donc la force gravitaire sur le gaz. Les équations de transport [6.2] s'écrivent alors :

$$\vec{V}_l = \frac{k\kappa_l(\theta)}{\mu_l} (-\vec{\nabla}P_l + \rho_l \vec{g}) \quad \vec{V}_g = -\frac{k\kappa_g(\theta)}{\mu_g} \vec{\nabla}P_g$$

En second lieu, la viscosité du gaz est très faible par rapport à celle du liquide. Dans l'équation de transport du gaz, si on fait tendre la viscosité du gaz vers 0, le gradient de pression tend également vers 0. Toute vitesse du gaz peut ainsi avoir lieu sous gradient de

pression pratiquement nul. Alors, dans tout le massif, la pression gazeuse est constante et égale à la pression ambiante P_a qui règne aux frontières¹.

La loi de Laplace [1.1] montre alors que la pression de la phase liquide P_l s'identifie, à la constante P_a près, au potentiel capillaire Ψ :

$$\Psi = P_l - P_a$$

Par ailleurs, le vecteur \vec{g} dérive du *potentiel gravitaire* $-gz$, z étant la coordonnée verticale *descendante*, ou *profondeur*. La loi de Darcy s'écrit alors pour le liquide :

$$\vec{V}_l = \frac{k\kappa_l(\theta)}{\mu_l} (-\vec{\nabla}\Psi + \rho_l \vec{g}) = -\frac{k\kappa_l(\theta)}{\mu_l} \vec{\nabla}(\Psi - \rho_l gz) \quad [6.18]$$

Le transport du gaz se produisant sous pression uniforme n'a plus aucune influence sur la répartition spatiale de la pression du liquide, ce qui fait disparaître le couplage avec le transport du liquide. Celui-ci peut être traité indépendamment sans se préoccuper du gaz.

Pour alléger l'écriture, on peut définir la **conductivité hydraulique** $K_l(\theta)$ ($\text{m}^2 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$) :

$$K_l(\theta) = \frac{k\kappa_l(\theta)}{\mu_l} \quad [6.19]$$

On adoptera le potentiel capillaire comme seule variable descriptive². En éliminant la vitesse de Darcy du liquide entre l'équation de transport [6.18] et l'équation de conservation de la masse liquide sous la forme [6.16], on obtient après avoir introduit la capacité capillaire [6.17] l'équation différentielle en Ψ , appelée **équation de Richards** :

$$\Gamma_c(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div} [K_l(\theta) \vec{\nabla}(\Psi - \rho_l gz)] \quad [6.20]$$

¹ Ce raisonnement ne tient que lorsque la perméabilité effective du milieu est suffisamment grande au regard de la viscosité du gaz. On ne peut donc exclure l'existence de gradients de la pression gazeuse dans les régions du massif où la perméabilité relative est très petite, c'est à dire où on approche de la saturation résiduelle en gaz. On admet généralement que cela n'a pas de conséquence importante sur la solution du problème dans la plus grande partie du domaine.

Il faut par ailleurs mentionner les travaux de Marc Mainguy précédemment cités (§ 1.2.4) où une simulation numérique du séchage sous atmosphère ambiante met en évidence des gradients de pression gazeuse non négligeables. Ils semblent toutefois dus principalement à l'interaction entre la diffusion de la vapeur et la filtration du mélange gazeux.

² Il est d'usage de conserver θ comme argument de la capacité et du coefficient de transport, bien que la variable choisie pour écrire l'équation différentielle soit Ψ . Ces deux variables sont liées par la caractéristique capillaire, dont l'équation devra évidemment être intégrée aux procédures de calcul.

Dans l'équation de Richards figurent deux propriétés du poreux dépendant de l'état de saturation local : la capacité Γ_c et la perméabilité relative κ_l . Ces coefficients dépendent de la valeur locale de la variable recherchée Ψ , l'équation différentielle de Richard est, pour cette raison au moins, *non linéaire*. Par ailleurs, lorsque le domaine étudié se compose de différents poreux, l'équation doit être résolue dans chacun des domaines et les conditions aux interfaces qui les séparent indiquées au paragraphe 2.1.3 doivent être appliquées.

Dans l'étude du transport isotherme de l'eau interstitielle dans les conditions de l'environnement naturel, on omet habituellement l'indice l puisque seul est pris en compte le flux de liquide. Par ailleurs, la gravité jouant souvent un rôle essentiel, le potentiel capillaire est exprimé en termes de « colonne d'eau » et noté $\hat{\psi}$, s'exprimant en mètres. Une nouvelle capacité capillaire est définie (en m^{-1}), et la conductivité hydraulique notée maintenant \hat{K} s'exprime en m s^{-1} :

$$\hat{\psi} = \frac{\Psi}{\rho_l g} \quad \hat{\Gamma}_c = \frac{d\theta}{d\hat{\psi}} = \rho_l g \Gamma_c \quad \hat{K}(\theta) = \frac{\rho_l g}{\mu_l} k \kappa_l(\theta) = \hat{K}_{sat} \kappa_l(\theta)$$

La loi de Darcy et l'équation de Richards prennent alors la forme en usage en physique du sol :

$$\vec{v} = -\hat{K}(\theta)\vec{\nabla}(\hat{\psi} - z) \quad \hat{\Gamma}_c(\theta) \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial t} = \text{div} \left[\hat{K}(\theta)\vec{\nabla}(\hat{\psi} - z) \right] \quad [6.21]$$

2.2.3 Filtration sous atmosphère isobare d'un liquide volatil

L'équation de Richards est fondée entre autres sur l'hypothèse d'immiscibilité rigoureuse entre le liquide et le gaz. Or tout liquide est plus ou moins volatil, le gaz contient donc inévitablement une concentration plus ou moins importante de la vapeur du liquide, qui est susceptible d'être transportée par advection, diffusion ou les deux simultanément.

Conservation de la masse

Du point de vue de la conservation de la masse, il faut traiter de la concentration du composant qui constitue le liquide sous ses deux formes :

$$\rho_l \theta + \rho_v (\varepsilon - \theta) = \rho_l \theta + \rho_{vs} \varphi (\varepsilon - \theta) \quad [6.22]$$

La masse volumique du liquide est beaucoup plus grande que celle de la vapeur saturante. La masse de fluide volatil présente sous forme de vapeur est négligeable pour tous les états en pratique, sauf peut-être lorsque la fraction volumique liquide θ s'approche de 0. Pour cet état limite, le taux de saturation de la vapeur φ tend vers 0 en même temps que θ (chap. 1, § 3.2 et fig. 1.9). La concentration en liquide reste largement dominante, à moins que la pente à l'origine de l'isotherme de sorption $\theta(\varphi)$ ne soit extrêmement faible au regard du rapport des masses volumiques. Cela peut être envisagé pour le cas des poreux très peu hygroscopiques présentant une très faible surface spécifique. Pour ce type de poreux, il pourra être nécessaire de prendre en compte la concentration de la vapeur dans la définition de la capacité capillaire dans les états où le liquide interstitiel est quasi éliminé.

Loi de transport

La question de la densité de flux de vapeur a été examinée au paragraphe 1.3.1 de ce chapitre. Dans les conditions de phase gazeuse isobare qui ont été justifiées dans le cadre du présent paragraphe, un flux de vapeur diffusif exprimé par [6.10] accompagne le transport du liquide¹, et lui est intégralement couplé du fait de la relation [6.12]. La densité de flux totale du liquide et de sa vapeur peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\bar{J} &= \bar{J}_l + \bar{J}_v = -\rho_l K_l(\theta) \bar{\nabla}(\Psi - \rho_l g z) - \rho_{vs} D_g^{ef} \frac{M_v \phi}{\rho_l RT} \bar{\nabla} \Psi \\ \bar{J} &= \rho_l \left[-K(\theta) \bar{\nabla} \Psi + K_l(\theta) \rho_l \bar{g} \right] \quad \text{avec} \quad K(\theta) = K_l(\theta) + \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} D_g^{ef} \frac{M_v \phi}{\rho_l RT}\end{aligned} \quad [6.23]$$

La forme [6.23] de la loi de transport diffère de la loi de Darcy [6.18] par le fait que la composante capillaire du flux est déterminée par le coefficient global K tandis que la composante gravitaire s'exprime au moyen de la conductivité hydraulique K_l . Il faut rappeler à ce sujet les deux principales conclusions de la discussion du paragraphe 1.3.2 sur l'effet du changement de phase sur les coefficients de transport :

- Au dessus de la saturation résiduelle, la contribution du terme diffusif dans l'expression [6.23] du coefficient de transport K est totalement négligeable par rapport à K_l , ce qui légitime l'emploi de l'équation de Richards [6.20] ou [6.21].
- Ces deux contributions ne sont éventuellement comparables que dans le domaine de la saturation résiduelle, mais toute évaluation quantitative reste assez spéculative. Même s'il y a réellement rupture de contiguïté de la phase liquide capillaire, le coefficient K_l ne s'annule pas avant l'élimination complète du liquide capillaire. Cependant cette capacité de transport du liquide résiduel est contrôlée par la diffusion de la vapeur. L'ordre de grandeur du coefficient K_l dans le domaine du liquide résiduel est déterminé par le coefficient de diffusion de la vapeur (§ A.4.3 et A.5.3). Un doute persiste de plus sur la capacité de transport du liquide adsorbé. Tout cela laisse entière la perplexité du modélisateur qui veut s'attaquer au transport dans le domaine de la saturation résiduelle.

L'équation différentielle prenant en compte le changement de phase, applicable dans les conditions isothermes à tout le domaine de saturation, peut s'écrire :

$$\Gamma_c(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \bar{\nabla} \Psi \right] - \text{div} \left[K_l(\theta) \rho_l \bar{g} \right] \quad [6.24]$$

¹ L'équation de Richards a été obtenue à partir des équations du transport diphasique en admettant que le transport darcien du mélange gazeux a lieu sous pression quasi uniforme. Néanmoins il a lieu, ce qui implique en principe un transport advectif de la vapeur qui ne se confond pas avec le transport diffusif. On admet généralement que le transport diffusif est largement prépondérant.

On peut l'appeler *équation de Richards généralisée*. Le coefficient de transport K incluant la diffusion de vapeur intégralement couplée au transport du liquide, peut être baptisé *conductivité hydrique* (appellation non contrôlée). La difficulté principale pour l'exploitation de cette équation réside dans l'évaluation des deux coefficients de transport K_l et K dans le domaine de la saturation résiduelle.

2.2.4 Force gravitaire et force capillaire. Transport sous gravité négligeable

La loi de Darcy :

$$\vec{V}_l = K_l(\theta) \left(-\vec{\nabla} \Psi + \rho_l \vec{g} \right)$$

fait apparaître pour le transport du liquide deux forces motrices : le gradient du potentiel capillaire et la gravité. La force gravitaire est constante tandis que le gradient du potentiel capillaire peut varier considérablement selon les matériaux poreux et selon les processus de transport. On a vu en effet au chapitre 3 (§ 1, fig. 3.7-a) que l'étendue de la caractéristique capillaire sur l'échelle des pressions est étroitement liée à l'étendue de la distribution porométrique. Il en va de même pour l'ordre de grandeur des gradients de potentiel capillaire susceptibles de se développer au cours des processus de transport.

Équation de Richards hors gravité

Dans les matériaux à distribution porométrique large, il peut arriver pour certains processus que la force gravitaire soit négligeable devant la force capillaire dans tout le massif et dans toutes les phases du processus. Pour les matériaux à porométrie étroite et grossière, la gravité joue généralement le rôle dominant dans l'essentiel du domaine spatio-temporel. Les forts gradients de potentiel capillaire rendant la gravité négligeable n'apparaissent que dans les régions où la saturation en liquide se situe dans la partie asymptotique de la caractéristique capillaire, en particulier dans l'état de saturation résiduelle.

L'équation de Richards privée de son terme gravitaire :

$$\Gamma_c(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \vec{\nabla} \Psi \right] \quad [6.25]$$

trouve donc diverses applications que nous aborderons au chapitre 7.

Indépendamment de la nature du poreux et de l'état de saturation, elle peut aussi s'appliquer aux processus mono ou bidimensionnels se déroulant dans un massif poreux horizontal d'épaisseur suffisamment faible pour que le gradient de pression vertical hydrostatique engendre une variation négligeable de la saturation. L'épaisseur acceptable dépend de la caractéristique capillaire du poreux.

Équation de diffusion non linéaire en θ , diffusivité hydrique

L'équation [6.25] peut être réécrite en adoptant la saturation θ comme variable inconnue. Le premier membre n'est autre que la dérivée temporelle de θ , et le gradient du potentiel capillaire se traduit par :

$$\bar{\nabla} \Psi = \frac{d\Psi}{d\theta} \bar{\nabla} \theta = \frac{1}{\Gamma_c} \bar{\nabla} \theta$$

L'équation prend la forme :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\frac{K(\theta)}{\Gamma_c(\theta)} \bar{\nabla} \theta \right] \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \operatorname{div} \left[D_\theta(\theta) \bar{\nabla} \theta \right] \quad [6.26]$$

Le coefficient D_θ , quotient de la « conductivité hydrique » et de la capacité capillaire est appelé *diffusivité hydrique*¹, et s'exprime comme il se doit en m^2s^{-1} . L'équation [6.26] s'appelle *équation de diffusion non linéaire*, parce que la diffusivité dépend de la variable inconnue θ . Ce type d'équation n'admet pas autant de solutions analytiques intéressantes en pratique que l'équation de diffusion linéaire, mais se prête cependant à des traitements mathématiques utiles (Chap. 7, § 3.3.1 et A.1.5).

L'utilisation de la saturation θ comme variable inconnue présente toutefois un inconvénient du point de vue de l'expression des conditions à la limite et aux interfaces entre poreux de propriétés différentes. Les conditions aux limites d'un massif poreux s'expriment en général au moyen des variables d'état : pression du liquide, potentiel capillaire ou taux de saturation de la vapeur. On doit donc traduire ces variables en termes de saturation à la frontière et le cas échéant intégrer la caractéristique capillaire ou l'isotherme de sorption dans la procédure de résolution de l'équation, en particulier lorsque la condition à la limite est de type mixte.

Lorsque le massif se compose de plusieurs poreux différents, un problème plus difficile se pose aux interfaces. La variable contingente θ présente une discontinuité aux interfaces résultant de la continuité des variables d'état (§ 2.1.3). La méthode de calcul devrait obligatoirement comporter une procédure spéciale de traitement des interfaces tenant compte de la caractéristique capillaire de chacun des deux poreux. Cela ôte tout intérêt à l'emploi de la variable θ , et il est recommandé dans ce cas d'adopter le potentiel capillaire comme variable inconnue.

Milieux hygroscopiques, équation en φ

Enfin, pour les poreux *hygroscopiques* (chap. 1, § 3.2), ou même pour tout poreux si on se limite aux états de saturation hygroscopiques dans lesquels le taux de saturation de la vapeur φ est sensiblement différent de l'unité², il est généralement légitime de négliger la gravité et il

¹ Par la suite, nous prendrons soin de distinguer les *coefficients de diffusion*, qui sont des coefficients de transport et les *diffusivités* qui sont le quotient d'un coefficient de transport associé à une loi de transport quelconque ayant la forme de Fick et d'une capacité. Les uns et les autres s'expriment en m^2s^{-1} , ce qui n'autorise pas à confondre les deux notions. Pour les lois de transfert de forme fickienne mais non diffusives, pas de confusion à craindre, car le coefficient de transfert ne s'exprime pas en m^2s^{-1} (« conductivité hydrique » ou conductivité thermique par exemple).

² Il ne faut pas confondre *domaine hygroscopique* et domaine de la *saturation résiduelle*. La figure 3.8 du chapitre 3 aide à comprendre la différence. Pour les poreux à distribution porométrique grossière, l'effet

peut être intéressant d'utiliser le taux de saturation de la vapeur φ comme inconnue de l'équation différentielle, particulièrement lorsque une condition à la limite du type Dirichlet ou mixte est imposée à cette variable par la présence d'une atmosphère gazeuse.

Il faut pour cela définir une **capacité hygroscopique** qui est la pente de l'isotherme de sorption, permettant d'exprimer la dérivée temporelle de la saturation :

$$\Gamma_{\varphi} = \frac{d\theta}{d\varphi} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \Gamma_{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \qquad [6.27]$$

Il peut être nécessaire dans de rares cas d'ajouter à la capacité un terme prenant en compte la masse de vapeur explicitée dans l'expression [6.22].

Au moyen de la relation [6.12] et en omettant le terme de gravité, la loi de transport [6.23] se réécrit :

$$\bar{J} = \bar{J}_l + \bar{J}_v = -\rho_l \left(K(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \right) \bar{\nabla} \varphi$$

$$\text{avec} \quad \left(K(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \right) = K_l(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} + \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} D_g^{ef}(\theta) \qquad [6.28]$$

Le coefficient de transport global entre parenthèses s'exprime en m^2s^{-1} , mais nous renonçons à le baptiser *coefficient de diffusion hydrique* en raison du risque de confusion avec la *diffusivité hydrique*, notion différente comme on vient de le voir et qui bénéficie d'une appellation contrôlée.

L'équation différentielle en φ du processus est la suivante :

$$\Gamma_{\varphi}(\theta) \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \bar{\nabla} \varphi \right] \qquad [6.29]$$

2.2.5 La variation des coefficients de transport avec la saturation

Parmi les coefficients de transport qui sont en jeu dans les processus envisagés dans ce paragraphe 2.2, le seul dont le sens de variation avec la saturation θ soit connu avec certitude est la conductivité hydraulique K_l , associée au transport darcien du liquide. Au delà de la saturation résiduelle en liquide capillaire θ_{rm} , c'est une fonction croissante de la saturation

hygroscopique n'apparaît qu'aux très faibles saturations où la contiguïté de la phase capillaire est généralement rompue et où ne reste même souvent que le liquide adsorbé. Au contraire, dans les milieux à porométrie fine tels que les sols argileux, l'hygroscopicité peut se manifester dès les saturations modérées et coexister avec la contiguïté de la phase capillaire et une conductivité hydraulique non nulle.

généralement assez bien décrite par une loi puissance d'exposant de l'ordre de 3. Dans ce domaine de saturation, le transport darcién du liquide est largement dominant. Le coefficient de transport global K prenant en compte la diffusion de la vapeur est donc lui aussi croissant avec la saturation.

La situation est moins claire dans le domaine $\theta < \theta_{r,m}$ des états de saturation résiduelle en liquide capillaire. Une conductivité hydraulique difficile à évaluer peut persister dans ce domaine malgré l'absence de contiguïté du liquide, donnant une capacité de transport *a priori* du même ordre que celle de la diffusion de vapeur. Le coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse comporte des facteurs décroissants avec la saturation (fraction volumique et facteur de tortuosité) mais aussi pour certains poreux des facteurs croissants liés à l'effet Knudsen combiné à l'effet du changement de phase. En outre, dans l'expression [6.23] du coefficient K , le taux de saturation de la vapeur ϕ , qui croît avec la saturation, figure au numérateur dans le terme diffusif. Il est bien difficile dans ces conditions d'évaluer le coefficient de transport global K dans le domaine de saturation résiduelle et de prévoir son sens de variation avec la saturation.

La diffusivité hydrique D_θ n'est pas à proprement parler un coefficient de transport, mais du point de vue du traitement mathématique des équations, elle joue un rôle similaire. C'est le quotient du coefficient global K et de la capacité capillaire Γ_c . Cette dernière, qui est la valeur absolue de la pente de la caractéristique capillaire, n'a pas un sens de variation uniforme en fonction de la saturation. Si on se réfère à la figure 1.7 (Chap. 1, § 2.4.3), elle est croissante à partir de 0 à basse saturation puis décroissante après le point d'inflexion de la caractéristique capillaire. Des variations plus complexes ne sont pas exclues pour les matériaux à distribution porométrique bimodale par exemple.

Cela s'ajoutant aux incertitudes sur le coefficient K dans le domaine des basses saturations, il est difficile de prévoir l'évolution de la diffusivité hydrique, d'autant plus qu'avec les liquides volatils pour lesquels il n'y a pas de piégeage du liquide, la saturation résiduelle peut *a priori* se situer sur l'échelle des saturations avant ou après le point d'inflexion de la caractéristique capillaire.

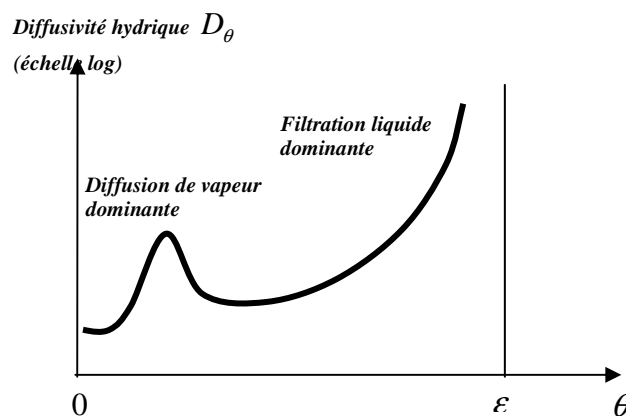


Fig. 6.5 Variation hypothétique de la diffusivité hydrique

En physique des sols, plusieurs articles se situant dans la continuité des travaux déjà cités de Philip et de Vries (§ 1.3.3) proposent l'allure présentée figure 6.5. La diffusivité hydrique présente à basse saturation un maximum qui est attribué par ces auteurs au rôle dominant de la

diffusion de la vapeur, ainsi qu'à la variation du taux de saturation de la vapeur φ et de la pente de la caractéristique capillaire.

2.3 FILTRATION D'UN LIQUIDE VOLATIL ET DE SA VAPEUR PURE

Lorsque la phase gazeuse comporte exclusivement la vapeur du liquide capillaire, le transport de la vapeur a lieu, comme celui du liquide, selon la loi de Darcy. Pour établir la loi de transport, la démarche du paragraphe 2.2.3 peut être reprise en substituant [6.11] à [6.10] comme expression du flux de vapeur. Selon [6.12], les gradients de Ψ et de P_l sont toujours égaux en pratique bien que la phase gazeuse ne soit plus isobare :

$$\vec{\nabla} \Psi = \vec{\nabla} P_l - \vec{\nabla} P_v = \left[1 - \frac{\rho_v}{\rho_l} \right] \vec{\nabla} P_l \equiv \vec{\nabla} P_l \quad \text{d'après [6.12]}$$

Le couplage entre le transport du liquide et celui de la vapeur découlant de la relation [6.9] entre les gradients de pression persiste. La densité de flux peut alors s'exprimer sous la forme analogue à [6.23] :

$$\vec{J} = \rho_l \left[-K(\theta) \vec{\nabla} \Psi + K_l(\theta) \rho_l \vec{g} \right]$$

$$\text{avec } K(\theta) = \frac{k}{\mu_l} \left[\kappa_l(\theta) + \frac{\rho_v \nu_l}{\rho_l \nu_v} \kappa_v(\theta) \beta_k(P_v, \theta) \right] \quad [6.30]$$

où les perméabilités relatives κ_l et κ_v (§ 1.1.3 et 1.3.3) sont fonction de l'état de saturation, le coefficient de Klinkenberg β_k (§ 1.2.3) étant fonction de la saturation et de la pression de vapeur.

Moyennant cette nouvelle expression du coefficient de transport global K (que nous avons convenu d'appeler « conductivité hydrique »), l'équation différentielle du processus est inchangée :

$$\Gamma_c(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \vec{\nabla} \Psi \right] - \text{div} \left[K_l(\theta) \rho_l \vec{g} \right] \quad \text{rappel [6.24]}$$

ainsi que sa version simplifiée [6.25] lorsque la gravité est négligeable, l'équation en θ [6.26], et l'équation en φ [6.29] :

$$\Gamma_c(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \vec{\nabla} \Psi \right] \quad \text{rappel [6.25]}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div} \left[\frac{K(\theta)}{\Gamma_c(\theta)} \vec{\nabla} \theta \right] \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div} \left[D_\theta(\theta) \vec{\nabla} \theta \right] \quad \text{rappel [6.26]}$$

$$\Gamma_\varphi(\theta) \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \vec{\nabla} \varphi \right] \quad \text{rappel [6.29]}$$

Ces diverses équations sont utilisables en particulier pour l'étude du séchage sous vide à température modérée ou du séchage sous pression ambiante en vapeur surchauffée au delà de la température d'ébullition. Cependant, les coefficients de transport, en particulier les perméabilités relatives, et pour les matériaux à porométrie fine le coefficient de Klinkenberg, sont difficiles à évaluer. De nombreuses questions se posent quant aux effets du changement de phase (§ 1.3.3, second sous-paragraphe et A.5.4 en annexe) et la littérature permettant d'y répondre est moins riche que pour le transport diffusif de la vapeur.

2.4 ÉQUATIONS CONSTITUTIVES LINÉARISÉES

En conditions isothermes en l'absence de gravité, le transport darcien d'un liquide, éventuellement couplé au transport de sa vapeur, est décrit par trois équations aux dérivées partielles de même forme portant sur l'une des trois variables qui peuvent être adoptées pour décrire l'état de saturation :

$$\Gamma_c(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \bar{\nabla} \Psi \right] \quad \text{rappel [6.25]}$$

$$\Gamma_\varphi(\theta) \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \text{div} \left[K(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \bar{\nabla} \varphi \right] \quad \text{rappel [6.29]}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div} \left[D_\theta(\theta) \bar{\nabla} \theta \right] \quad \text{rappel [6.26]}$$

Toutes ces équations peuvent s'appliquer, moyennant la définition adéquate des coefficients de transport, au transport de vapeur diffusif (§ 2.2) ou darcien (§ 2.3). Ces équations sont toutes trois non linéaires car elles contiennent une capacité et un coefficient de transport qui sont fonction de l'état de saturation. L'équation [6.26], qui ne comporte pas explicitement de capacité mais seulement la diffusivité hydrique D_θ , est appelée pour cette raison *équation de diffusion non linéaire*.

La non linéarité est un obstacle à la recherche des solutions analytiques. On peut s'en affranchir dans la mesure où la variation de la capacité et du coefficient de transport peut être négligée, c'est à dire si le processus considéré met en jeu des variations suffisamment faibles de l'état de saturation. Dans ces conditions, la capacité peut être transférée au second membre, et par regroupement avec le coefficient de transport considéré comme une constante, reconstituer la diffusivité hydrique. On vérifie facilement avec la définition des capacités que c'est bien la même diffusivité hydrique D_θ qui apparaît, que l'on soit parti de l'équation en Ψ ou de l'équation en φ . Par ailleurs, la divergence du gradient est le laplacien noté Δ . Les trois équations deviennent alors :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D_\theta \Delta \Psi \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_\theta \Delta \varphi \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = D_\theta \Delta \theta \quad [6.31]$$

ou dans la version monodimensionnelle :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D_\theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_\theta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = D_\theta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad [6.32]$$

Ces équations linéarisations seront exploitées pour l'étude de la phase finale du séchage isotherme (chap. 7, § 2.1.2) et pour la mesure des coefficients de transport au laboratoire (chap. 7, § 3.3.2).

2.5 TRANSPORT D'UN GAZ OU COMPOSANT GAZEUX NON CONDENSABLE

2.5.1 Filtration d'un gaz saturant l'espace poreux

On aborde ici le transport isotherme selon la loi de Darcy d'un gaz chimiquement pur ou d'un mélange de composition invariable, en l'absence de liquide capillaire et sous gravité négligeable. L'indice g comme « gaz » affecte toutes les variables impliquées dans les lois de conservation et de transport (concentration ρ , pression P , vitesse de Darcy \vec{V} , densité de flux masse \vec{J}), on peut donc l'omettre.

En conditions isothermes, la pression et la masse volumique du gaz intervenant dans la loi de conservation et dans la loi de Darcy sont proportionnelles selon la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{RT}{M} \rho \quad \text{rappel [5.2]}$$

L'équation de conservation de la masse, dont la forme générale est [5.20] (chap. 5, § 4.1.2), s'exprime au moyen de la masse volumique du gaz ρ . La loi des gaz parfaits en conditions isothermes permet de l'écrire aussi au moyen de la pression qui figure dans la loi de Darcy :

$$\varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{V}) \quad \varepsilon \frac{\partial P}{\partial t} = -\text{div}(P \vec{V})$$

Dans l'expression de la loi de Darcy, le coefficient de transport comporte la perméabilité intrinsèque k , la viscosité dynamique μ du gaz qui est indépendante de la pression (annexe A.2.2 de ce chapitre), et le cas échéant le coefficient majorateur de Klinkenberg β_k qui dépend de la pression :

$$\vec{V} = -\frac{k}{\mu} \beta_k(P) \vec{\nabla} P \quad \text{d'après [6.4]}$$

L'équation différentielle en P de la filtration d'un gaz s'écrit donc :

$$\varepsilon \frac{\partial P}{\partial t} = \text{div} \left[\frac{k}{\mu} \beta_k(P) P \vec{\nabla} P \right] \quad [6.33]$$

Dans le cas particulier de la filtration dans un poreux homogène, dont la perméabilité intrinsèque k est constante, et de distribution porométrique suffisamment grossière vis à vis du

libre parcours moyen aux pressions opératoires considérées, le facteur de Klinkenberg β_k est uniformément égal à l'unité. On peut alors faire apparaître le laplacien¹ du carré de la pression dans l'équation différentielle [6.33] :

$$\varepsilon \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{k}{2\mu} \operatorname{div} \vec{\nabla} P^2 = \frac{k}{2\mu} \Delta P^2 \quad [6.34]$$

Nous ne développerons pas ici les équations du transport darcien d'un gaz en présence d'un liquide immiscible car c'est un processus qui met en jeu deux variables descriptives indépendantes et deux équations différentielles couplées comme on l'a noté au paragraphe 2.2.1. Les applications du présent paragraphe sont de ce fait assez réduites, en dehors des perméamètres à gaz qui seront présentés au chapitre 7 (§ 3.2.5).

On peut cependant réaliser la filtration d'un gaz en régime stationnaire en présence d'une phase liquide immobile en état d'équilibre hydrostatique. C'est ce qui se produit par exemple lorsqu'un perméamètre à gaz est utilisé avec un échantillon de poreux partiellement saturé d'un liquide capillaire (chap. 7, exercice en annexe § A.6). À l'issue d'une phase transitoire de redistribution du liquide, sa pression (ou le potentiel hydraulique $P_l - \rho_l g z$ si la gravité est prise en compte) devient uniforme dans le massif poreux. Or la filtration du gaz nécessite un gradient de la pression gazeuse. Cette pression se répercute sur la pression capillaire et sur la saturation en liquide. La perméabilité effective au gaz étant par ailleurs fonction de la saturation en liquide et, pour les poreux sujets à l'effet Klinkenberg, de la pression gazeuse, un tel régime stationnaire est possible, avec une répartition spatiale de la saturation permettant d'obtenir à la fois une répartition du flux gazeux satisfaisant l'équation de conservation de la masse gazeuse et un potentiel hydraulique uniforme.

2.5.2 Diffusion isobare d'un composant gazeux

La loi de la diffusion isobare en poreux dans un mélange gazeux binaire, ou loi de Fick, a été énoncée au chapitre 5 (§ 4.3.1, relation [5.25]). Elle a été généralisée dans le présent chapitre au cas où l'espace poreux est partiellement occupé par un liquide inerte vis à vis du mélange gazeux (§ 1.1.2) et à la diffusion « en régime intermédiaire » où se manifeste l'effet Knudsen (§ 1.2.2).

En pratique, on aura à traiter principalement de la diffusion isobare dans l'air d'un composant étranger indicé k . L'air indicé a n'est pas un gaz chimiquement pur, mais il peut être traité comme tel dans la mesure où sa composition est invariable. Le coefficient de diffusion binaire en phase gazeuse libre est noté D_{ka} . La loi diffusion du composant k , non condensable et insoluble dans le liquide éventuellement présent dans l'espace poreux, s'écrit alors :

$$\vec{j}_k = -D_{ef} \vec{\nabla} \rho_k \quad \text{d'après [5.25]}$$

¹ Le laplacien d'une fonction scalaire des variables d'espace est la divergence de son gradient, ou en coordonnées cartésiennes la somme de ses dérivées secondes par rapport aux variables d'espace.

avec :

$$D_{ef}(\theta, P_g) = (\varepsilon - \theta)\tau_g(\theta)\beta_D(P_g, \theta)D_{ka} \quad \text{d'après [6.3]}$$

Ce coefficient est constant au sein d'un massif poreux dans les conditions isobares et de saturation uniforme en liquide. La conservation de la masse du composant k , combinée à la loi de transport [5.25], aboutit alors à une *équation de diffusion linéaire* en ρ_k :

$$(\varepsilon - \theta) \frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_k \quad \frac{\partial \rho_k}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon - \theta} \Delta \rho_k \quad [6.35]$$

Il s'agit d'une équation de diffusion linéaire. La diffusivité est le quotient du coefficient de diffusion effectif par la fraction volumique gazeuse, laquelle joue en milieu poreux le rôle d'une capacité. Cette équation possède, pour les problèmes à une seule variable d'espace, des solutions analytiques correspondant à des sollicitations à la limite simples (chap. 7, § A.1.1). Ces solutions sont exploitées pour la détermination expérimentale du coefficient de diffusion effectif, qui sera abordée au chapitre 7 (§ 3.5.1).

2.6 TRANSPORT EN POREUX DES MATIÈRES DISSOUTES EN PHASE LIQUIDE

2.6.1 Diffusion en phase liquide immobile

La loi de transport pour la diffusion d'un composant k dissous en concentration modérée dans un liquide immobile saturant l'espace poreux supposé ici isotrope a été donnée au chapitre 5 (§ 4.3.1) :

$$\vec{j}_k = -D_{ef} \vec{\nabla} \rho_k = -\rho_l D_{ef} \vec{\nabla} c_k \quad \text{d'après [5.25]}$$

c_k (kg/kg) est la concentration (ou fraction massique) du composant k dans la phase liquide, dont la masse volumique est considérée comme constante¹.

Cette loi est étendue dans ce chapitre (§ 1.1.2) à une phase liquide non saturante mais toujours immobile. Le coefficient de diffusion effectif est constant pour un milieu homogène à saturation uniforme :

$$D_{ef}(\theta) = \theta \tau_l(\theta) D_k \quad \text{d'après [6.1]}$$

L'équation de conservation de la masse, de la forme [5.20], s'écrit :

¹ Le liquide peut contenir plusieurs constituants dissous, qui diffusent indépendamment sans interférence. L'indice k pourrait donc être omis. Nous le conservons cependant pour éviter toute confusion entre les masses volumiques et les densités de flux-masse de la phase liquide d'une part et des constituants dissous d'autre part.

$$\theta \rho_l \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_k$$

On en déduit l'équation différentielle de la diffusion :

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\theta} \text{div } \vec{\nabla} c_k = \frac{D_{ef}}{\theta} \Delta c_k \quad [6.36]$$

Il s'agit de nouveau d'une équation de diffusion linéaire à laquelle s'appliquent les remarques faites à la fin du paragraphe 2.5.2.

Fixation des solutés

Il arrive fréquemment que la matrice solide soit capable de fixer sur sa surface interne les matières en solution dans le liquide interstitiel. Ce phénomène appelé *adsorption* est analogue à l'adsorption interfaciale d'une vapeur contenue dans la phase gazeuse (chap. 2, § 1.3). On le caractérise de même par l'*isotherme d'adsorption* du soluté, qui est la relation $\rho_k^{ads}(c_k)$ entre la masse de soluté fixé par unité de volume de matière poreuse et la concentration c_k en phase liquide.

La masse de soluté fixé ρ_k^{ads} entre dans le bilan au même titre que la masse en solution $\theta \rho_l c_k$. Il suffit alors de remplacer dans l'équation [6.36] la saturation θ par la capacité adéquate γ_k :

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\gamma_k} \Delta c_k \quad \text{avec} \quad \gamma_k = \theta + \frac{1}{\rho_l} \frac{d\rho_k^{ads}}{dc_k} \quad [6.37]$$

En général, cette équation de diffusion est *non linéaire*, car la capacité dépend de la concentration c_k .

On rétablit la linéarité et les avantages mathématiques qui en découlent en faisant l'hypothèse d'une isotherme d'adsorption $\rho_k^{ads}(c_k)$ linéaire, qui donne une capacité constante. Mais cette hypothèse n'est pas fondée expérimentalement et ne peut être retenue qu'à titre d'approximation.

2.6.2 Advection et diffusion-dispersion

Le problème se complique lorsque la phase liquide est en écoulement au sein du poreux comme on l'a vu au paragraphe 4.3.4 du chapitre 5. Tant qu'on est dans les conditions de concentration modérée, la diffusion des matières dissoutes n'a pas d'influence sur l'écoulement. Le champ de la vitesse de Darcy peut alors être considéré comme donné. On se limitera toutefois aux écoulements stationnaires. Dans ces conditions, il n'y a pas de véritable couplage. Le problème du transport des matières dissoutes peut se traiter au moyen de l'unique variable c_k .

L'équation de conservation s'écrit comme pour la diffusion :

$$\varepsilon \rho_l \frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}_k$$

La loi de transport implique maintenant trois mécanismes, advection, diffusion et dispersion hydrodynamique :

$$\frac{\vec{J}_k}{\rho_l} = c_k \vec{V}_l - (\overline{D}_k^{ef} + \overline{D}_k^{disp}) \vec{\nabla} c_k \quad \text{rappel [5.27]}$$

On a souligné au chapitre 5 (§ 4.3.4), la principale difficulté de ces équations : le tenseur de dispersion n'est pas une propriété intrinsèque du poreux, il est linéairement lié à la vitesse de Darcy locale, et il ne peut se réduire à un coefficient scalaire même pour un poreux isotrope. N'y revenons pas. On se contentera d'étudier au chapitre 7 (§ 3.5.2) les possibilités de mesure des coefficients de transport figurant dans la loi [5.27].

2.7 AUTRES PROCESSUS DE TRANSPORT ISOTHERME

La classification des processus de transport isotherme que nous venons de proposer n'est pas exhaustive. Elle se limite aux cas qui peuvent se traiter au moyen d'une variable d'état unique dont l'évolution spatio-temporelle est soumise à une unique équation aux dérivées partielles.

Les autres types de processus, appelés processus couplés, sont modélisables au moyen de deux variables d'état ou plus, et du même nombre d'équations aux dérivées partielles. Les processus de transport couplés avec le transfert thermique, qui ont évidemment été exclus d'emblée du présent chapitre, seront l'objet principal du chapitre 8.

Mais il existe aussi des processus couplés isothermes. On a déjà rencontré ici le cas du transport darcien de deux fluides immiscibles.

Par ailleurs, le transport des matières dissoutes en phase liquide n'a été abordé ici que dans le cas où le liquide sature l'espace poreux et dans l'hypothèse de grande dilution. Dans le cas contraire, on a vu au chapitre 2 (§ 2) que la présence d'un soluté en concentration importante peut entraîner dans la phase gazeuse un abaissement osmotique du taux de saturation de la vapeur du solvant qui s'ajoute à l'effet hygroscopique prévu par la loi de Kelvin. Il en résulte que le transport de la vapeur sera couplé non seulement à celui du liquide capillaire comme on l'a vu dans le présent chapitre, mais aussi au transport des solutés en phase liquide. C'est un problème à deux variables d'état indépendantes, par exemple le potentiel capillaire et la concentration en soluté, gouverné par deux équations aux dérivées partielles couplées. Un aperçu en sera donné au chapitre 8.

ANNEXES ET EXERCICES

A.1 FILTRATION DIPHASIQUE. MACROSCOPISTATION

Si on se réfère au processus de macroscopisation qui justifie la loi de Darcy (Annexe A.4.3 du chapitre 5), deux nouveautés au sein de l'EVR apparaissent avec la filtration diphasique :

- L'écoulement de chacun des fluides a lieu dans la partie de l'espace poreux qu'il occupe selon les règles de la capillarité. À saturation donnée, le fluide mouillant occupe principalement les pores de plus petite taille de la distribution porométrique.
- Chacun des fluides possède une frontière avec la phase solide où s'annule la vitesse d'écoulement, et une frontière avec l'autre fluide, où il faut définir les conditions à la limite.

La courbure de cette interface est déterminée en fonction de la pression capillaire $P_c = P_n - P_m$ par la loi de Laplace. De part et d'autre de cette frontière, la vitesse d'écoulement se conserve, il y a adhérence d'un fluide sur l'autre, de même qu'entre fluide et paroi solide. L'équilibre des forces s'exerçant sur l'interface exige par ailleurs que la contrainte tangentielle de nature visqueuse soit la même de part et d'autre de l'interface. Cette contrainte est donnée du côté de chacun des fluides par le produit de la viscosité par le gradient de vitesse tangentielle dans la direction normale à l'interface.

Explicitant le processus de macroscopisation dans ces nouvelles conditions, Whitaker¹ obtient la loi de Darcy diphasique sous la forme suivante :

$$\vec{V}_m = \frac{\bar{k}_m}{\mu_m} \left(-\vec{\nabla} P_m + \vec{F}_{ch}^m \right) + \bar{\kappa}_{mn} \vec{V}_n \quad \vec{V}_n = \frac{\bar{k}_n}{\mu_n} \left(-\vec{\nabla} P_n + \vec{F}_{ch}^n \right) + \bar{\kappa}_{nm} \vec{V}_m \quad [6A.1]$$

Un tenseur de perméabilité est défini pour chacun des fluides (k_m et k_n en m^2), ainsi que deux tenseurs adimensionnels $\bar{\kappa}_{mn}$ et $\bar{\kappa}_{nm}$, représentant l'interaction entre les deux écoulements.

Si on se réfère à l'interprétation dynamique de la loi de Darcy présentée au chapitre 5 (§ 4.2.1), on constate que la force de résistance visqueuse à la filtration du fluide mouillant par exemple s'exprime par :

$$\mu_m \bar{k}_m^{-1} (\vec{V}_m - \bar{\kappa}_{mn} \vec{V}_n)$$

Cette force est due à la fois à l'action des parois solides et à celle de l'interface avec l'autre fluide, sans qu'on puisse facilement d'après le calcul de macroscopisation identifier la part qui revient à chacune de ces interfaces. On est tenté de réécrire cette force en faisant apparaître les vitesses de phase relatives du fluide mouillant, d'une part par rapport au solide immobile, $\varepsilon_m \vec{V}_m$, d'autre part par rapport à l'autre fluide, $(\varepsilon_m \vec{V}_m - \varepsilon_n \vec{V}_n)$. Ces vitesses relatives déterminent en effet les interactions interfaciales dynamiques respectives. Ce qui donne :

$$\mu_m \bar{k}_m^{-1} \left[\left(\frac{\bar{\delta}}{\varepsilon_m} - \frac{\bar{\kappa}_{mn}}{\varepsilon_n} \right) \varepsilon_m \vec{V}_m + \frac{\bar{\kappa}_{mn}}{\varepsilon_n} (\varepsilon_m \vec{V}_m - \varepsilon_n \vec{V}_n) \right]$$

¹ Stephen Whitaker, Flow in porous media II : the governing equations for immiscible, two-phase flow, *Transport in porous media*, 1, pp 105-125, 1986.

A.2 TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE ET THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

Nous avons déjà donné un aperçu de la théorie cinétique des gaz¹ au chapitre 2 (§ A.1.2) en montrant que la force de pression s'exerçant au sein d'un gaz parfait provient du bilan de quantité de mouvement moléculaire à travers un élément d'aire unitaire. Les *bilans de quantité de mouvement moléculaires* sont le fondement même de la théorie cinétique des gaz et de ce qu'elle enseigne sur les lois de transfert et les coefficients de transfert dans les conditions isothermes.

Dans ce paragraphe, on se placera à l'échelle moléculaire comme on l'a fait au chapitre 2 (§ A.1.2). On notera m la masse d'une molécule, liée à la masse molaire M par $M = N_{Av}m$ et n (m^{-3}) la *concentration moléculaire*, produit du nombre d'Avogadro par la concentration molaire (notée n dans le reste du manuel). L'énergie cinétique de translation moyenne d'une molécule est $\frac{3}{2}kT$, où la *constante de Boltzmann* k n'est autre que la version moléculaire de la constante des gaz parfaits : $R = N_{Av}k$. L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit avec ces notations :

$$P = nkT \quad [6A.2]$$

A.2.1 Distribution des vitesses moléculaires

On montre que la distribution des vitesses moléculaires dans un gaz au repos est donnée en fonction de la vitesse adimensionnelle \hat{v} par :

$$\frac{dF}{d\hat{v}} = \frac{8}{\pi} \hat{v} \exp\left(-\frac{4}{\pi} \hat{v}^2\right) \quad [6A.3]$$

où dF est la fraction des molécules dont la vitesse adimensionnelle est contenue dans l'intervalle $[\hat{v}, \hat{v} + d\hat{v}]$. C'est la *distribution de Maxwell-Boltzmann*.

Dans cette expression, la vitesse est adimensionnalisée par sa moyenne \bar{v} , laquelle est donnée par :

¹ Rappel des sources : R.D. PRESENT, *Kinetic theory of gases* (McGraw-Hill, 1958)

G. BRUHAT, A. KASTLER, *Thermodynamique* (Masson ed., 1968)

L'auteur est particulièrement redevable à l'excellente revue réalisée par Ulrich Wolfseher et Karl Gertis, Isothermer Gastransport in porösen Stoffen aus gaskinetischer Sicht, *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*, N°258, 1976 (ça nous change du sempiternel anglais), opportunément traduit par les services de la Fédération nationale du bâtiment. En pensant aussi à l'ingénieur pétrolier État, les fantômes de Boltzmann, Maxwell et autres géants de la physique pourraient rendre hommage aux modestes ingénieurs du génie civil qui ont su faire un usage rigoureux de leurs travaux à une époque où la science était, même pour les industriels, autre chose que simple matière à profit.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad [6A.4]$$

Il est important de noter qu'à température donnée, la vitesse moyenne d'agitation moléculaire dans un gaz chimiquement pur dépend de la masse des molécules, ou de la masse molaire. Dans un mélange de gaz, les différents constituants ont des vitesses moléculaires moyennes différentes.

A.2.2 Libre parcours moyen et propriétés de transport du milieu continu

Dans un gaz chimiquement pur, la distance que parcourt en moyenne une molécule sans en rencontrer une autre est donnée par :

$$l_m = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{n\delta_m^2} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g} \quad [6A.5]$$

δ_m étant le diamètre des molécules. Le libre parcours moyen est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la pression.

La notion de libre parcours moyen est plus difficile à définir pour les mélanges de gaz puisque les constituants ont des diamètres moléculaires différents et des vitesses moléculaires distribuées de façons différentes. Dans les gaz de composition chimique invariable, on conçoit qu'un libre parcours moyen équivalent puisse encore être défini. En revanche, pour traiter des problèmes de diffusion où la composition est par définition variable, on préférera renoncer à utiliser cette notion.

Pour les gaz chimiquement purs ou de composition invariable, le libre parcours moyen donne accès à une évaluation de deux coefficients de transfert.

La viscosité

Le phénomène de viscosité est propre aux écoulements cisailés, c'est à dire de vitesse non uniforme. La vitesse d'écoulement v_x de direction x s'ajoute aux vitesses d'agitation moléculaire dont le module moyen est \bar{v} .

Dans un écoulement de direction x et de vitesse v_x , le cisaillement se caractérise par une répartition non uniforme de la vitesse le long de l'axe perpendiculaire z , $v_x(z)$. L'effet de viscosité peut être mis en évidence par un bilan de la quantité de mouvement de direction x analogue à celui qui a été fait pour la quantité de mouvement de direction z pour exprimer la pression (chap. 2, § A.1.2). Les molécules qui traversent un plan $z = 0$ après avoir parcouru depuis leur dernière collision une distance moyenne $l_m/2$, ont en moyenne une vitesse de direction x différente selon qu'elles proviennent de la région $z < 0$ ou de la région $z > 0$. Le bilan de la quantité de mouvement de direction x , compte tenu que les molécules proviennent uniformément de toutes les directions, se traduit par un contrainte τ_x (Pa) :

$$\tau_x = \frac{1}{3} mn\bar{v}l_m \frac{dv_x}{dz} = \mu_g \frac{dv_x}{dz} \quad \text{soit} \quad \mu_g = \frac{1}{3} mn\bar{v}l_m = \frac{1}{3} \rho_g \bar{v}l_m \quad [6A.6]$$

Le produit nl_m étant indépendant de la pression, il en est de même de la viscosité des gaz parfaits. Cette prévision de la théorie cinétique des gaz est bien vérifiée expérimentalement.

Le coefficient d'autodiffusion et la viscosité cinématique

Comme on l'a indiqué, la notion de libre parcours moyen n'est pas telle quelle adéquate pour traiter de la diffusion. En revanche, rien ne s'oppose à ce qu'elle soit utilisée pour traiter de l'autodiffusion dans un gaz chimiquement pur. L'autodiffusion est un phénomène de transport qui se produit dans un mélange de deux gaz 1 et 2 dont les molécules ont même masse et même diamètre. En quoi se distinguent-elles ? Par un marquage purement imaginaire d'une partie des molécules, ayant pour but d'évaluer les flux associés à l'agitation moléculaire aléatoire.

Le bilan des molécules de l'espèce 1 traversant le plan $z = 0$ donne la densité de flux molaire du composant 1 et le coefficient d'autodiffusion :

$$g_1 = \frac{1}{3} \bar{v} l_m \frac{dn_1}{dz} = D_{11} \frac{dn_1}{dz} \quad \text{soit} \quad D_{11} = \frac{1}{3} \bar{v} l_m \quad [6A.7]$$

Selon [6A. 6], ce coefficient est identique au rapport μ_g / ρ_g , appelé *viscosité cinématique* parce qu'elle s'exprime en $m^2 s^{-1}$.

La conductivité et la diffusivité thermique

Le même type de bilan appliqué à l'énergie d'agitation thermique portée par les molécules donne accès à une expression similaire de la conductivité thermique des gaz :

$$\lambda_g = \frac{1}{3} c_v n \bar{v} l_m \quad \text{pour les gaz monoatomiques : } \lambda_g \propto T^{1/2} \quad [6A.8]$$

Selon la théorie classique, la chaleur molaire isochore c_v est une fraction de la constante R dépendant que du nombre de degrés de liberté la molécule. La conductivité est donc indépendante de la pression et varie comme $T^{1/2}$. La diffusivité thermique :

$$\alpha = \frac{\lambda_g}{nc_v} = \frac{1}{3} \bar{v} l_m \quad \alpha \propto \frac{T^{3/2}}{P_g}$$

est identique au coefficient d'autodiffusion et à la viscosité cinématique. Le rapport de ces deux grandeurs, appelé *nombre de Prandtl* est égal à l'unité.

Ces résultats sont bien vérifiés par l'expérience pour les gaz monoatomiques. Pour les gaz polyatomiques en revanche, non seulement la chaleur molaire isochore n'est pas constante, mais la formulation [6A.8], appliquée avec la valeur expérimentale de la chaleur molaire, reproduit mal la valeur mesurée de la conductivité thermique. En particulier, le nombre de Prandtl est de l'ordre de 0.4 pour les gaz diatomiques.

Le coefficient de diffusion binaire

On accède au coefficient de diffusion mutuel au moyen d'un bilan de quantité de mouvement tenant compte du diamètre moléculaire de chacun des deux gaz et de la différence de leurs

vitesse moléculaires, d'où découle une vitesse relative moyenne qui est déterminante pour le bilan :

$$D_{12} = \frac{3}{8\pi} \sqrt{\frac{\pi k t}{m_{12}}} \frac{1}{n \delta_{12}^2} \quad \text{avec } \delta_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad \text{et } m_{12} = \frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

En définissant par analogie avec [6A.4] et [6A.5] :

$$\bar{v}_{12} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{12}}} \quad \text{et } l_m^{12} = \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \frac{1}{n \delta_{12}^2} \quad [6A.9]$$

on obtient l'expression suivante, qui indique en particulier la variation du coefficient de diffusion avec la température et la pression gazeuse :

$$D_{12} = D_{21} = \frac{3\pi}{16} \bar{v}_{12} l_m^{12} \quad D_{12} \propto \frac{T^{3/2}}{P_g} \quad [6A.10]$$

Il faut noter que cette relation ne reproduit pas l'expression [6A.7] du coefficient d'autodiffusion lorsqu'on l'applique à deux gaz identiques, bien que les deux relations soient empruntées au même ouvrage de Present¹.

L'influence de la pression prévue par [6A.10] est confirmée par l'expérience. Le comportement en fonction de la température en revanche n'est qu'approximativement vérifié, l'exposant expérimental étant plutôt 1.88.

A.2.3 Ordres de grandeur

Pour cette illustration, on a choisi l'air (sec) dans les conditions habituelles dans notre environnement, bien que ce ne soit pas un corps pur mais un mélange d'azote et d'oxygène de composition invariable. C'est en effet le gaz auquel nous aurons affaire dans la quasi totalité des applications que nous traiterons par la suite. L'air ambiant dans les conditions courantes est mélangé à la vapeur d'eau, qui est l'autre fluide le plus répandu dans l'environnement. Ce mélange sera considéré comme binaire et sujet à la diffusion isobare.

Exercice

L'air est considéré comme un corps pur de masse molaire 29 g/mole. Les conditions atmosphériques courantes sont définies par la température de 20°C et la pression de 1 bar = 10⁵ Pa. On rappelle le

¹ Bruhat (ouv. cité) propose à la place du préfacteur 1/3 des relations [6A.5] et [6A.6], un coefficient qu'il dit plus exact, sans en préciser l'origine, de valeur numérique 0.499. Cela ne résout pas l'énigme, car le préfacteur de la relation [6A.10] vaut 0.588.

nombre d'Avogadro $N_{Av} = 6.02 \cdot 10^{23}$, la constante des gaz parfaits $R = 8.32 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ et le volume molaire des gaz parfait à 0°C , 22.4 litres.

- 1) Calculer la vitesse moyenne d'agitation moléculaire à 20°C
- 2) Estimer la distance intermoléculaire moyenne. À partir de la viscosité $\mu_g = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$, estimer le libre parcours moyen et le diamètre des molécules.
- 3) Calculer le coefficient d'autodiffusion (ou viscosité cinématique)
- 4) A partir du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau (masse molaire 18 g) dans l'air dans les conditions normales, $D_{va} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, estimer la vitesse moléculaire \bar{v}_{va} , le libre parcours moyen l_{mva} et le diamètre moléculaire δ_{va} .

1) La relation [6A.4] peut s'appliquer directement en remplaçant m par M et k par R . On obtient : $\bar{v} = 460 \text{ ms}^{-1}$. Les vitesses d'agitation moléculaire sont sans commune mesure avec les vitesses moyennes d'écoulement ou de diffusion dans les conditions dont nous traiterons.

2) Une mole de gaz sous pression normale à 20°C occupe le volume : $22.4 \times 293 / 273$ litres et contient $6.02 \cdot 10^{23}$ molécules. Chaque molécule occupe un cube dont l'arête est un ordre de grandeur de la distance intermoléculaire :

$$\left(\frac{22.4 \cdot 10^{-3} \cdot 293}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 273} \right)^{1/3} = 3.4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3.4 \text{ nm}$$

Le libre parcours moyen s'obtient à partir de la viscosité par [6A.6], où nm se calcule au moyen de la loi des gaz parfaits [5.2] :

$$l_m = \frac{3\mu_g}{mn\bar{v}} = \frac{3\mu_g RT}{MP_g \bar{v}} = 0.10 \text{ }\mu\text{m} = 100 \text{ nm}$$

Il est beaucoup plus grand que la distance intermoléculaire. Le diamètre moléculaire s'obtient par [6A.5] :

$$\delta_m = \left[\frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{nl_m} \right]^{1/2} = \left[\frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{RT}{N_{Av} P_g l_m} \right]^{1/2} = 3.0 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.3 \text{ nm}$$

Cet ordre de grandeur est tout à fait cohérent avec celui qu'on peut obtenir par d'autres méthodes.

3) Par application directe de [6A.7], on obtient le coefficient d'auto diffusion $D_{aa} = 1.51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. C'est aussi la viscosité cinématique qu'on aurait pu obtenir directement par μ_g / ρ_g .

4) La vitesse moléculaire équivalente pour la diffusion s'obtient par [6A.9] :

$$\bar{v}_{va} = \sqrt{\frac{4RT(M_a + M_v)}{\pi M_a M_v}} = 530 \text{ ms}^{-1}$$

D'où le libre parcours moyen, par [6A.10] et le diamètre moléculaire équivalent par [6A.9] :

$$l_{mva} = \frac{16}{3\pi} \bar{v}_{va} D_{va} = 0.08 \text{ } \mu\text{m} = 80 \text{ nm}$$

Cette valeur est assez peu différente de celle du libre parcours moyen dans l'air.

$$\delta_{va} = \left[\frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{RT}{N_{Av} P_g l_m^{va}} \right]^{\frac{1}{2}} = 3.4 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.34 \text{ nm}$$

A.2.4 Régimes de transport dans un tube cylindrique

Les lois du transport dans les gaz dans un tube de section circulaire de grande longueur peuvent dans une certaine mesure être formulées explicitement, y compris l'expression des coefficients de transport, au moyen de la théorie cinétique des gaz. Selon le nombre de Knudsen, selon qu'il existe ou non un gradient de pression, que la composition du gaz est variable ou non, on peut distinguer les 5 régimes de transport décrits schématiquement Fig. 6A.1.

Transport en régime de milieu continu

Les deux cas de transport en régime de milieu continu ($d \gg l_m$, Fig. 6A.1, 1, 2) peuvent être traités à partir des lois de transport pour les phases homogènes (Chap. 5, § 2), sans faire appel à la théorie cinétique des gaz. Celle-ci donne cependant les expressions des coefficients de viscosité et de diffusion binaire présentées au paragraphe précédent.

La loi de Poiseuille [5.23] pour le transport visqueux (Fig. 6A.1, 1) s'obtient en résolvant l'équation dynamique [5.1] avec l'importante condition de vitesse nulle à la paroi (Chap. 5, § A.8). C'est cette condition qui est à l'origine du profil parabolique des vitesses locales et de la résistance visqueuse à l'écoulement.

La loi de Fick [5.4] s'applique directement au transport par diffusion binaire isobare (Fig. 6.2, 2) de chacun des deux constituants dont les vitesses sont uniformes dans une section du tube, mais varient avec x :

$$g_1 = n_1 V_1 = -D_{12} \frac{dn_1}{dx} \quad \text{ou} \quad V_1 = -\frac{D_{12}}{n_1} \frac{dn_1}{dx} \quad \text{rappel [5.4]}$$

et les expressions symétriques pour le composant 2. La concentration molaire $n = n_1 + n_2$ est uniforme et indépendante de x . Les densités de flux molaires sont opposées et indépendantes de x , contrairement aux vitesses.

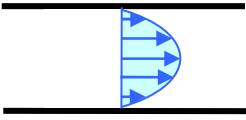
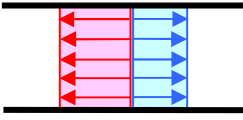
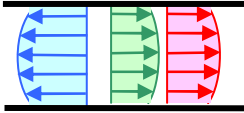
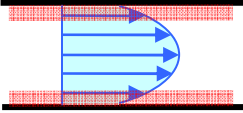
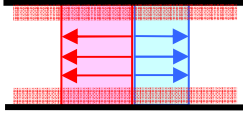
Régime du milieu continu <i>($d \gg l_m$)</i>	1  <i>Vitesse nulle à la paroi, profil parabolique</i> <i>Loi de Poiseuille, viscosité μ_k</i>	2  <i>Vitesses molaires uniformes dans la section, flux molaires opposés</i> <i>Loi de Fick, coefficient de diffusion D_{12}</i>
Régime de l'effusion <i>($d \ll l_m$)</i>	3  <i>Impacts moléculaires avec les parois seulement</i> <i>Transport indépendant d'un nombre quelconque de composants</i> <i>Loi de type Fick avec un coefficient d'effusion E_k</i>	
Régime intermédiaire	4  <i>Profil parabolique avec glissement à la paroi (couche de Knudsen)</i> <i>Loi de Poiseuille modifiée</i>	5  <i>Vitesses molaires uniformes dans la région centrale</i> <i>Loi de Fick avec coefficient de diffusion modifié</i>
	Écoulement visqueux d'un gaz de composition invariable	Diffusion binaire isobare

Fig. 6A.1 Régimes de transport dans un tube de section circulaire de grande longueur

Transport en régime d'effusion

Le cas extrême opposé, le transport moléculaire par effusion ($d \ll l_m$, Fig. 6A.1, 3) sera abordé ci-après (§ A.2.5). Dans ce régime, chaque molécule de l'un des constituants a une trajectoire individuelle, déterminée seulement par les impacts sur les parois du tube. L'analyse des conditions d'impact et le calcul du flux moléculaire mettent en évidence une distribution de vitesse locale non uniforme. La densité de flux moléculaire moyenne dans une section droite du tube obéit à une loi de type Fick :

$$g_k = n_k V_k = -E_k \frac{dn_k}{dx}$$

Transport en régime intermédiaire

Dans les régimes de transport intermédiaires (Fig. 6A.1, 4 et 5), on peut distinguer deux régions dans la section du tube. Dans la région centrale, les collisions intermoléculaires donnent lieu à des comportements analogues à ceux du milieu continu. Dans la région périphérique, appelée *couche de Knudsen*, dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen, le processus de collision est perturbé par la proximité de la paroi et s'apparente à celui du régime d'effusion. Cette distinction est évidemment schématique, sa validité est d'autant meilleure que la couche de Knudsen est mince par rapport au diamètre du tube, autrement dit, que le nombre de Knudsen est petit.

A.2.5 L'impact des molécules sur les parois et l'effusion

La collision d'une molécule gazeuse avec une paroi solide plane ne doit pas être imaginée comme le choc élastique d'un point matériel, après lequel il est renvoyé symétriquement par rapport à la normale au plan (réflexion spéculaire). A l'approche de la paroi, la molécule entre dans le champ des forces intermoléculaires attractives-répulsives créé par les molécules de la paroi (Chap. 2, § A.1.1), puis s'en échappe dans une direction aléatoire. Tout se passe comme si, à l'échelle du diamètre moléculaire, la paroi était rugueuse. Chaque élément de surface solide se comporte comme un émetteur diffus de molécules gazeuses envoyées uniformément dans toutes les directions du demi-espace. La densité de flux moléculaire de cette émission est proportionnelle à la concentration locale n et à la vitesse moléculaire moyenne \bar{v} .

En régime d'effusion dans un tube de section circulaire, toutes les molécules passant en un point intérieur au tube proviennent directement en ligne droite de la paroi. Si une concentration modérément variable $n(x)$ règne le long du tube, on peut calculer par intégration selon les directions de l'espace la densité de flux engendrée par l'émission des différents points de la paroi du tube. On obtient une répartition des flux molaires dans une section représentée schématiquement fig. 6.2, 3. En intégrant sur la section, on obtient la densité de flux moyenne :

$$g_k = n_k V_k = -E_k \frac{dn_k}{dx} \quad \text{avec} \quad E_k = \frac{1}{3} \bar{v}_k d \quad [6A.11]$$

A.2.6 Régime intermédiaire, couche de Knudsen

Écoulement visqueux en régime intermédiaire

En régime intermédiaire, il n'est pas possible de traiter de façon rigoureuse les collisions subies par les molécules comme on le fait d'une part pour une phase homogène avec l'évaluation [6A.6] de la contrainte visqueuse et de la viscosité, d'autre part en régime d'effusion dans un tube cylindrique avec la relation [6A.11].

On admet que dans une région centrale du tube, les collisions intermoléculaires sont prépondérantes et donnent lieu à un écoulement cisailé à profil de vitesse parabolique (chap. 5, § A.8).

Dans la couche de Knudsen, les chocs intermoléculaires sont perturbés par la paroi, ce qu'on représente schématiquement en admettant une vitesse statistique de glissement à la paroi u_0 . Celle-ci s'exprime au moyen d'un bilan de la quantité de mouvement échangée entre les molécules et la paroi, considérée ici comme plane de normale \vec{z} . On doit distinguer les

molécules arrivant sur la paroi et celles qui la quittent. Ces dernières, on vient de le voir (§ A.2.4), proviennent d'une émission diffuse, et ont donc un bilan de quantité de mouvement nul.

Les molécules qui arrivent sur la paroi en provenance de toutes les directions, ont subi leur dernière collision avec une autre molécule à une distance de la paroi $2l_m/3$ en moyenne. Leur vitesse axiale statistique et la densité de flux de quantité de mouvement (ou contrainte) correspondante sont données respectivement par :

$$v_x^0 + \frac{2l_m}{3} \frac{dv_x}{dz} \quad \text{et} \quad \tau_0 = \frac{nm\bar{v}}{4} \left[u_0 + \frac{2l_m}{3} \frac{dv_x}{dz} \right]$$

En identifiant cette contrainte avec la contrainte visqueuse qui règne hors de la couche de Knudsen, donnée par [6A.6], on obtient la vitesse de glissement :

$$v_x^0 = \frac{2l_m}{3} \frac{dv_x}{dz}$$

En ce qui concerne l'écoulement dans un tube de diamètre d et rayon $d/2$, la normale z à la paroi est opposée à la direction radiale r . En se référant au profil de vitesse parabolique donné au paragraphe A.8 du chapitre 5 (question 5 de l'exercice), on peut exprimer le gradient de vitesse transversal à la paroi et la vitesse de glissement en fonction du gradient de pression longitudinal :

$$\frac{dv_x}{dz} = -\frac{dv_x}{dr} = -\frac{1}{\mu_g} \frac{dP}{dx} \frac{d}{4} \quad v_x^0 = -\frac{1}{\mu_g} \frac{dP_g}{dx} \frac{l_m d}{6}$$

Cette vitesse s'ajoute à la vitesse d'écoulement donnée par la loi de Poiseuille [5.23] calculée en l'absence de glissement. La loi de Poiseuille modifiée s'écrit alors :

$$V_g = -\frac{d^2}{32\mu_g} \frac{dP_g}{dx} - \frac{1}{\mu_g} \frac{dP_g}{dx} \frac{l_m d}{6} = -\frac{d^2}{32\mu_g} \frac{dP_g}{dx} \left[1 + \frac{16}{3} \frac{l_m}{d} \right]$$

avec $l_m \propto \frac{T}{P_g}$ [6A.12]

Ce résultat appelle deux remarques.

- Lorsqu'on applique cette relation au cas limite du régime d'effusion, seul demeure le second des termes entre crochets. En utilisant la loi des gaz parfaits [6A.2], l'expression [6A.6] de la viscosité, et l'expression [6A.4] de la vitesse moléculaire moyenne, la relation [6A.12] se met sous la forme :

$$nV_g = \frac{\pi}{16} \bar{v} d \frac{dn}{dx}$$

Cette relation est à rapprocher de l'expression [6A.11] du transport par effusion, mais elle en diffère par le coefficient numérique. Le coefficient d'effusion [6A.11] a en effet été calculé en prenant en compte la forme cylindrique de la paroi du tube (§ A.2.4), tandis que le calcul en

régime intermédiaire a été fait en considérant la paroi comme plane. La relation [6A.12] doit donc être considérée comme une approximation valable lorsque l'épaisseur de la couche de Knudsen est faible par rapport au diamètre du tube, c'est à dire au voisinage du régime de milieu continu.

▪ Le second des termes entre crochets de [6A.12] représente la contribution du glissement pariétal à la vitesse globale d'écoulement. Il devient nul par rapport à l'unité en régime de milieu continu. Ceci constitue la meilleure justification de la condition d'adhérence aux parois solides retenue en mécanique des fluides traditionnelle. On voit ici qu'en dernière analyse, cette condition provient du bilan de quantité de mouvement moléculaire à la paroi.

Diffusion binaire en régime intermédiaire

En régime intermédiaire, le bilan de quantité de mouvement pour la diffusion binaire est plus complexe¹. On obtient un coefficient de diffusion pour chacun des deux constituants :

$$D'_1 = \frac{D_{12}}{\frac{n_2}{n} - \frac{n_1}{n} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} + \frac{D_{12}}{E_1}} \quad \text{et si } n_1 \text{ est petit} \quad D'_1 = \frac{D_{12}}{1 + \frac{D_{12}}{E_1}} = \frac{D_{12}}{1 + \frac{9\pi \bar{v}_{12} l_{m12}}{16 \bar{v}_1 d}}$$

et les relations symétriques pour D'_2 . Contrairement à D_{12} , ces deux coefficients de diffusion ne sont ni égaux, ni indépendants de la composition du gaz. La couche de Knudsen produit sur la diffusion un effet contraire à celui qui est observé pour la filtration : le flux moléculaire de chacun des constituants sous gradient de concentration donné s'en trouve *diminué*.

Ces formulations des coefficients de diffusion sont issues de raisonnements en grande partie semi empiriques et d'approximations. Au point où on en est, on ne se trompe pas beaucoup plus en employant une forme plus simple qui s'inspire du cas où le gaz diffusant 1 est relativement dilué, et assimile le coefficient de diffusion binaire au coefficient d'autodiffusion du gaz majoritaire 2 :

$$D'_1 = \frac{D_{12}}{1 + \frac{l_m}{d}} \quad \text{avec} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g} \quad [6A.13]$$

où l_m est le libre parcours moyen du gaz majoritaire, qui varie en fonction inverse de la pression. Pour respecter la symétrie des rôles des deux composants, on peut aussi affecter à l_m la moyenne des libre parcours moyens des composants 1 et 2 purs, pondérée par les fractions molaires de chacun. On a vu au paragraphe A.2.4 que les différentes estimations du libre parcours moyen et des vitesses moléculaires moyennes ont des valeurs proches. L'erreur commise en employant la formulation [6A.13] est de toute façon faible au regard de

¹ E.A. Mason, A.P. Malinaukas, R.B. Evans III, Flow and diffusion of gases in porous media, *The journal of chemical physics*, 46 (1967)

l'incapacité où l'on est de décrire de façon fiable les réseaux poreux et la circulation des fluides en leur sein.

A.2.7 Transport en poreux d'une phase gazeuse à plusieurs composants

Le modèle conceptuel appelé *Dusty gas model*¹ traite globalement du transport en poreux d'un gaz à plusieurs constituants. La démarche commence par une généralisation de la loi de Fick au cas du transport diffusif dans un mélange de N constituants en phase gazeuse libre, hors de toute interaction avec des parois solides, selon les concepts de la mécanique statistique. Pour le transport isotherme, en ignorant l'effet Dufour, la loi de transport se traduit par N relations entre les densités de flux molaires diffusifs des différentes espèces qui découlent des échanges de quantité de mouvement entre lesdites espèces :

$$\sum_{l=1}^N \frac{x_k g_l - x_l g_k}{D_{kl}} = \frac{1}{RT} \nabla P_k = \nabla(n x_k) \quad k = (1, \dots, N)$$

où les x_k sont les fractions molaires. On vérifie que cette formulation est compatible avec la loi de Fick pour la diffusion binaire isobare. Elle ne définit que les flux diffusifs, indépendamment des éventuels flux advectifs $n x_k V$.

Le transport en poreux est abordé du point de vue de la mécanique statistique en considérant la matrice solide comme un composant « gazeux » additionnel composé de molécules géantes immobiles. Ces particules de « poussière » échangent de la quantité de mouvement avec les autres espèces, mais leur densité de flux est nulle. Les flux diffusifs des autres espèces deviennent dans ces conditions :

$$\sum_{l=1}^N \frac{x_k g_l - x_l g_k}{D_{kl}} - \frac{g_k}{E_k} = \frac{1}{RT} \nabla P_k = \nabla(n x_k) \quad k = (1, \dots, N) \quad [6A.14]$$

Les nouveaux coefficients de diffusion D_{ij}^{ef} intègrent les facteurs de porosité et de tortuosité. Les coefficients d'effusion E_i traduisent les échanges de quantité de mouvement entre les espèces gazeuses et la poussière immobile.

Dans ce jeu de N équations manque le bilan de quantité de mouvement de la poussière, ainsi que l'expression du flux convectif. Le modèle comble cette lacune en introduisant la loi de Darcy sous sa forme classique :

¹ Cette approche, développée à partir de 1967 par E.A. Mason et ses collaborateurs fait l'objet d'une excellente présentation actualisée en vue des applications au transport gazeux dans les sols :

Donald Thorstenson et David Pollock, Gas transport in unsaturated zones : multicomponents systems and the adequacy of Fick's law, *Water resources research*, vol.25 N° 3 pp 477-507, 1989.

$$V = -\frac{k}{\mu} \nabla P$$

Le flux darcien n'inclut pas le flux associé au glissement pariétal (Fig. 6A.1, 4), lequel est implicitement compris dans les termes effusifs au premier membre de [6A.14]. Autrement dit, l'effet Klinkenberg et l'effet Knudsen sont considérés comme un seul et même effet pariétal.

Il en résulte pour chaque espèce la densité de flux molaire advectif $x_i nV$ engendrée par un gradient de pression et la dissipation visqueuse. Les équations [6A.14] peuvent alors s'écrire comme des relations impliquant les flux totaux $G_i = x_i nV + g_i$:

$$\sum_{l=1}^N \frac{x_k G_l - x_l G_k}{D_{kl}} - \frac{G_k}{E_k} = n \nabla x_k + \left[1 + \frac{k P}{\mu E_k} \right] \frac{x_k}{RT} \nabla P \quad k = (1, \dots, N) \quad \text{d'après [6A.14]}$$

Appliquée au cas du transport d'un gaz composé d'une espèce unique, cette relation donne :

$$-\frac{G}{E} = -\frac{nV}{E} = \left[1 + \frac{k P}{\mu E} \right] \frac{\nabla P}{RT} \quad V = -\frac{k}{\mu} \left[1 + \frac{\mu E}{P k} \right] \nabla P$$

qui fait apparaître une correction de Klinkenberg inversement proportionnelle à la pression, conformément à [6A.12] ou [6.4].

Pour le transport binaire isobare avec effet Knudsen, on constate comme au paragraphe A.2.6, deuxième sous paragraphe, que la loi de Fick avec un coefficient de diffusion mutuelle unique n'est plus valable. On la restaure en éliminant les termes effusifs, comme on l'a noté dès le début.

A.3 TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL : LA PART DE CHACUNE DES PHASE

A.3.1 Capacité de transport

Trois mécanismes peuvent intervenir dans le transport isotherme d'un liquide volatil :

- Filtration du liquide selon la loi de Darcy, qui intervient dans tous les cas
- Filtration de la vapeur selon la loi de Darcy, qui est en jeu lorsque la vapeur est le seul constituant gazeux. Cela concerne par exemple les procédés de séchage sous vide à température modérée, et les procédés de séchage en vapeur surchauffée au delà de la température d'ébullition sous pression atmosphérique standard. L'écoulement peut être ou non sujet à l'effet Klinkenberg.
- Transport de la vapeur par diffusion binaire isobare, à température inférieure à la température d'ébullition, sous pression atmosphérique standard, affectée ou non par l'effet Knudsen.
- Ces deux derniers modes de transport de la vapeur se confondent dans le domaine des grands nombres de Knudsen qui est celui de l'effusion.

Le transport de la vapeur dans un mélange gazeux mettant en jeu à la fois la filtration et la diffusion est exclu de la présente étude. En effet, ce mode de transport a lieu en présence de deux gradients moteurs indépendants, de sorte que les transports en phase liquide et en phase gazeuse ne sont pas intégralement couplés (§ 1.3.1).

Par *capacité de transport* de l'une des deux phases occupant une partie de l'espace poreux, qu'on désignera aussi plus brièvement par « *conductivité* » au sens large (chap. 5, § A.7), on entend la densité de flux *de matière* qui circule sous forme de liquide ou de vapeur sous un gradient donné de la pression liquide ou du taux de saturation de la vapeur. La notion de perméabilité est trompeuse car elle est associée dans la loi de Darcy à la vitesse d'écoulement. Il est clair qu'une même vitesse donne lieu à des flux de matière sans commune mesure selon qu'il s'agit du liquide ou de sa vapeur. L'utilisation de la *densité de flux-masse* pour toutes les phases rend les flux comparables entre eux.

D'autre part, les gradients de potentiel moteurs qui figurent dans les trois lois de transport sont différents. Pour définir un coefficient de transport ou une « *conductivité* » qui permette de comparer les capacités de transport des deux phases, il faut aussi adopter un gradient de potentiel commun. La relation [6.12], qui dérive de la loi d'équilibre thermodynamique, exprime l'équivalence des gradients respectifs de la pression du liquide, de la pression de la vapeur et du taux de saturation de la vapeur :

$$\bar{\nabla} P_l = \frac{\rho_l}{\rho_v} \bar{\nabla} P_v = \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \bar{\nabla} \varphi \quad \text{rappel [6.12]}$$

On pourra ainsi définir une capacité de transport commune à tous les mécanismes de transport et aux deux phases. Selon le processus auquel on attache le plus d'importance, cette capacité de transport ou « *conductivité* » pourra prendre la forme et l'unité d'une perméabilité au liquide (m^2), ou à la vapeur (m^2), ou d'un coefficient de diffusion gazeuse (m^2s^{-1}).

A.3.2 Évaluation des capacités de transport à l'échelle du pore

L'exercice qui va suivre a pour but d'évaluer les capacités de transport telles que nous venons de les définir à l'échelle d'un pore cylindrique. L'objectif est d'éclairer autant que faire se peut la réflexion sur le rôle de la distribution porométrique et des deux phases en présence dans l'organisation spatiale du transport au sein de l'espace poreux, et leurs conséquences sur le comportement des coefficients de transport macroscopiques (§ 1.3.3).

À l'échelle d'un pore, la perméabilité au liquide ou au gaz n'est pas définie. L'analogie entre la loi de Poiseuille et la loi de Darcy, telle qu'elle a été mise en évidence au chapitre 5 (§ 4.2.2) et complétée en ce qui concerne les gaz au paragraphe A.2.6 du présent chapitre, permet de définir un coefficient équivalent à la perméabilité pour un pore cylindrique. On propose donc, pour évaluer et comparer les trois modes de transport envisagés, de caractériser la capacité de transport par une perméabilité équivalente k^* (m^2) définie pour les trois modes de transport de la façon suivante :

$$J = -\rho_l \frac{k^*}{\mu_l} \frac{dP_l}{dx} = -\frac{k^*}{\nu_l} \frac{dP_l}{dx} \quad [6A.15]$$

Le liquide est l'eau. La diffusion binaire isobare sera considérée dans le mélange d'air et de vapeur d'eau à la pression standard (1 bar = 10^5 Pa). On utilisera les données et résultats de

l'exercice § A.2.3. Le calcul sera fait pour trois températures : 20°C, 95°C, et 150°C. La première est éloignée de la température d'ébullition sous pression totale standard, la seconde s'en approche et la dernière la dépasse. Pour cette dernière température, la diffusion dans l'air ambiant n'a pas de sens. Les calculs faits pour 150°C visent l'application au séchage en vapeur surchauffée.

EXERCICE : capacité de transport des pores cylindriques

On évalue la capacité de transport du liquide volatil (ou « conductivité ») d'un pore cylindrique de diamètre d selon les indications ci-dessus, pour les températures 20°C, 95°C, et 150°C. Les données disponibles concernant l'eau liquide et sa vapeur sont indiquées dans le tableau qui suit le texte.

Le coefficient défini par la relation [6A.15] sera noté k_l^* pour l'écoulement visqueux de l'eau liquide, k_v^* pour l'écoulement visqueux de la vapeur d'eau pure ($M_v = 18$ g /mole) et k_{dif}^* pour la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air ($M_a = 29$ g /mole) sous pression gazeuse standard (1 bar = 10^5 Pa).

1) Exprimer les trois coefficients k^* en tenant compte des corrections de régime intermédiaire pour le transport en phase gazeuse. Quels sont ceux qui dépendent de la pression (partielle) de la vapeur ou de son taux de saturation φ ? Par la suite, ces coefficients seront calculés pour $\varphi = 1$. Les données concernant l'eau et sa vapeur fournies dans le tableau ci après sont elles suffisantes pour faire le calcul ?

2) La viscosité cinématique de la vapeur saturante pure ne figure pas dans les données indiquées ci-dessous. Déterminer sa valeur pour les trois températures citées en utilisant les relations [6A.6], [6A.5] et [6A.4]. Le diamètre de la molécule d'eau est $3 \cdot 10^{-10}$ m. Par ailleurs, le libre parcours moyen pour l'air, intervenant dans la relation [6A.13] a été calculé dans les conditions standard au § A.2.3.

3) Générer sur tableur une série logarithmique de diamètres de pores s'étendant de 1 nm à 1 mm (on pourra retenir 4 intervalles logarithmiques par décade par exemple). Calculer chacun des trois coefficients k^* (pour $\varphi = 1$). Représenter graphiquement les trois coefficient en fonction du diamètre de pore, sur échelle log-log.

4) Pour chacune des trois températures, calculer pour chaque diamètre le taux de saturation de la vapeur lorsque la condensation capillaire s'y produit, en négligeant l'adsorption de surface. Discuter l'importance de l'effet d'hygroscopicité sur les capacités de transport.

5) Quelles réflexions en tirez vous sur l'importance relative des trois modes de transport du liquide volatil dans un poreux à large distribution porométrique, selon son état de saturation et dans les différentes situations qui peuvent se présenter ?

Données disponibles relatives à l'eau et sa vapeur

T (°C)	20	95	150
ρ_{vs} (kg m ⁻³)	0.017	0.505	2.55
P_{vs} (Pa)	2.30E+03	8.59E+04	4.99E+05
ρ_l (kg m ⁻³)	998	962	916
ν_l (m ² s ⁻¹)	1.00E-06	3.10E-07	2.00E-07
σ (Nm ⁻¹)	0.073	0.059	0.046
D_{va} (m ² s ⁻¹)	2.50E-05	4.00E-05	

1) L'équation de définition de k^* [6A.15] étant calquée sur la loi de Poiseuille [5.23] pour la phase liquide, il est évident que :

$$k_l^* = \frac{d^2}{32}$$

k_l^* , tel que nous l'avons défini, est indépendant de ϕ .

La loi de Poiseuille pour la vapeur du liquide supposée pure s'écrit, en tenant compte du facteur de Klinkenberg et après multiplication par la masse volumique ρ_v :

$$J_v = -\rho_v \frac{d^2}{32\mu_v} \left[1 + \frac{16 l_m^v}{3 d} \right] \frac{dP_v}{dx} = -\frac{d^2}{32\nu_v} \left[1 + \frac{16 l_m^v}{3 d} \right] \frac{dP_v}{dx} \quad \left(\nu_v = \frac{\mu_v}{\rho_v} \right)$$

En remplaçant le gradient de pression de vapeur par son équivalent selon [6.12], on obtient :

$$J_v = -\frac{d^2}{32\nu_v} \left[1 + \frac{16 l_m^v}{3 d} \right] \frac{\rho_v}{\rho_l} \frac{dP_l}{dx} \quad k_v^* = \frac{d^2}{32} \frac{\rho_v}{\rho_l} \frac{\nu_l}{\nu_v} \left[1 + \frac{16 l_m^v}{3 d} \right]$$

Dans cette expression, le taux de saturation de la vapeur ϕ intervient trois fois :

$$\rho_v = \phi \rho_{vs} \quad l_m^v = l_m^{vs} \frac{P_{vs}}{P_v} = \frac{l_m^{vs}}{\phi} \quad \nu_v = \frac{1}{3} \bar{\nu} l_m^v = \frac{1}{3} \bar{\nu} \frac{l_m^{vs}}{\phi} = \frac{\nu_{vs}}{\phi}$$

Il figure dans k_v^* d'une part par son carré en facteur et d'autre part dans le facteur de Klinkenberg entre crochets :

$$k_v^* = \frac{d^2}{32} \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{\nu_l}{\nu_{vs}} \phi^2 \left[1 + \frac{16 l_m^{vs}}{3 \phi d} \right] \quad [6A.16]$$

Enfin, pour la diffusion binaire isobare de la vapeur dans l'air à la pression standard, on a selon [6A.13] :

$$j_v = -D_{va} \left[1 + \frac{l_m^a}{d} \right]^{-1} \frac{d\rho_v}{dx} = -\rho_{vs} D_{va} \left[1 + \frac{l_m^a}{d} \right]^{-1} \frac{d\varphi}{dx} = -\rho_{vs} D_{va} \left[1 + \frac{l_m^a}{d} \right]^{-1} \frac{M_v \varphi}{\rho_l RT} \frac{dP_l}{dx}$$

$$k_{dif}^* = \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{M_v}{RT} v_l D_{va} \varphi \left[1 + \frac{l_m^a}{d} \right]^{-1} \quad [6A.17]$$

Si on se contente de l'approximation selon laquelle le libre parcours moyen figurant dans [6A.13] est proche de celui de l'air sec à la pression totale considérée, le coefficient k_{dif}^* est proportionnel au taux de saturation de la vapeur. Comme la pression gazeuse est fixée à la valeur standard, le libre parcours moyen est celui qui a été déterminé au paragraphe A.2.3 pour l'air sec à 20°C, à corriger proportionnellement à la température Kelvin. k_{dif}^* est proportionnel à φ .

Les facteurs correctifs dans les relations [6A.16] et [6A.17] cessent d'être valables dans le domaine de l'effusion, où il est préférable d'utiliser la loi de transport spécifique [6A.11] :

$$j_v = -E_v \frac{d\rho_v}{dx} \quad \text{avec} \quad E_v = \frac{1}{3} \bar{v}_v d \quad \text{d'après [6A.11]}$$

d'où on déduit :

$$k_{dif}^* = k_v^* = k_{eff}^* = \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{M_v}{RT} v_l E_v \varphi \quad [6A.18]$$

2) Pour calculer la viscosité cinématique de la vapeur d'eau, on emploie la relation [6A.6] :

$$\mu_v = \frac{1}{3} \rho_v \bar{v} l_m^v \quad \nu_v = \frac{1}{3} \bar{v} l_m^v \quad \text{d'après [6A.6]}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_v}} \quad \text{d'après [6A.4]}$$

Comme on ne dispose d'aucune donnée expérimentale liée au libre parcours moyen, on est contraint d'évaluer celui-ci au moyen de la relation [6A.5] en adoptant une valeur du diamètre de la molécule d'eau ($3 \cdot 10^{-10}$ m) issue de la littérature :

$$l_m^v = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{(nN_{Av})\delta_m^2} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}N_{Av}\delta_m^2} \frac{RT}{P_v} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}N_{Av}\delta_m^2} \frac{RT}{\varphi P_{vs}} \quad \text{d'après [6A.5]}$$

Voici le résultat du calcul pour $\varphi = 1$:

T (°C)	20	95	150
\bar{v} (ms ⁻¹)	587	658	706
l_m^{vs} (m)	4.40E-06	1.48E-07	2.93E-08
ν_{vs} (m ² s ⁻¹)	8.62E-04	3.25E-05	6.90E-06

3) On dispose maintenant de toutes les données nécessaires pour calculer les coefficients k^* en se limitant aux conditions de la vapeur saturante ($\varphi = 1$). La figure 6A.2 donne les résultats sous forme graphique pour les trois températures considérées. On a marqué assez arbitrairement au niveau $d = 1 \mu\text{m}$ la taille de pore en dessous de laquelle se font sentir appréciablement les effets du régime intermédiaire sur le transport en phase gazeuse¹.

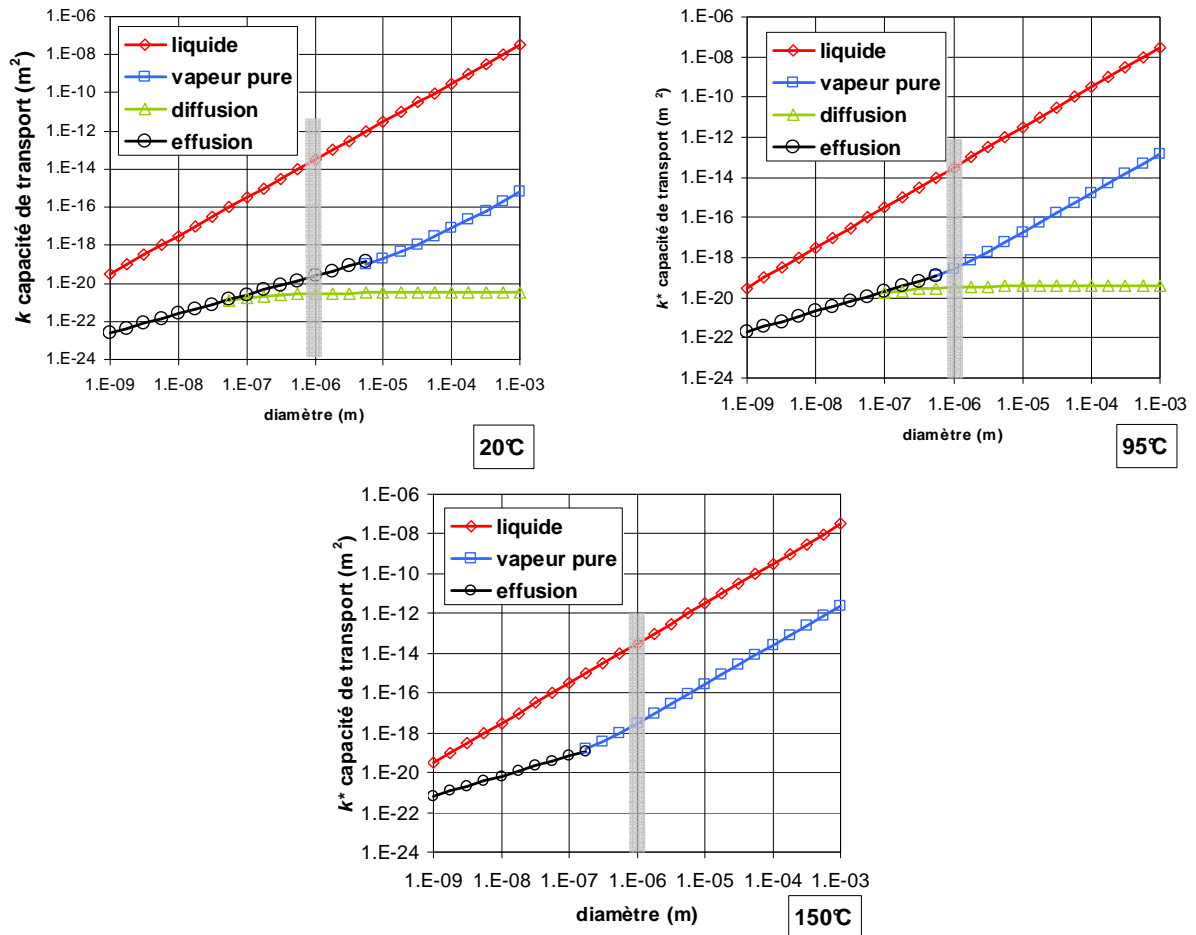


Fig. 6A.2 Capacités de transport hors effet hygroscopique d'un pore cylindrique.

Au dessus de cette limite, on est dans le domaine des macropores selon la classification traditionnelle (chap. 3, § 1.5, Fig. 3.8). Dans ce domaine, les coefficients k_l^* et k_{vs}^* évoluent tous deux comme le carré du diamètre de pore, donnant des droites de pente 2 dans la représentation log-log. Quand la température s'accroît de 20 à 150°C, le rapport des coefficients à diamètre donné diminue énormément de 10^8 à 10^4 environ. C'est dû, selon [6A.16], au fait que k_{vs}^* est proportionnel à la masse volumique de la vapeur saturante et à sa

¹ Ce diamètre représente mal le début du régime intermédiaire pour l'écoulement de la vapeur pure à 20°C, comme on le voit sur la figure 6A.2. En effet, le libre parcours moyen de la vapeur pure à la pression de vapeur saturante (tableau question 2) est nettement plus grand que dans les autres cas envisagés.

pression (par le biais de la viscosité de la vapeur), lesquelles s'accroissent toutes deux de façon quasi exponentielle en fonction de la température. Dans la gamme considérée, l'effet de la température sur la capacité de transport de la filtration de la vapeur pure est extrêmement sensible. Elle reste cependant, à diamètre de pore donné, très inférieure à celle du liquide.

Dans ce même domaine des macropores de taille supérieure à 1 μm , le coefficient k_{dif}^{*vs} est indépendant de la taille de pore et, selon [6A.17], varie avec la température de façon approximativement exponentielle comme ρ_{vs} . Il est dérisoire par rapport au coefficient caractéristique du transport liquide, quel que soit le diamètre de pore et la température.

Pour les diamètres de pore décroissant sous la barre de 1 μm , après la région du régime intermédiaire qui s'étend sur un peu plus d'une décade, les coefficients k_{vs}^* et k_{dif}^{*vs} ne se confondent pas en raison du caractère approximatif des corrections de Knudsen et Klinkenberg (§ A.2.6). On entre dans le domaine de l'effusion, avec une capacité de transport en phase gazeuse unique donnée par [6A.18], qui se traduit par une droite de pente 1 dans le graphique log-log de la figure 6A.2.

L'effusion tend à rapprocher la capacité du transport gazeux de celle du transport liquide à mesure qu'on descend sur l'échelle des diamètres, mais le rapport reste de l'ordre de 100 ou plus quand on atteint 1 nm.

4) Le taux de saturation de la vapeur ϕ_{Kelvin} pour lequel la condensation capillaire se produit dans un pore de diamètre d se calcule au moyen de la relation de Kelvin-Laplace :

$$\frac{\rho_l RT}{M_v} \ln \phi = -\frac{4\sigma}{d} \quad \phi = \exp\left[-\frac{4\sigma}{d} \frac{M_v}{\rho_l RT}\right] \quad \text{d'après [1.5]}$$

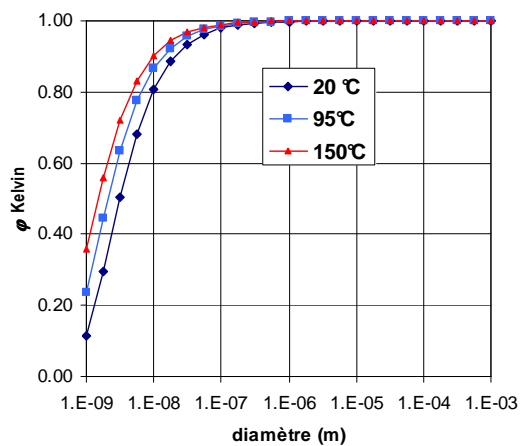


Fig. 6A.3 Abaissement hygroscopique du taux de saturation de la vapeur

Sur la figure 6A.3, on note que l'écart à l'unité n'est important, compte tenu que nous n'évaluons ici que des ordres de grandeur, que pour les pores de diamètre inférieur à 10 nm. L'effet hygroscopique sur les coefficients de transport en phase gazeuse mis en évidence à la question 2 ne concernera véritablement que les distributions porométriques s'étendant jusqu'à la limite entre mésopores et micropores dans les états de faible saturation.

Le coefficient k_l^* n'est pas affecté par l'abaissement hygroscopique du taux de saturation de la vapeur.

Selon [6A.16], le coefficient k_v^* est proportionnel à φ^2 pour les pores de diamètre supérieur à 1 μm environ qui restent en régime de milieu continu, et à φ pour les pores de taille inférieure à 0.1 μm sujets au régime d'effusion. Le coefficient k_{dif}^* est quant à lui proportionnel à φ indépendamment du diamètre.

5) Toutes ces influences complexes et en partie contradictoires doivent être prises en compte si on cherche à évaluer en fonction de l'état de saturation du réseau poreux les rôles respectifs des trois mécanismes de transport. La réponse à cette question n'est pas simple et mérite qu'on y consacre un paragraphe séparé.

A.3.3 *Le poids des trois modes de transport dans l'espace poreux partagé entre deux phases*

La figure 6A.2 montre que, hors effet hygroscopique, les trois capacités de transport sont croissantes en fonction du diamètre de pore, ou à la rigueur constante en ce qui concerne la diffusion en régime de milieu continu. Par ailleurs, à diamètre donné, les deux capacités de transport en phase gazeuse sont inférieures d'au moins un facteur 100 à la capacité de transport en phase liquide.

Le problème qui se pose pour l'évaluation du rôle de chacune des phases dans le transport avec changement de phase dans un poreux donné n'est pas si simple. Le poreux est caractérisé par une distribution porométrique plus ou moins étendue située plus ou moins haut sur l'échelle des 6 décades que nous nous sommes fixée.

Un état de saturation est défini par un diamètre de la distribution au dessous duquel les pores sont occupés par le liquide et au dessus duquel ils sont occupés par le gaz. La phase gazeuse qui présente la plus petite « conductivité » à diamètre de pore donné occupe donc le domaine favorable des grandes tailles de pore, tandis que les « conductivités » présentes dans la phase liquide sont limitées du fait de sa localisation dans les pores les plus fins. Cela peut-il aller, à l'échelle du réseau, jusqu'à inverser la hiérarchie des capacités de transport des parties de l'espace poreux occupées par chacune des phases ?

Sur la figure 6A.4, on tente d'illustrer cette question sur l'exemple d'une distribution porométrique s'étendant sur toute la gamme envisagée, pour la filtration de la vapeur pure (fig. 6A.4-a) et pour la diffusion binaire (fig. 6A.4-b) à la température de 95°C. En choisissant cette température élevée au regard des conditions standard, on donne au transport en phase gazeuse les meilleures chances de jouer un rôle prépondérant. Pour trois états de saturation, représentés par le diamètre de pore délimitant les domaines porométriques occupés par chacune des phases, est représenté figure 6A.4 pour chacun de ces domaines l'intervalle dans lequel est comprise la « conductivité ». Les flèches horizontales placées vers le haut de ces intervalles indiquent de façon tout à fait hypothétique une conductivité représentative de l'ensemble des pores du domaine, sachant que les pores de meilleure conductivité ont le poids prépondérant.

Dans le cas de la filtration de vapeur pure, à mesure que la saturation en liquide décroît en même temps que le diamètre séparateur, la conductivité représentative du domaine occupé par le liquide décroît, et perd l'avantage sur celle du domaine occupé par la vapeur dès que le diamètre séparateur atteint le milieu de la distribution. L'effet d'hygroscopicité reste faible,

même pour le diamètre de pore de 10 nm considéré (fig. 6A.3). Même en considérant que le haut de l'intervalle de la « conductivité » de la vapeur se trouve multiplié par ϕ^2 selon la relation [6A.16], l'hygroscopicité ne semble pas en mesure de remettre en cause la hiérarchie des capacités de transport mise en évidence sur la figure 6A.4-a. Dans ces conditions, un rôle prépondérant du transport par filtration gazeuse semble vraisemblable à saturation moyenne ou faible, avant même que soit atteinte la saturation résiduelle.

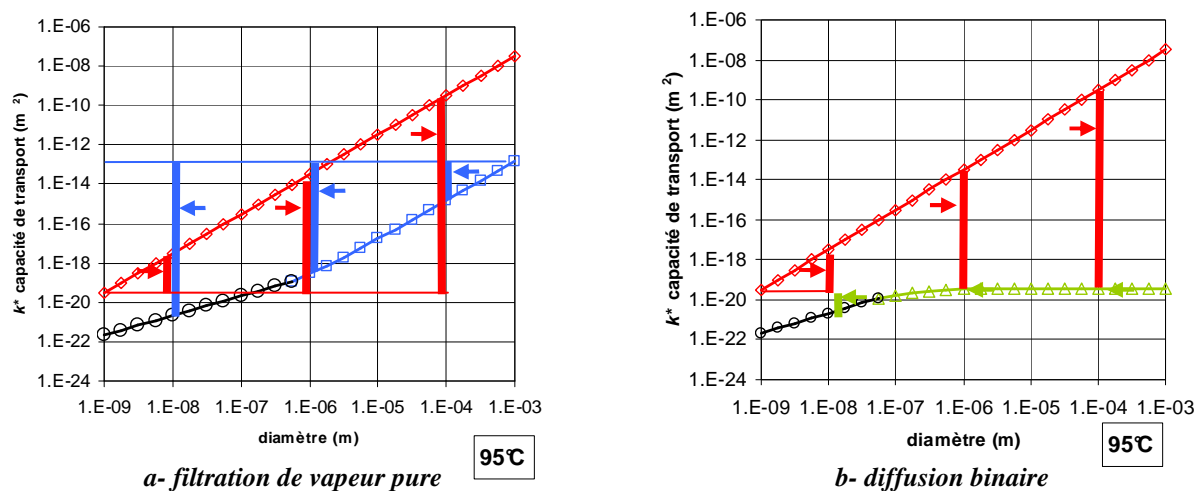


Fig. 6A.4 Intervalle de « conductivité » pour chacune des phases pour trois états de saturation

Cette analyse est cependant fortement tributaire de l'hypothèse d'une très large distribution porométrique. Pour les distributions porométriques plus étroites comprises dans un intervalle de diamètres inférieur à l'écart horizontal qui sépare les deux courbes représentatives des capacités de transport, le bas de l'intervalle de conductivité en phase liquide reste, pour tout diamètre séparateur, au dessus du haut de l'intervalle de conductivité en phase gazeuse. La hiérarchie ne peut en aucun cas être inversée.

En ce qui concerne la diffusion de vapeur, la figure 6A.4-b montre clairement qu'elle a peu de chances de devenir prépondérante avant la saturation résiduelle en liquide.

Les hypothèses qui sous-tendent explicitement ou implicitement toutes ces conclusions sont trop nombreuses pour qu'on puisse les considérer comme générales. Leur validité est en particulier fortement tributaire de la structure de l'espace poreux et notamment de son degré d'organisation déterministe, du rôle joué par les différentes classes de diamètre de pore dans l'interconnexion de l'ensemble¹. Les propriétés thermodynamiques du liquide volatil et du gaz inerte peuvent aussi jouer un rôle non négligeable. Enfin, l'effet de la pression gazeuse totale sur l'importance de la diffusion demanderait à être étudiée.

¹ Parmi les cas qui exigeraient une étude spécifique, on peut citer par exemple les matériaux expansés à matrice micro ou méso poreuse comme le béton cellulaire, ou à l'inverse les empilements de granules méso ou microporeuses.

Retenons la conclusion prudente suivante, qui s'applique au *transport isotherme de la vapeur d'eau pure ou mélangée à de l'air sous pression totale de 1 bar*, et à des poreux du type désordonné, ne présentant *pas d'organisation structurale manifeste*.

- La diffusion binaire de la vapeur joue toujours, même quand la température approche le point d'ébullition, un rôle négligeable par rapport à la filtration du liquide tant que la saturation en liquide n'est pas très proche pas de la valeur « résiduelle »¹.
- Dans les procédés sous vide ou en vapeur surchauffée, la filtration de la vapeur pure en l'absence d'air peut devenir le mode de transport dominant dans les poreux à large distribution porométrique. Cela peut se produire dans un domaine de basse saturation en liquide qui peut dépasser largement le domaine de la saturation résiduelle, en particulier lorsque la température est élevée².

A.4 TRANSPORT ISOTHERME D'UN LIQUIDE VOLATIL : L'ÉCLAIRAGE DE LA THÉORIE DU MILIEU EFFECTIF (TME)

A.4.1 Formulation simplifiée de la TME

La TME (Chap. 5, § A.7.1) est un outil efficace pour l'étude du transfert thermique dans les poreux ou les composites formés d'inclusions contenues dans un milieu contigu homogène. Les relations de la TME sont rappelées ci dessous :

$$\chi_{\alpha} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{i=3} \left[1 + \left(\frac{\sigma_{\alpha}}{\sigma_0} - 1 \right) \gamma_{\alpha i} \right]^{-1} \quad \text{rappel [5A.53]}$$

avec pour les sphéroïdes :

$$\gamma_{\alpha 1} = \gamma_{\alpha} \quad \gamma_{\alpha 2} = \gamma_{\alpha 3} = \frac{1 - \gamma_{\alpha}}{2}.$$

$$\zeta_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \chi_{\alpha}} \quad \zeta_{\alpha} = \zeta_0 \chi_{\alpha} \quad \text{rappel [5A.54]}$$

$$\sigma_{ef} = \varepsilon_0 \zeta_0 \sigma_0 + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \zeta_{\alpha} \sigma_{\alpha} \quad \text{rappel [5A.55]}$$

¹ Ceci justifie en particulier l'hypothèse que nous avons retenue en conclusion du paragraphe 1.3.2 : la perméabilité relative ou effective au liquide n'est pratiquement pas affectée par le changement de phase. Les effets principaux de celui-ci concernent les coefficients de transport en phase gazeuse.

² Dans ce cas, la perméabilité relative ou effective au liquide est certainement affectée par le changement de phase. Au paragraphe A.5.4, cet effet est mis en évidence quantitativement au moyen de la « théorie autocohérente ». A notre connaissance, cet effet n'est jamais évoqué dans la littérature.

Chaque terme de la conductivité effective représente la contribution de l'un des composants du milieu. Or les relations [5A.53] et [5A.54] montrent que les coefficients ζ relatifs à chacun des composants sont fonction des propriétés de *tous les autres composants*, notamment de leurs conductivités. Dans la mesure où on peut l'appliquer au transport avec changement de phase, la TME montre ainsi que le changement de phase entraîne l'*interdépendance des coefficients de transport propres* à chacune des phases, soulignée au paragraphe 1.3.2.

Afin de rendre ces relations plus lisibles, on introduit dans ce paragraphe deux simplifications :

- Les inclusions sont sphéroïdales, caractérisées pour chaque constituant par un facteur de forme unique γ compris entre 0 pour les aiguilles et 1 pour les disques, en passant par 1/3 pour la sphère.
- Les composants du milieu ont des propriétés de transport très contrastées. Les composants indicés α ont une de conductivité σ_α très petite par rapport à la conductivité σ_0 du composant continu. La conductivité des composants indicés β est au contraire très grande par rapport à σ_0 .

Voici la forme des relations de la TME dans ces conditions.

Les coefficients χ

Pour les composants de type α , selon [5A.53], lorsque le rapport σ_α/σ_0 est nul ou tend vers 0, le facteur χ_α tend vers la valeur finie, non nulle et ne dépendant que du facteur de forme :

$$\chi_\alpha = \frac{5 - 3\gamma_\alpha}{3(1 - \gamma_\alpha^2)} \quad [6A.19]$$

Pour les composants de type β , les coefficients χ_β tendent vers 0 quand le rapport σ_β/σ_0 tend vers l'infini. Ils peuvent s'exprimer plus précisément au premier ordre par :

$$\chi_\beta = \xi_\beta \frac{\sigma_0}{\sigma_\beta} \quad \text{avec} \quad \xi_\beta = \frac{1 + 3\gamma_\beta}{3\gamma_\beta(1 - \gamma_\beta)} \quad [6A.20]$$

Les coefficients ζ

Dans le calcul de ζ_0 selon [5A.54], les coefficients χ_β sont quasiment nuls et donnent au dénominateur des termes négligeables :

$$\zeta_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 + \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \chi_\alpha} \quad \zeta_\alpha = \zeta_0 \chi_\alpha \quad \zeta_\beta = \zeta_0 \xi_\beta \frac{\sigma_0}{\sigma_\beta} \quad [6A.21]$$

Bien que les coefficients ζ_β soient, selon [6A.21], négligeables par rapport aux autres, la contribution des composants très conducteurs à la conductivité effective n'est pas nulle. [5A.55] devient en effet :

$$\sigma_{ef} = \varepsilon_0 \zeta_0 \sigma_0 + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \zeta_{\alpha} \sigma_{\alpha} + \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta} \zeta_{\beta} \sigma_0$$

ou $\sigma_{ef} = \zeta_0 \varepsilon_0 \sigma_0 + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \zeta_0 \chi_{\alpha} \sigma_{\alpha} + \sum_{\beta} \varepsilon_{\beta} \zeta_0 \xi_{\beta} \sigma_0$ [6A.22]

Il est important de noter que la conductivité des inclusions de type β n'apparaît pas dans l'expression de la conductivité effective. Leur contribution représentée par le dernier terme fait intervenir la conductivité du composant contigu. On reviendra sur ce point.

Ces formulations trouvent de nombreuses applications dans le domaine de la réflexion théorique sur les mécanismes de transfert. En ce qui concerne le transport isotherme, les conductivités notées σ peuvent être remplacées par n'importe quelle capacité de transport intervenant dans une loi de type Fick, conformément au paragraphe A.3.1 ci dessus.

A.4.2 Milieux granulaires : coefficient de tortuosité

Le cas d'un conducteur contigu 0 contenant des inclusions non conductrices ($\sigma_{\alpha} = 0$) de même forme définie par le seul facteur γ peut être considéré comme représentatif d'un milieu granulaire dont la porosité est occupée par un fluide de conductivité σ_0 . Ce problème a été traité par la méthode de la moyenne volumique au paragraphe A.4.1 du chapitre 5.

Avec $\varepsilon_0 = \varepsilon$ et $\varepsilon_{\alpha} = 1 - \varepsilon$, les relations de la TME aboutissent à l'expression suivante de la conductivité effective :

$$\chi = \frac{5 - 3\gamma}{3(1 - \gamma^2)} \quad \zeta_0 = \frac{1}{\varepsilon + \chi(1 - \varepsilon)} \quad \sigma_{ef} = \varepsilon \zeta_0 \sigma_0 \quad [6A.23]$$

Comparée à la relation analogue [5.26], cette forme montre que le coefficient ζ_0 n'est autre pour ce type de composite que le *coefficient de tortuosité* défini par ailleurs au chapitre 5 (§ A.4.1) par l'approche de la moyenne volumique. Il dépend du facteur de forme des inclusions et de leur fraction volumique.

Cette relation est parfaitement cohérente lorsque la fraction volumique des inclusions tend vers 0. On retrouve la conductivité du composant continu, et le facteur de tortuosité tend séparément vers l'unité.

Plus surprenant, elle est même robuste lorsque la fraction volumique des inclusions tend vers 1 et la porosité vers 0. Le facteur de tortuosité tend vers $1/\chi$. La TME est pourtant censée être limitée par la condition de non interférence entre les inclusions, qui est incompatible avec les fortes concentrations d'inclusions. On peut supposer que cela correspond à une solution du problème de champ dans laquelle la forme des inclusions est altérée. C'est peut-être ce qui explique que De Vries ait pu traiter de la conductivité des milieux granulaires partiellement saturés de liquide au moyen de la TME. Cela nous autorise à utiliser par la suite la TME pour des concentrations volumiques quelconques des constituants, tout en gardant en tête qu'il s'agit d'une extrapolation cohérente mais non pleinement justifiée en théorie.

A.4.3 La TME appliquée au transport dans les états de saturation résiduelle

La TME peut s'appliquer au transport isotherme en poreux d'un liquide volatil. On examine dans ce paragraphe dans quelle mesure elle justifie les diverses hypothèses qui ont été avancées aux paragraphes 1.3.2 et 1.3.3 afin de prévoir qualitativement le comportement des coefficients de transport.

Le poreux est considéré comme un mélange triphasique dans lequel le solide n'a aucune capacité de transport. Le solide sera donc l'un des constituants de type α de conductivité strictement nulle. L'une des phases fluides constituera le composant contigu 0, tandis que l'autre phase sera un constituant de type α ou β .

Ceci montre que la TME n'est en principe adaptée qu'à la situation de saturation résiduelle pour l'une des deux phases fluides, le liquide ou la phase gazeuse. Les états où les deux phases fluides sont simultanément contiguës ne peuvent pas se traiter par l'approche TME. En revanche, on s'autorisera à extrapoler son utilisation au cas où l'une des phases fluides occupe une part importante de la porosité tout en restant non contiguë.

Comme on l'a montré au paragraphe A.3, la phase liquide possède dans la grande majorité des cas une capacité de transport beaucoup plus grande que la phase gazeuse, quelle que soit la nature du transport dans cette phase. Deux situations peuvent dès lors être traitées par la TME.

Phase gazeuse résiduelle

Le liquide (*l*) constitue le composant contigu 0. On peut considérer que le milieu comporte deux composants de type α : le solide (*s*) de capacité de transport nulle, et la phase gazeuse (*g*) de capacité de transport faible mais non nulle. Dans ces conditions, les relations [6A.21] et [6A.22] deviennent¹ :

$$\zeta_0 = \frac{1}{\theta + (1 - \varepsilon)\chi_s + (\varepsilon - \theta)\chi_g} \quad \sigma_{ef} = \theta\zeta_0\sigma_l + (\varepsilon - \theta)\zeta_0\chi_g\sigma_g \quad [6A.24]$$

Le facteur ζ_0 s'interprète comme un coefficient de tortuosité de la phase contiguë. Il décroît en fonction des fractions volumiques du solide et du gaz. La phase gazeuse contribue comme la phase solide à l'effet de tortuosité.

Dans l'expression de la conductivité effective, le premier terme représente la contribution du liquide. L'effet de la phase gazeuse sur ce terme se limite à son intervention dans le facteur de tortuosité ζ_0 . La contribution de la phase gazeuse à la conductivité effective représentée par

¹ Nous conservons la notation σ pour les capacités de transport, pour ne pas préjuger de la nature du transport dans la phase gazeuse, qui peut être de type darcien, diffusif, ou effusif. D'autre part, on affecte à toutes les inclusions gazeuses une même capacité de transport et un même facteur de forme. C'est une simplification, grossière dans certains cas, mais suffisante pour mettre en évidence qualitativement le rôle de chacune des phases dans le mécanisme de transport.

le second terme contient la capacité de transport σ_g . Elle est donc négligeable devant la contribution de la phase liquide¹.

Phase liquide résiduelle

Le constituant contigu 0 est maintenant la phase gazeuse. La phase liquide, de capacité de transport beaucoup plus grande, est représentée par des inclusions de type β . Nous avons alors, selon [6A.21] et [6A.22], les formulations suivantes :

$$\zeta_0 = \frac{1}{\varepsilon - \theta + (1 - \varepsilon)\chi_s} \quad \sigma_{ef} = (\varepsilon - \theta)\zeta_0\sigma_g + \theta\zeta_0\xi_l\sigma_g \quad [6A.25]$$

Le rôle de la phase liquide résiduelle dans le mécanisme de transport se distingue radicalement de celui d'une phase gazeuse résiduelle :

- Contrairement à cette dernière, elle *atténue* l'effet de tortuosité sur la phase contiguë, le coefficient ζ_0 étant en effet fonction croissante de θ .
- En second lieu, sa contribution à la conductivité effective, représentée dans [6A.25] par le second terme, n'est pas négligeable, contrairement à celle d'une phase gazeuse résiduelle.
- Enfin, ce n'est pas sa propre conductivité qui apparaît dans cette contribution, mais celle de la phase contiguë gazeuse. Cela éclaire la remarque faite au paragraphe 1.3.2 : le flux qui transite dans les îlots liquides résiduels est essentiellement contrôlé par le transport de la vapeur dans le reste de l'espace poreux.

A.4.4 La TME et la diffusion de vapeur

Dans ce paragraphe, on confronte la TME à ce qui a été indiqué concernant la diffusion de vapeur avec ou sans changement de phase aux paragraphes 1.1.2 et 1.3.3, et résumé sur la figure 6.3-a reproduite ci après. On se limite à la diffusion de la vapeur en « régime de milieu continu », de sorte que la « conductivité » σ_g représente le coefficient de diffusion binaire indépendant de la taille des pores, que nous noterons D_{va} .

Diffusion en présence d'un liquide non volatil résiduel

La phase gazeuse est le composant contigu 0. Les inclusions sont constituées d'une part du solide, d'autre part du liquide, ces deux composants étant considérés comme strictement non conducteurs puisqu'il n'y a pas changement de phase.

¹ L'intérêt d'évaluer néanmoins la capacité de transport de la phase gazeuse apparaîtra au chapitre suivant avec le transport sous gradient de température.

$$\zeta_0 = \frac{1}{\varepsilon - \theta + (1 - \varepsilon)\chi_s + \theta\chi_l} \quad D_{eff} = (\varepsilon - \theta)\zeta_0 D_{va} \quad [6A.26]$$

Cette formulation du coefficient de diffusion effectif est similaire à la relation [6.1] (§ 1.1.2). La phase liquide est passive vis à vis de la diffusion et ne fait que contribuer avec la phase solide à l'obturation de l'espace et à l'effet de tortuosité.

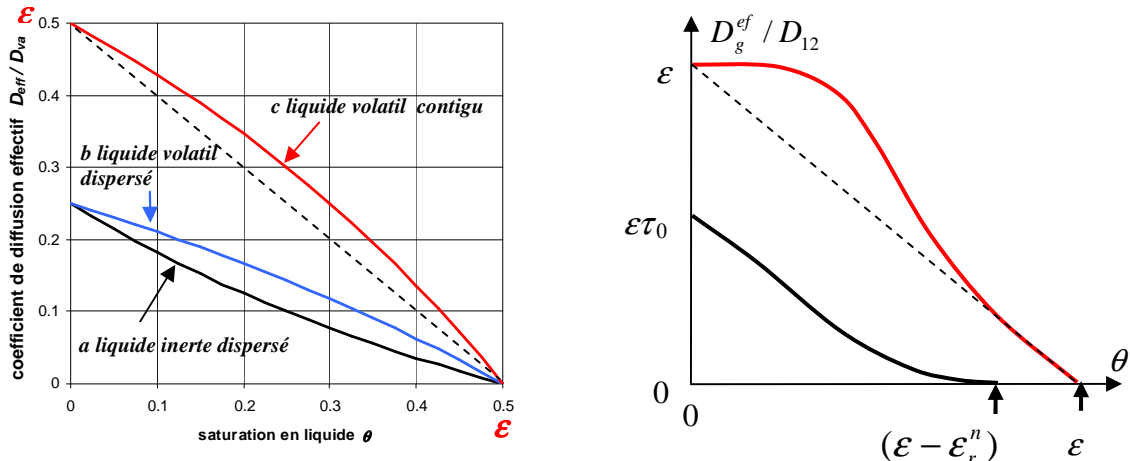


Fig. 6A.5 Coefficient de diffusion de la vapeur selon la TME

[Reproduction] Fig. 6.3-a

Le comportement du coefficient de diffusion effectif en fonction de la saturation en liquide est représenté par la courbe *a* sur la figure 6A.5 pour le cas d'une porosité $\varepsilon = 0.5$ et d'inclusions en forme de lentille ($\gamma = 0.85$ et $\chi = 3$) pour le solide comme pour le liquide. Elle est à comparer à la courbe noire sur la figure 6.3-a. Comme on l'a souligné précédemment, cette formulation reste cohérente jusqu'à la saturation totale en liquide, bien que les conditions d'application de la TME ne soient plus remplies. En revanche, elle ne rend évidemment pas compte de la rupture de contiguïté de la phase gazeuse et de la saturation résiduelle¹.

Diffusion de la vapeur d'un liquide volatil résiduel

La phase gazeuse étant toujours considérée comme le composant contigu, le liquide volatil est maintenant un constituant de type β . Ce cas a été traité au paragraphe précédent et donne lieu aux relations [6A.25]. Dans l'expression de la conductivité effective, seul est à retenir pour la diffusion de la vapeur le premier terme, le second représentant la contribution de la phase liquide, bien qu'il contienne la conductivité de la phase gazeuse, comme on l'a déjà signalé :

¹ L'effet de rupture de contiguïté d'une phase ne peut être représenté que par des modèles de type réseau. La version « autocohérente » de la TME (Chap. 5, § A.7.2) peut être employée pour cela (voir paragraphe A.5 ci après). Ces aspects seront également discutés au dernier chapitre en liaison avec la théorie de la percolation.

$$\zeta_0 = \frac{1}{\varepsilon - \theta + (1 - \varepsilon)\chi_s} \quad D_v^{ef} = (\varepsilon - \theta)\zeta_0 D_{va} \quad [6A.27]$$

La seule modification par rapport au cas précédent réside dans le coefficient ζ_0 dans l'expression duquel le rôle de la phase liquide consiste maintenant, comme on l'a déjà noté, à atténuer l'effet de tortuosité dû au solide.

Cet effet représenté par la courbe **b** sur la figure 6A.5 est pourtant loin de celui qui est prévu par Philip et De Vries (courbe rouge sur la Fig. 6.3-a). Selon ces auteurs, dans toute la région du liquide résiduel, tout effet de tortuosité et d'obturation de l'espace poreux disparaît. La TME telle qu'elle est appliquée ici¹ prévoit au contraire, comme on pouvait s'y attendre, que lorsque la saturation en liquide s'approche de 0, le coefficient de tortuosité tend vers la même valeur que lorsque le liquide n'est pas volatil, donnée par [6A.23].

La TME nous apporte par ailleurs une indication importante sur la contribution propre de la phase liquide dans l'état de saturation résiduelle, représentée par le second terme de la conductivité donnée par [6.25]. Pour faciliter la comparaison entre les contributions des deux phases, on peut réécrire celle-ci :

$$\sigma_{ef} = [(\varepsilon - \theta) + \theta\xi_l] \zeta_0 \sigma_g = [(\varepsilon - \theta) + \theta\xi_l] \zeta_0 D_{va} \quad \text{d'après [6A.25]}$$

qui montre que la pondération implique les saturations respectives, mais aussi le coefficient ξ_l . Selon [6A.20], celui-ci vaut au minimum 3 pour des inclusions sphériques très conductrices. Avec les inclusions lenticulaires de facteur de forme $\gamma = 0.85$ considérées ici, ce coefficient atteint 9.3. La TME indique ainsi que la contribution propre de la phase liquide résiduelle au transport a de bonnes chances d'être d'ordre de grandeur comparable à celle de la diffusion de la vapeur dans une partie du domaine de saturation résiduelle.

On peut reproduire un peu mieux le comportement du coefficient de diffusion de la vapeur prévu par De Vries dans le cadre de la TME, à condition, aussi paradoxal que cela puisse paraître, de renverser les rôles et de considérer la phase liquide comme le composant contigu (courbe **c** sur la figure 6A.5). La phase gazeuse perd la contiguïté, mais elle peut néanmoins occuper une fraction volumique allant jusqu'à la porosité sans faire diverger la formulation TME. Dans cet état de basse saturation en liquide, on peut imaginer que celui-ci se présente comme un mince film qui enrobe toutes les parois solides. La diffusion de la phase gazeuse immergée dans ce film très conducteur est considérablement favorisée par les effets de condensation-évaporation au contact du film. La configuration de la phase liquide dans ce schéma n'est pas sans rappeler celle du liquide adsorbé. Alternativement, cette représentation des états de basse saturation en liquide peut être rapprochée de l'hypothèse avancée par certains auteurs selon laquelle la phase liquide conserverait une certaine contiguïté jusqu'à la

¹ Cette sous-estimation de l'effet du changement de phase tels qu'il est prévu par Philip et De Vries et largement vérifié par l'expérience peut s'expliquer en partie. La TME traitant du transport rigoureusement isotherme ne peut pas rendre compte des effets thermiques à l'échelle de l'EVR qui proviennent des sources thermiques positives et négatives qui accompagnent nécessairement le changement de phase localisé aux interfaces.

saturation nulle en occupant par capillarité la microrugosité des parois solides (Chap. 3, § 1.2.3). L'une ou l'autre hypothèse pourrait expliquer le comportement du coefficient de diffusion de la vapeur proposé par Philip et De Vries, qui a été assez largement confirmé par l'expérience.

Ce schéma se traduit dans le cadre de la TME par les relations [6A.24]. Le coefficient de diffusion effectif de la vapeur est donné par le second terme de la conductivité effective :

$$\zeta_0 = \frac{1}{\theta + (1-\varepsilon)\chi_s + (\varepsilon-\theta)\chi_g} \quad D_v^{ef} = (\varepsilon - \theta)\zeta_0\chi_g D_{va} \quad [6A.28]$$

Ce comportement représenté par la courbe *c* sur la figure 6A.5 se rapproche de celui qui est prévu par Philip et De Vries.

A.5 L'ÉCLAIRAGE DE LA THÉORIE AUTOCOHÉRENTE (TAC)

A.5.1 La formulation autocohérente. Effets de seuil

La théorie autocohérente (chap. 5, § A.7.2) s'appuie comme la TME sur la théorie des perturbations linéaires, mais elle fait référence à la conduction au sein d'un réseau maillé infini. Dans le calcul de la conductivité effective du réseau, la notion de conductance d'une branche se substitue alors à la notion de conductivité d'un domaine de l'espace ou à la capacité de transport σ_α telle que nous l'avons définie à l'échelle du pore (§ A.3.1 et A.3.2). On définit pour chaque composant du réseau un facteur de forme adimensionnel f_α tel que sa conductance est, à un facteur constant près, $g_\alpha = \sigma_\alpha f_\alpha$. La conductivité effective est dans ces conditions la solution de l'équation suivante en σ :

$$\sum_\alpha \frac{\sigma - \sigma_\alpha f_\alpha}{Z\sigma + \sigma_\alpha f_\alpha} x_\alpha = 0 \quad \text{avec} \quad Z = \frac{z}{2} - 1 \quad \text{Rappel [5A.56]}$$

où x_α est la fraction des branches du réseau occupées par le constituant α et z est le nombre de branches qui aboutissent à chaque nœud.

Toute la difficulté est de définir les facteurs de forme f_α et de relier l'effectif x_α de chacun des constituants à sa fraction volumique dans le poreux représenté. La définition des paramètres morphologiques du réseau implique des hypothèses lourdes concernant la microstructure du composite qu'il est censé représenter. Ces choix ont des conséquences importantes sur les résultats obtenus en matière de conductivité effective et de contribution des constituants. Reportant cette discussion au chapitre 9 consacré aux réseaux de percolation, on s'en tiendra pour l'instant à une hypothèse élémentaire : tous les facteurs de forme f_α sont égaux à l'unité, la conductivité et la conductance se confondent, et les effectifs x_α s'identifient aux fractions volumiques.

Réseaux binaires. Effet de seuil

Dans le cas d'un réseau binaire, on n'a que deux types d'éléments. Les uns occupent la fraction x des branches et ont une conductance σ_0 , les autres sont non conducteurs. Il est

facile dans ces conditions de résoudre l'équation [5A.56] dont le premier membre ne comporte que deux termes. La conductivité équivalente est :

$$\sigma_{ef} = \frac{(Z+1)x-1}{Z} \sigma_0 \quad [6A.29]$$

La conductivité n'est positive (donc admissible) que si la fraction des éléments conducteurs est supérieure à la valeur critique :

$$x_c = \frac{1}{Z+1} = \frac{2}{z}$$

soit 1/3 pour le réseau à maille cubique.

La théorie autocohérente produit, comme la Théorie de la percolation, une notion de *seuil de concentration* en dessous duquel les éléments conducteurs constituent un ensemble non contigu de conductivité effective nulle. La valeur de la concentration critique diffère cependant d'une théorie à l'autre. La théorie de la percolation prévoit en effet pour le réseau à maille cubique un seuil de 0.25 environ au lieu de 1/3. De plus, selon la théorie de la percolation, la croissance de la conductivité effective après le seuil est progressive et décrite par une loi puissance d'exposant supérieur à 1, avant de devenir linéaire dans le domaine des grandes concentrations de conducteurs, appelé comme il se doit « domaine du milieu effectif ».

Quoi qu'il en soit, la TAC, contrairement à la TME traditionnelle, offre une représentation de la rupture de contiguïté des phases en milieu poreux et une évaluation des saturations résiduelles. En outre, elle nous affranchit de la distinction entre le composant contigu et les inclusions, et permet de traiter sans restriction le cas où deux phases sont simultanément contiguës, possédant toutes deux des concentrations supérieures au seuil critique.

A.5.2 Contribution des constituants et des phases

Chaque terme de la somme [5A.56] représente la perturbation locale de potentiel apportée dans une branche du réseau par l'élément α , considéré comme élément étranger dans un réseau uniformément occupé par les éléments de conductance σ_{ef} .

Plus précisément, dans le réseau équivalent uniformément occupé par des éléments de conductance σ_{ef} , la chute de potentiel aux bornes de toutes les branches est X_0 . La chute de potentiel dans une branche occupée par l'élément singulier α est :

$$X_\alpha = \left[1 + \frac{\sigma_{ef} - \sigma_\alpha f_\alpha}{Z\sigma_{ef} + \sigma_\alpha f_\alpha} \right] X_0 = \frac{(Z+1)\sigma_{ef}}{Z\sigma_{ef} + \sigma_\alpha f_\alpha} X_0$$

Le flux qui parcourt une branche quelconque du réseau est le produit de sa conductance $\sigma_\alpha f_\alpha$ et de la chute de potentiel X_α entre ses bornes, soit : $\sigma_\alpha f_\alpha X_\alpha$. Dans le réseau équivalent, toutes les branches sont parcourues par le même flux $\sigma_{ef} X_0$. La somme des flux dans toutes les branches du réseau composite est égale à la somme des flux dans toutes les branches du réseau équivalent :

$$\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} f_{\alpha} X_{\alpha} x_{\alpha} = \sigma_{ef} X_0 \qquad \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} f_{\alpha} \frac{(Z+1)\sigma_{ef}}{Z\sigma_{ef} + \sigma_{\alpha} f_{\alpha}} x_{\alpha} = \sigma_{ef}$$

Chaque terme de cette somme représente la contribution du constituant α , qui est sa *conductivité effective propre* :

$$\sigma_{\alpha}^{ef} = \sigma_{\alpha} f_{\alpha} \frac{(Z+1)\sigma_{ef}}{Z\sigma_{ef} + \sigma_{\alpha} f_{\alpha}} x_{\alpha}$$

Contribution des phases

Dans le domaine du transport isotherme en poreux, on peut ainsi évaluer les coefficients de transport effectifs pour l'ensemble des constituants α , en l'occurrence des classes de pores, qui forment une phase, liquide ou gazeuse. Une fois obtenue la conductivité σ_{ef} , les conductivités de chacune des phases se calculent en sommant les termes σ_{α}^{ef} d'une part sur l'ensemble des classes de pores 1 à l occupées par le liquide, d'autre part sur les classes $l+1$ à n occupées par la phase gazeuse :

$$\sigma_l^{ef} = \sum_{\alpha=1}^l \sigma_{\alpha} f_{\alpha} \frac{(Z+1)\sigma_{ef}}{Z\sigma_{ef} + \sigma_{\alpha} f_{\alpha}} x_{\alpha} \qquad \sigma_v^{ef} = \sum_{\alpha=l+1}^n \sigma_{\alpha} f_{\alpha} \frac{(Z+1)\sigma_{ef}}{Z\sigma_{ef} + \sigma_{\alpha} f_{\alpha}} x_{\alpha} \quad [6A.30]$$

A.5.3 Application à la perméabilité au liquide et au coefficient de diffusion de sa vapeur

Dans ce paragraphe, on présente quelques exemples de mise en œuvre de la TAC montrant qu'elle justifie dans une certaine mesure les hypothèses généralement reconnues concernant le transport isotherme avec changement de phase. On se limite pour l'instant à la filtration du liquide couplé à la diffusion de sa vapeur sous pression gazeuse uniforme. Ces résultats complètent ce qui a été obtenu au paragraphe A.4 au moyen de la TME sous sa forme traditionnelle.

EXERCICE

Le lecteur est invité à vérifier les résultats présentés sous forme graphique dans ce paragraphe en programmant les calculs indiqués, sur tableur ou comme il lui plaira. Toutes les indications nécessaires sont données ci-après.

Même punition pour les résultats concernant les perméabilités au liquide et à la vapeur donnés au paragraphe A.5.4.

Ces calculs ont été effectués dans les conditions suivantes.

- La notion de capacité de transport introduite au paragraphe A.3.1 et évaluée à l'échelle du pore au paragraphe A.3.2 est retenue. On a préféré cependant choisir ici comme référence la diffusion de vapeur plutôt que la filtration. D'autre part, l'effet hygroscopique a été négligé. Les capacités de transport à l'échelle du pore s'expriment dans ces conditions par les coefficients adimensionnels D_l^* et D_{dif}^* définis par des relations analogues à celles du paragraphe A.3.2 :

$$D_l^* = \frac{d^2}{32} \frac{\rho_l}{\rho_{vs}} \frac{RT}{M_v} \frac{1}{v_l D_{va}} \quad D_{dif}^* = \left[1 + \frac{l_m^a}{d} \right]^{-1} \quad (\varphi \approx 1)$$

Tous les calculs ont été faits dans les conditions du paragraphe A.3.2, pour la température de 95°C, qui donne l'importance maximum à la diffusion de la vapeur.

▪ Le milieu est constitué de 10 classes de pores dont les diamètres sont sélectionnés dans la série logarithmique définie au paragraphe A.3.2 (question 3 de l'exercice). Toutes les classes de pores occupent la même fraction volumique $\varepsilon/10$. Leurs capacités de transport sont représentées sur la figure 6A.2 (à un facteur près compte tenu du changement de référence).

Deux distributions porométriques sont considérées (Fig. 6A.6). La première (milieu macroporeux) est constituée de pores relativement grossiers de diamètres compris entre 5.6 μm et 1 mm, où la diffusion de la vapeur a lieu en régime de milieu continu ($D_{dif}^* = 1$). La seconde (milieu mésoporeux) est constituée de pores 1000 fois plus fins, de diamètres compris entre 5.6 nm et 1 μm , où la diffusion de la vapeur, sujette à l'effet Knudsen, a lieu en régime intermédiaire.

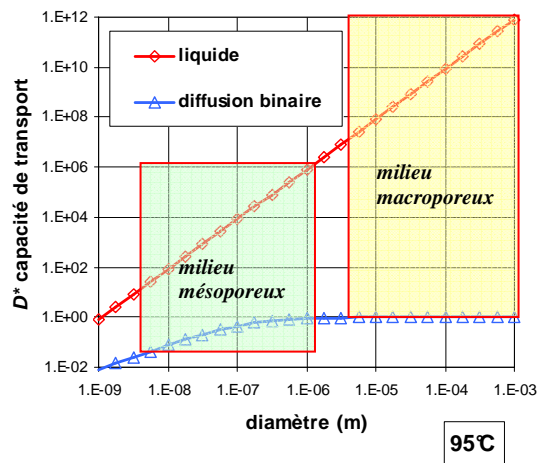


Fig. 6A.6 Domaines porométriques et capacités de transport D^* pour l'estimation TAC de la perméabilité effective au liquide et du coefficient de diffusion effectif.

▪ Le réseau de conductances représente l'espace poreux, solide exclu. Les relations fondamentales de la TAC [5A.56] et [6A.30] sont appliquées avec :

$$f_\alpha = 1 \quad x_\alpha = \frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon} \quad (\text{soit } 1/10 \text{ en l'occurrence})$$

L'indice α variant de 1 à $n = 10$ désigne l'une des classes de pores.

▪ Pour un état de saturation donné du milieu, les pores les plus fins des classes 1 à l sont occupés par le liquide, avec la capacité de transport dépendant du diamètre $\sigma_\alpha = D_l^*$ (adimensionnelle), les autres ont la capacité de transport D_{dif}^* . La saturation en liquide est $\theta = \varepsilon(l/n)$. La conductivité effective σ_{ef} s'obtient en résolvant l'équation [5A.56] pour un réseau à mailles cubiques ($Z = 2$). La résolution sur tableur par tâtonnement est facile car tous les termes de la somme sont fonction homographique croissante de l'inconnue σ . Le résultat

doit être multiplié par la porosité car il représente une moyenne sur l'espace poreux : $D_{ef}^* = \varepsilon \sigma_{ef}$.

▪ Une fois obtenue la conductivité σ_{ef} , les conductivités de chacune des phases se calculent en sommant les conductivités partielles [6A.30] d'une part sur l'ensemble des classes de pores occupées par le liquide, d'autre part sur les classes occupées par la phase gazeuse comme l'indique la relation [6A.30].

On revient à la perméabilité effective (m^2) et au coefficient effectif de diffusion de la vapeur ($m^2 s^{-1}$) par :

$$k_{ef} = \varepsilon \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{M_v}{RT} v_l D_{va} \sigma_l^{ef} \qquad D_v^{ef} = \varepsilon D_{va} \sigma_v^{ef}$$

Capacités de transport comparées

Les capacités de transport relatives à chacune des phases, sous la forme σ_l^{ef} et σ_v^{ef} , sont présentées sur la figure 6A.7-a pour le milieu macroporeux.

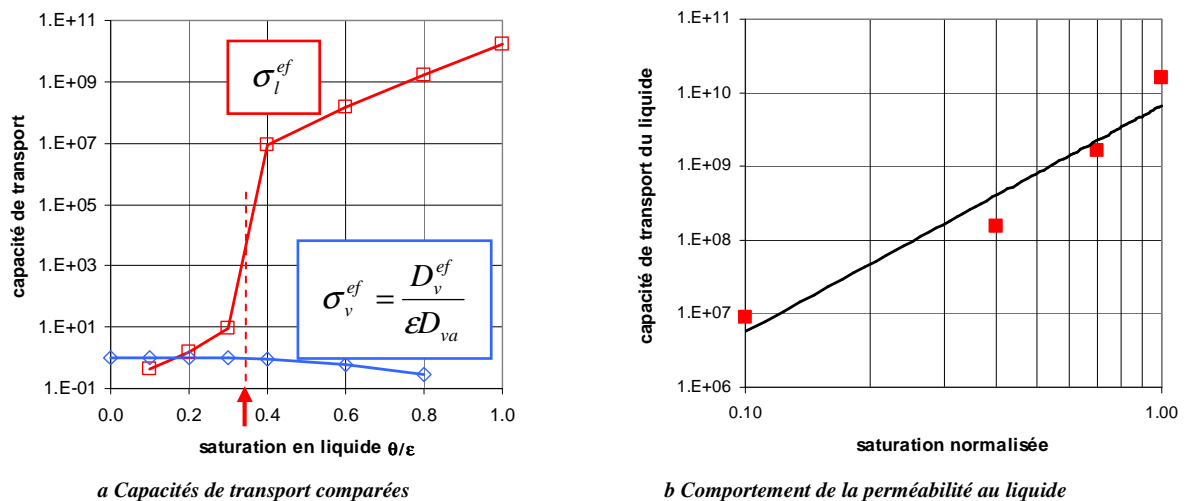


Fig. 6A.7 Capacités de transport en phase liquide et gazeuse pour le milieu macroporeux (fig. 6A.6)

Le seuil de contiguïté de la phase liquide (saturation résiduelle), atteint selon la TAC à la saturation 1/3 (§ A.5.1), est indiqué par la flèche rouge. Le calcul étant effectué pour le transport avec changement de phase, ce seuil ne se traduit pas par l'annulation de la perméabilité au liquide¹. On constate néanmoins un saut spectaculaire de 6 ordres de grandeur pour la perméabilité au liquide au passage de la saturation résiduelle.

¹ On peut calculer par le même procédé les « conductivités » du liquide et de la phase gazeuse en l'absence de changement de phase, en déclarant nulle la capacité de transport des pores occupés par le gaz et par le liquide

Dans le domaine du liquide résiduel, les deux capacités de transport sont d'ordres de grandeur relativement comparables alors qu'elles sont sans commune mesure dans le reste du domaine de saturation. La TAC confirme elle aussi que le transport dans la phase liquide résiduelle est contrôlé par la phase gazeuse contiguë.

La figure 6A.7-*b* indique le comportement de la perméabilité au liquide selon la TAC au delà du seuil de contiguïté. On a vérifié que dans ce domaine de saturation, le calcul de la perméabilité au liquide donne des résultats indiscernables que l'on prenne en compte ou non le changement de phase. Ce qui confirme encore que la phase la plus « conductive » n'est pratiquement pas affectée dans sa capacité de transport par l'échange avec l'autre phase en dehors du domaine de saturation résiduelle (§ 1.3.2).

La perméabilité est représentée en double échelle logarithmique en fonction de la saturation normalisée (chap. 3, relation [3.2]) :

$$\theta^* = \frac{\theta - \theta_r}{\varepsilon - \theta_r}$$

Le comportement en loi puissance, avec un exposant de l'ordre de 3, qui est généralement reconnu dans la littérature pour les milieux granulaires, est assez bien confirmé par la TAC.

Pour le milieu mésoporeux, le comportement de la perméabilité au liquide en fonction de la saturation n'est pas présenté car il ne diffère pas fondamentalement du précédent. La capacité de transport σ_l^{ef} à saturation (correspondant à la perméabilité intrinsèque) est en revanche de l'ordre de $1.5 \cdot 10^4$ au lieu de $1.5 \cdot 10^{10}$. Le rapport de 10^6 est, comme on pouvait s'y attendre, le carré du rapport de taille entre les deux distributions porométriques.

Coefficient de diffusion de la vapeur

La figure 6A.8 donne les résultats du calcul TAC du coefficient de diffusion de la vapeur comparés aux comportements hypothétiques proposés au paragraphe 1.3.3 (Fig. 6.3-*a*).

La courbe noire en trait interrompu représente l'évolution en fonction de la saturation en liquide inerte du coefficient de diffusion d'une vapeur non condensable dans un milieu macroporeux où la diffusion a lieu « en régime de milieu continu ». Toutes les classes de pores non obturées par le liquide ont dans ces conditions la même capacité de transport, $D^* = 1$ en l'occurrence. Le calcul TAC se réduit alors à celui qui a été conduit au paragraphe A.5.1, donnant un comportement linéaire en fonction de la saturation, et une conductivité s'annulant au seuil de contiguïté de la phase gazeuse, c'est à dire à la saturation en liquide 2/3. On note l'absence d'effet de tortuosité lorsque la phase gazeuse sature l'espace poreux. Cette

respectivement. On vérifie que l'équation [5A.56] n'a pas de solution positive pour la conductivité du liquide lorsque la saturation est inférieure à 1/3, ni pour la conductivité de la phase gazeuse lorsque la saturation est supérieure à 2/3.

anomalie est due à la définition choisie pour les fractions x_α , correspondant à un réseau représentatif excluant le solide.

Pour la diffusion « en régime de milieu continu » de la vapeur d'un liquide volatil, le comportement donné par la TAC coïncide remarquablement avec celui qui est indiqué par Philip et De Vries. En particulier, dans tout le domaine du liquide résiduel, le coefficient est constant et exempt de facteur de tortuosité. Mais comme on vient de le remarquer, l'absence d'effet de tortuosité n'est pas due comme le prévoit Philip et De Vries au changement de phase, mais au fait que la phase solide a été exclue du réseau représentatif. Comme pour la TME (§ A.4.4, courbe c sur la figure 6A.5), il s'agit dans une certaine mesure d'un artifice de calcul.

Pour le milieu mésoporeux dans lequel la diffusion se produit « en régime intermédiaire », les évaluations TAC (courbes bleues) confirment dans leurs grandes lignes les hypothèses que nous avons avancées au paragraphe 1.3.3. En l'absence de changement de phase, le coefficient de diffusion de la vapeur, affecté par l'effet Knudsen, est sensiblement plus petit que dans le cas du milieu macroporeux. Il décroît en fonction de la saturation en liquide de façon accélérée car les pores de grande taille les plus « conductifs » ne sont soustraits qu'en fin de parcours aux chemins de diffusion.

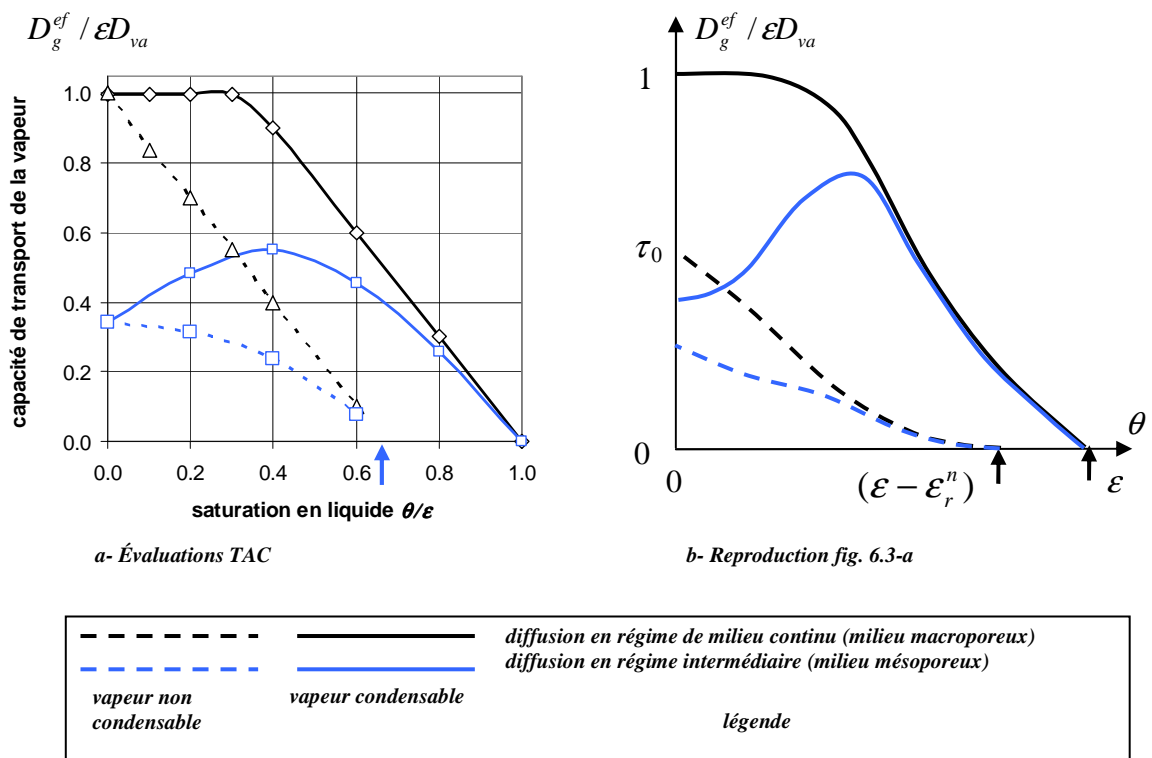


Fig. 6A.8 Coefficient de diffusion de la vapeur. Évaluations TAC

Dans la diffusion avec changement de phase, le calcul TAC confirme que la phase liquide joue comme prévu deux rôles contradictoires, aboutissant à l'apparition d'un maximum du coefficient de diffusion à saturation moyenne. À mesure que la saturation augmente, d'un côté, le liquide obture de plus en plus l'espace poreux, de l'autre, il facilite la diffusion de la vapeur en transformant progressivement les verrous constitués par les pores les plus fins en chemins de grande capacité de transport.

A.5.4 Perméabilité au liquide et à la vapeur pure

La théorie autocohérente est capable comme on vient de le voir de fournir, pour la filtration d'un liquide volatil couplée à la diffusion isobare de sa vapeur, des évaluations des propriétés de transport et de leur comportement en fonction de la saturation qui corroborent largement les données expérimentales disponibles et les hypothèses généralement admises dans la littérature. Cela nous encourage à examiner ses prévisions dans le domaine, beaucoup moins exploré sur le plan expérimental et sur le plan de l'investigation théorique, du *transport darcien dans les deux phases*, en l'absence de gaz inerte et avec couplage par changement de phase.

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude consacrée à la mesure des perméabilités effectives au liquide et au gaz dans les conditions du couplage par changement de phase. Les travaux consacrés à la simulation numérique des procédés tels que le séchage sous vide ou sous vapeur surchauffée mettant en jeu le transport darcien de la vapeur¹ utilisent faute de mieux des perméabilités relatives pour les fluides immiscibles telles que celles que nous avons présentées au paragraphe 1.1.3 (Fig. 6.1-a), qui ne prennent pas en compte les effets du changement de phase. Nous cherchons précisément dans ce paragraphe à évaluer l'importance de celui-ci au moyen de la TAC.

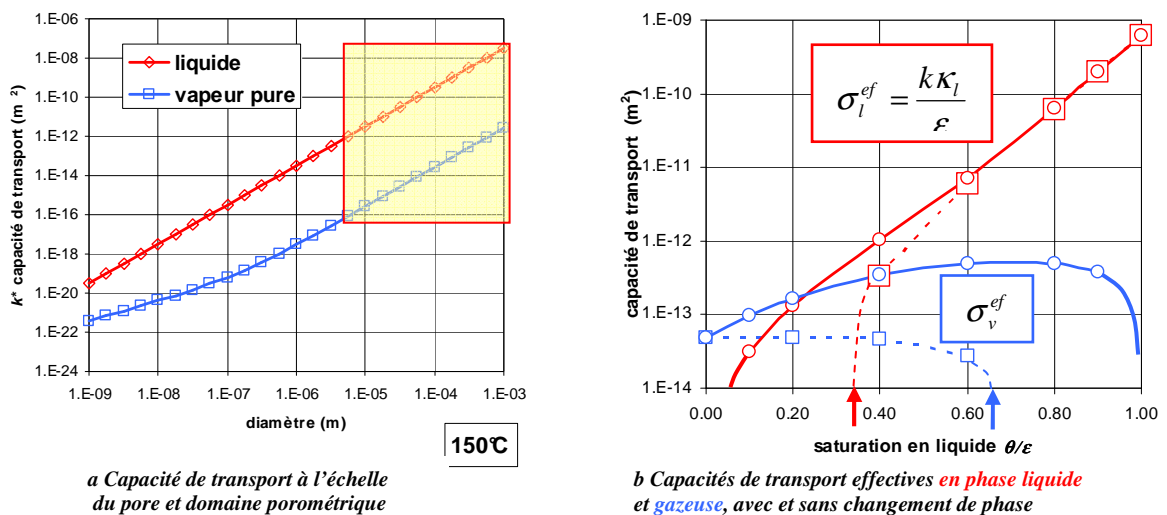


Fig. 6A.9 Estimation TAC des capacités de transport effectives pour la filtration en phases liquide et gazeuse, couplées par changement de phase ou non

Pour cela, nous revenons, à l'échelle du pore, aux capacités de transport faisant référence à la perméabilité au liquide tels qu'elles ont été définies au paragraphe A.3.2. Nous nous limitons à un domaine porométrique macroporeux, de sorte que ni la correction de Klinkenberg ni l'effet hygroscopique n'ont à être pris en compte, et nous nous plaçons à la température de

¹ Voir par exemple : Ch. Moyne, D. Stemmelen, A. Degiovanni, Séchage dissymétrique de matériaux poreux à haute température. Analyse théorique et expérience. *Entropie*, N°141, 1988.

150°C et à la pression de 1 bar, conditions représentatives d'un procédé de séchage en vapeur surchauffée (Fig. 6A.9-a, reproduction partielle de 6A.2). Les capacités de transport à l'échelle du pore sont dans ces conditions :

$$k_l^* = \frac{d^2}{32} \qquad k_v^* = \frac{d^2}{32} \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{v_l}{v_{vs}} \qquad \text{d'après [6A.16]}$$

Sur la figure 6A.9-b, les courbes en traits interrompus représentent le comportement des capacités de transport effectives en l'absence de changement de phase sous la forme de σ_l^{ef} et σ_v^{ef} . La perméabilité effective et la perméabilité relative pour chacune des phases est donnée par :

$$k_l^{ef} = k \kappa_l(\theta) = \varepsilon \sigma_l^{ef} \qquad k_v^{ef} = k \kappa_v(\theta) = \frac{\rho_l}{\rho_{vs}} \frac{v_{vs}}{v_l} \varepsilon \sigma_v^{ef}$$

La figure 6A.10 présente les perméabilités relatives obtenues en l'absence de couplage par changement de phase. Ce sont à un facteur près les courbes en traits interrompus de la figure 6A.9, représentées ici en échelle linéaire. La comparaison avec la figure 6.1-b proposée à titre d'hypothèse au paragraphe 1.1.3 est tout à fait satisfaisante. Le comportement à basse saturation de la perméabilité à la vapeur non condensable, quasiment constante sur un large domaine, est encore plus accentué que prévu. La TAC indique une annulation brutale de la perméabilité à la vapeur à la saturation 2/3, ce qui est conforme à l'effet de seuil abrupt prévu par la relation [6A.29] (§ A.5.1), tandis que le comportement progressif représenté sur la figure 6.1-b s'inspire des prévisions de la théorie de la percolation.

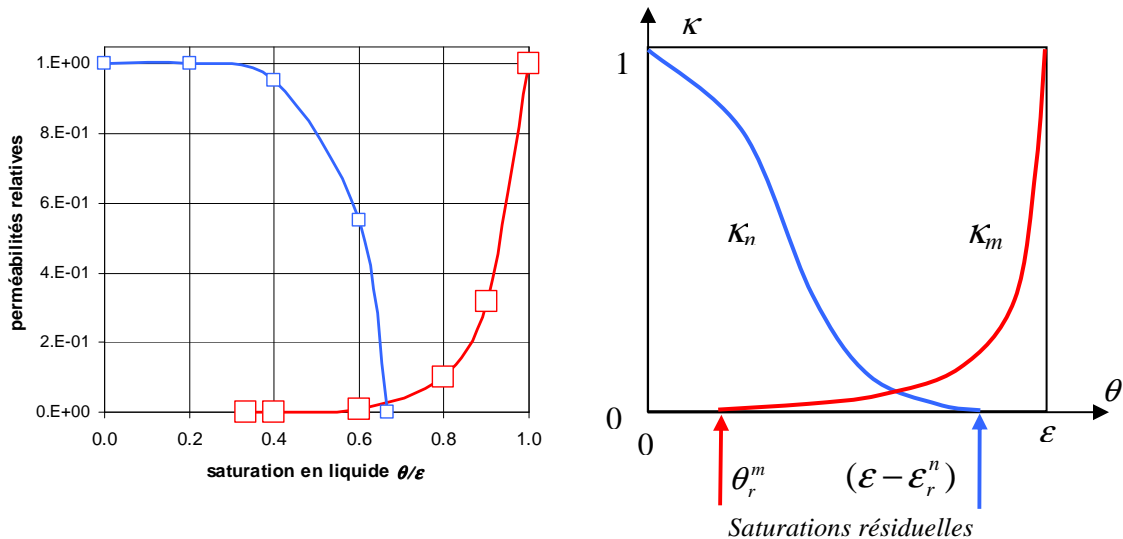


Fig. 6A.10 Perméabilités relatives non couplées estimées par TAC

[Reproduction] Fig.6.1-b

Les effets du changement de phase tels qu'ils sont estimés par la TAC dans les conditions présentes sont en revanche beaucoup plus spectaculaires que nous ne l'avions prévu au paragraphe 1.3, pour la phase liquide comme pour la vapeur. Il faut revenir pour s'en rendre compte à la représentation logarithmique de la figure 6A.9-b (courbes en traits pleins).

Le comportement de la perméabilité au liquide peut être comparé à celui qui est observé pour le transport liquide couplé à la diffusion de vapeur (Fig.6A.7-a). Dans tout le domaine du liquide résiduel, la perméabilité est considérablement plus grande qu'en présence de diffusion de la vapeur. L'effet de seuil au passage de la saturation résiduelle 1/3 disparaît complètement et un écart significatif avec la perméabilité en l'absence de changement de phase persiste jusqu'à une saturation relativement importante.

L'effet du changement de phase sur la perméabilité effective à la vapeur est également considérable. La perméabilité est fortement croissante jusqu'aux hautes saturations en liquide, atteignant avant de décroître un maximum qui représente une perméabilité relative de l'ordre de 10.

Tout cela s'explique assez bien quand on observe sur la figure 6A.9-a que, contrairement au cas du transport couplé à la diffusion de la vapeur, la capacité de transport en phase gazeuse des pores les plus grossiers du domaine porométrique est légèrement supérieure à la capacité de transport en phase liquide des pores les plus fins. Dans ces conditions, la phase gazeuse occupant la partie de l'espace poreux la plus favorable, les rôles joués à basse et moyenne saturation par chacune des phases s'équilibrent beaucoup mieux que lorsque le contraste entre leurs capacités de transport est très grand. Il en découle, pour l'une et l'autre phase, un effet d'amplification réciproque du coefficient de transport effectif beaucoup plus sensible lorsque le transport en phase gazeuse est de nature darcienne.

Si on accorde quelque crédit à la théorie autocohérente, sans toutefois perdre de vue que nous l'appliquons ici dans des conditions assez incertaines concernant les facteurs de forme et la concentration des différentes classes de pores dans le réseau représentatif, on voit qu'on risque d'être assez loin de la vérité en adoptant, pour la simulation numérique des procédés sous vide ou en vapeur surchauffée, les perméabilités relatives mesurées ou estimées en l'absence de changement de phase. Le couplage qui en résulte semble susceptible d'avoir des effets considérables, allant jusqu'à conférer à la perméabilité relative à la vapeur, par définition inférieure à l'unité lorsque les phases sont immiscibles, une valeur dépassant 10.

Chap. 7 Transport isotherme en poreux : applications

1 TRANSPORT CAPILLAIRE.....	359
1.1 TRANSPORT ISOTHERME HORS GRAVITÉ.....	359
1.1.1 <i>Imbibition ou drainage capillaire dans un demi-espace</i>	359
Bilan intégral.....	359
Solution de Boltzmann.....	360
La sorptivité.....	362
1.1.2 <i>Le schéma de Green et Ampt</i>	362
1.2 INFILTRATION CAPILLARO-GRAVITAIRE.....	363
1.2.1 <i>Infiltration gravitaire stationnaire</i>	363
1.2.2 <i>Infiltration stationnaire dans un domaine fini</i>	365
1.2.3 <i>Infiltration stationnaire en massif multicouche</i>	367
1.2.4 <i>Régime transitoire</i>	368
1.2.5 <i>Le schéma de Green et Ampt avec gravité</i>	370
1.2.6 <i>Infiltration axisymétrique</i>	370
2 SÉCHAGE ET SORPTION QUASI ISOTHERMES.....	372
2.1 SÉCHAGE (ET SORPTION) SOUS ATMOSPHERE ISOBARE.....	372
2.1.1 <i>Conditions du séchage</i>	372
Bilan intégral.....	372
Condition à la face ventilée.....	373
2.1.2 <i>Les phases de la cinétique de séchage</i>	374
Cinétique de référence.....	374
Phase à flux constant.....	374
Phase à flux décroissant.....	375
2.1.3 <i>Le séchage du « poreux échelon »</i>	376
2.1.4 <i>Effets thermiques</i>	377
Régime thermique quasi isotherme.....	377
Échange interfacial.....	378
Conséquences sur la cinétique de séchage.....	379
2.1.5 <i>Influence des conditions opératoires sur la cinétique de séchage</i>	380
Influence de la température.....	380
Influence de la pression.....	381
2.1.6 <i>La sorption</i>	381
2.2 LE SÉCHAGE SOUS VAPEUR PURE.....	382
2.2.1 <i>La condition à la frontière et les phases du séchage</i>	382
2.2.2 <i>Séchage sous vapeur pure du « poreux échelon »</i>	384
2.2.3 <i>La lyophilisation</i>	385
3 IDENTIFICATION EXPÉRIMENTALE ET ESTIMATION DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT.....	387
3.1 CLASSIFICATION DES PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX.....	387
Changement de phase et couplage.....	387
Procédés stationnaires et procédés transitoires.....	388
Mesures spatialisées ou non.....	388
3.2 CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE ET PERMÉABILITÉ.....	389

3.2.1 Perméamètre à liquide.....	389
3.2.2 Colonnes poreuses équipées.....	390
Détermination des flux, bilan intégral.....	391
Protocoles simplifiés.....	392
3.2.3 Infiltrométrie.....	392
Exploitation des mesures.....	393
3.2.4 Domaine hygroscopique : la « méthode de la coupelle ».....	394
3.2.5 Les perméamètres à gaz.....	395
Correction de Klinkenberg.....	396
3.3 DIFFUSIVITÉ HYDRIQUE.....	397
3.3.1 Méthode « de Boltzmann ».....	397
3.3.2 Réponse aux petites sollicitations.....	398
3.4 TRANSPORT D'UN LIQUIDE VOLATIL : IDENTIFICATION DU RÔLE DE CHACUNE DES PHASES.....	399
3.4.1 Procédés d'identification indirects.....	399
3.4.2 Diffusion moléculaire de la vapeur.....	400
3.4.3 Diffusion avec effet Knudsen.....	401
3.4.4 Transport sous vapeur pure.....	402
3.4.5 Analyse critique de la méthode.....	402
3.5 COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET DE DISPERSION HYDRODYNAMIQUE.....	403
3.5.1 Cellules de diffusion.....	403
3.5.2 Advection-diffusion-dispersion en phase liquide : colonnes chromatographiques.....	405
Traceurs, adsorption et facteur de retard.....	405
Le modèle linéaire.....	406
Identification des paramètres r et p	407
Comportements déviants.....	408
Diffusion moléculaire et dispersion hydrodynamique.....	409
3.6 STRUCTURE POREUSE ET PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT.....	409
3.6.1 Analyse dimensionnelle et similitude morphologique des pores.....	409
Caractéristique capillaire.....	410
Coefficients de diffusion effectifs (fluides immiscibles).....	410
Coefficient d'effusion pure.....	411
Diffusion de vapeur condensable.....	411
Perméabilité.....	412
3.6.2 Méthodes élémentaires d'estimation des propriétés de transport.....	412
Facteur de tortuosité.....	412
Perméabilité intrinsèque.....	413
3.6.3 Caractéristique capillaire et perméabilité relative : le modèle de Mualem.....	414
3.6.4 Perméabilité intrinsèque : ordres de grandeur.....	416

ANNEXES ET EXERCICES.....417

A.1 ÉQUATIONS DE DIFFUSION ET DE DIFFUSION-CONVECTION.....	417
A.1.1 Équation de diffusion linéaire : quelques solutions.....	418
Propriétés liées à la linéarité des équations.....	419
A.1.2 Sollicitation et réponse.....	420
A.1.3 Séries de Fourier.....	421
A.1.4 Équation de diffusion-advection linéaire.....	421
Application à la chromatographie.....	422
A.1.5 Équation de diffusion non linéaire.....	424
A.2 INFILTRATION GRAVITAIRE.....	425
A.2.1 Infiltration gravitaire stationnaire.....	425
A.2.2 Similitude morphologique. Infiltration gravitaire stationnaire en bicouche.....	427
A.3 CHANGEMENT DE PHASE ET TRANSFERT THERMIQUE.....	430
A.3.1 Sources thermiques volumique et surfacique.....	430
A.3.2 Transfert thermique semi-stationnaire et quasi isotherme.....	431
A.4 SÉCHAGE : ÉVALUATIONS QUANTITATIVES.....	432
A.4.1 Propriétés physiques de l'eau, de sa vapeur, et de l'air.....	432
A.4.2 Couche pariétale et coefficients d'échange.....	434
Écoulements confinés laminaires et turbulents.....	434
Coefficient d'échange de vapeur.....	436

Écoulements non confinés	436
Convection naturelle	437
A.4.3 Effet thermique en première phase du séchage	438
A.4.4 Cinétiques de séchage du poreux échelon.....	439
A.5 SÉCHAGE SOUS ATMOSPHERE AMBIANTE : EXERCICES	442
A.5.1 Séchage du « poreux échelon » : prise en compte de l'échange pariétal.....	442
A.5.2 Séchage d'un poreux de structure bimodale	446
A.6 MESURE DE LA PERMÉABILITÉ AU GAZ.....	450
A.7 EXPLOITATION DE L'ÉQUATION DE DIFFUSION LINÉAIRE	456
A.7.1 Détermination de la diffusivité hydrique par drainage incrémental	456
A.7.2 Interprétation des mesures en cellule de diffusion	459
A.7.3 Mesure de la conductivité hydraulique sous pression interstitielle positive par méthode impulsionnelle.....	463

Chap. 7 Transport isotherme en poreux : applications

Les applications présentées dans ce chapitre concernent principalement le transport isotherme en poreux du liquide interstitiel, accompagné du transport de sa vapeur par diffusion ou filtration. Les lois du transport ont été indiquées aux paragraphes 2.2 et 2.3 de la classification proposée au chapitre précédent. Deux catégories sont distinguées, de façon relativement arbitraire, selon l'importance du changement de phase dans le processus.

Dans la rubrique du *transport capillaire* (§ 1) on a rangé les processus dominés par la filtration du liquide. Le transport de la vapeur qui l'accompagne, qu'il s'agisse de diffusion isobare ou de filtration, joue un rôle secondaire et le plus souvent négligeable. En particulier, la condition à la frontière du massif poreux est supposée définie en termes de potentiel capillaire contrôlé par la phase liquide, ou de flux de liquide.

Au second paragraphe, on traite principalement du *séchage* et accessoirement de la *sorption*. Dans ces applications, le changement de phase et le transport en phase gazeuse jouent un rôle essentiel. Dans l'environnement du massif poreux, c'est ici la pression de vapeur qui est contrôlée, impliquant à la frontière la vaporisation du liquide interstitiel (ou la condensation de la vapeur). Le changement de phase à la frontière ou dans le massif à son voisinage est susceptible de jouer un rôle important dans la cinétique du processus. Les phénomènes thermiques qui sont inévitablement associés à la vaporisation doivent par ailleurs être évalués, afin de justifier ou d'invalider l'approximation du *transport quasi isotherme*.

En pratique, ces deux catégories de processus ne sont séparées que dans certaines expérimentations au laboratoire qui permettent de contrôler les conditions aux limites ou dans certains procédés industriels. Dans les conditions de l'environnement naturel en revanche, le transport de l'eau dans les sols sous l'effet des sollicitations atmosphériques est essentiellement de nature « capillaire » dans les périodes pluvieuses, tandis qu'en l'absence d'apport d'eau liquide, dans la région superficielle du sol au moins, ce sont les processus de changement de phase au contact de l'atmosphère qui dominent. Dans ce contexte, la surface étant exposée au rayonnement solaire et aux variations plus ou moins périodiques de la température ambiante, l'approximation du transport quasi isotherme est difficilement justifiable. Il devient nécessaire de prendre en compte les effets du gradient thermique sur le transport de l'eau, qui seront l'objet du chapitre 8.

De même, dans les procédés de séchage industriel, le transport de la vapeur contrôle la condition à la limite et joue le rôle dominant dans la région superficielle du massif, tandis qu'en profondeur, le transport reste de nature capillaire sauf dans la phase ultime du procédé.

D'autres processus de transport isotherme ont été énumérés dans la classification du chapitre 6 : filtration d'un gaz non condensable, diffusion et dispersion en phase liquide saturante. Ils sont abordés plus succinctement au paragraphe 3 et en annexe, dans le cadre des procédés expérimentaux et méthodes de mesure.

1 TRANSPORT CAPILLAIRE

1.1 TRANSPORT ISOTHERME HORS GRAVITÉ

1.1.1 Imbibition ou drainage capillaire dans un demi-espace

On traite pour l'instant du transport isotherme (de type « capillaire » ou non) dans un massif poreux semi infini limité par une frontière plane, dans un état initial de saturation uniforme défini par la saturation en liquide θ_{ini} . En l'absence de gravité, l'équation constitutive la plus commode pour étudier les processus transitoires est la formulation [6.26] en θ avec une variable d'espace unique, x , le domaine étant défini par $x > 0$.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div} [D_{\theta}(\theta) \vec{\nabla} \theta] \qquad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{\theta}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] \qquad [7.1]$$

La sollicitation à la frontière $x = 0$ est du type Dirichlet. Elle peut s'exprimer en termes de pression capillaire ambiante ou de taux de saturation ambiante de la vapeur, mais dans les deux cas, elle sera traduite en termes de saturation imposée à la frontière θ_a via la caractéristique capillaire ou l'isotherme de sorption. Cette condition représente l'*imbibition* sous pression capillaire constante, ou la *sorption* sous pression de vapeur constante si $\theta_a > \theta_{ini}$, et dans le cas contraire le *drainage capillaire*, ou le *séchage* ou *désorption*. On évitera les termes d'infiltration et de drainage, qui s'appliquent dans le langage courant aux procédés gravitaires.

Bilan intégral

Pour cette configuration monodimensionnelle, la densité de flux volumique¹ locale et instantanée (ou « vitesse », en m s^{-1}) $V(t, x)$ peut s'exprimer au moyen d'un bilan intégral. La lame de liquide $e(t, x)$ (en m^3/m^2) qui a pénétré à l'instant t dans la région située au delà de l'abscisse x (ou, dans le cas du drainage, en a été extraite) s'exprime par l'aire comprise entre le profil de saturation instantané et la droite de saturation initiale² (Fig. 7.1-a). La densité de flux volumique est la dérivée temporelle de $e(t, x)$:

$$e(t, x) = \int_x^{\infty} [\theta(t, \xi) - \theta_{ini}] d\xi \qquad \frac{J}{\rho_l} = V(t, x) = \frac{\partial e}{\partial t} \qquad [7.2]$$

¹ Pourquoi ne pas dire tout simplement vitesse de Darcy ? Parce que cette densité de flux peut comporter, outre la vitesse de Darcy du liquide, un terme représentatif du flux de vapeur couplé, lequel peut même être prépondérant dans le domaine de la saturation résiduelle.

² Dans l'intégrale [7.2] et en général par la suite, les notations ξ, η, \dots sont utilisées comme arguments de fonctions ou variables muettes dans les intégrandes. On réserve $x, t, u \dots$ pour l'espace, le temps, la variable de Boltzmann lorsqu'elles apparaissent dans les bornes d'intégration.

Une autre expression du flux découle de la loi de transport :

$$V = -K \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -K \frac{d\Psi}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{K}{\Gamma_c} \frac{\partial \theta}{\partial x} = -D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad [7.3]$$

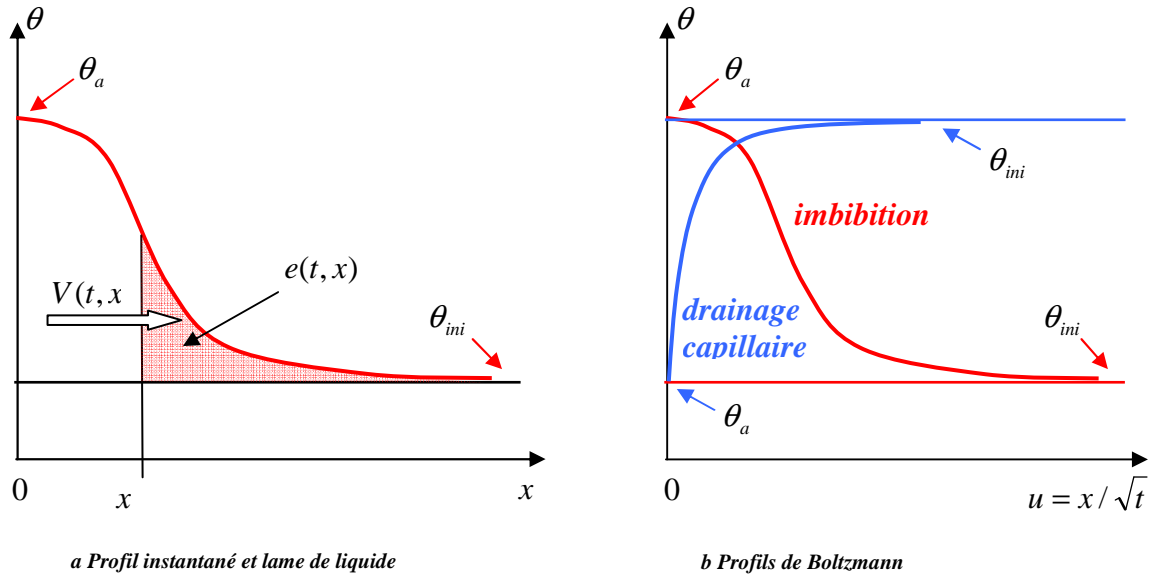


Figure 7.1 Profil instantané de saturation en imbibition et en drainage capillaire ou séchage

Solution de Boltzmann

Bien que l'équation [7.1] ne soit pas linéaire, on peut reprendre pour ce problème particulier un procédé employé avec l'équation de diffusion linéaire, qui consiste à rechercher une solution en fonction de la **variable de Boltzmann** u (§ A.1.5 en annexe). L'équation [7.1] prend alors la forme d'une équation différentielle à une seule variable :

$$\frac{d}{du} \left[D_\theta \frac{d\theta}{du} \right] = -\frac{u}{2} \frac{d\theta}{du} \quad \text{avec} \quad u = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad \text{d'après [7A.6]}$$

et les solutions sont recherchées sous la forme¹ :

$$\theta = \theta_{ini} + (\theta_a - \theta_{ini}) f(u) \quad f(0) = 1 \quad f(\infty) = 0$$

La fonction $f(u)$ dépend de la loi de diffusivité $D_\theta(\theta)$, mais aussi des conditions initiales et à la frontière (Fig. 7.1-b).

¹ Ce calcul peut également être fait en partant de l'équation différentielle en Ψ ou en φ . On aboutit à la même équation [7A.6] gouvernant la variable Ψ ou φ à la place de θ , avec la même diffusivité hydrique D_θ , quotient du coefficient de transport et de la capacité correspondante.

La représentation de $\theta(u)$ (Fig. 7.1-b) indique l'allure commune des profils instantanés de la saturation $\theta(x) = \theta(u\sqrt{t})$. Ces profils se déforment au cours du temps par affinité selon l'axe des x de facteur proportionnel à \sqrt{t} , et dégènèrent en échelon à $t = 0$ (voir en annexe la figure 7A.3, § A.1.5).

Pour une même loi de diffusivité $D_\theta(\theta)$ et un même intervalle de saturation θ_{ini}, θ_a , les allures sont nettement différentes en imbibition ($\theta_a > \theta_{ini}$) et en séchage ($\theta_a < \theta_{ini}$). En effet, selon [7.3], la pente locale d'un profil instantané est déterminée par :

$$V = -D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = -D_\theta \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d\theta}{du} \qquad \frac{d\theta}{du} = -\frac{V}{D_\theta} \sqrt{t}$$

Supposons que la diffusivité soit une fonction croissante de θ dans l'intervalle considéré¹. Quand on parcourt le profil instantané de séchage (Fig. 7.1-b) dans le sens des x ou des u croissants, on voit un flux V décroissant en module, et au dénominateur une diffusivité croissante, d'où résulte une pente constamment décroissante en module comme indiqué sur le profil de séchage figure 7.1-b. Le long du profil d'imbibition, le module du flux est toujours décroissant, mais la diffusivité est cette fois également décroissante, donnant une évolution de la pente différente et non nécessairement monotone.

Cette dissymétrie provient de la non linéarité de l'équation différentielle [7.1]. En effet, la solution de l'équation de diffusion linéaire, c'est à dire avec une diffusivité constante, est celle qui est indiquée en annexe (§ A.1.1), soit ici :

$$f(u) = \operatorname{erfc} \left[\frac{u}{2\sqrt{D_\theta}} \right]$$

qui ne dépend pas des conditions initiale et à la limite. Cette fonction vaut donc pour l'imbibition comme pour le drainage et donnera des profils de saturation symétriques par changement de signe de $(\theta_a - \theta_{ini})$.

Outre la non linéarité, une cause supplémentaire de différence entre imbibition et séchage est la suivante. Même si on considère comme on l'a fait jusqu'à présent que les coefficients de transport ne dépendent que de la saturation, il n'en est pas ainsi pour la diffusivité hydrique, car elle incorpore la pente de la caractéristique capillaire. Celle-ci, rappelons-le, est une trajectoire dans le plan (Ψ, θ) qui dépend au moins du sens d'évolution de l'état de saturation. La diffusivité hydrique est donc sujette à l'hystérésis même si les coefficients de transport ne le sont pas.

¹ Comme on l'a vu au chapitre 6 (§ 2.2.5), la diffusivité n'est pas nécessairement une fonction uniformément croissante de la saturation. Cette hypothèse introduite pour faciliter le raisonnement n'est pas indispensable pour justifier la différence entre les profils de saturation instantanés en séchage et en imbibition.

La sorptivité

La lame de liquide $e(t,0)$ pénétrée ou évacuée du massif à l'instant t est :

$$e(t,0) = \int_0^\infty (\theta - \theta_{ini}) dx = \left[(\theta_a - \theta_{ini}) \int_0^\infty f(u) du \right] \sqrt{t}$$

$$|e(t,0)| = S\sqrt{t} \quad \text{avec} \quad S = |\theta_a - \theta_{ini}| \int_0^\infty f(u) du \quad [7.4]$$

L'intégrale S s'appelle **sorptivité**¹. Ce coefficient caractérise la cinétique en \sqrt{t} de la pénétration (ou de l'extraction) du fluide dans un massif poreux semi infini, pour des saturations initiale et à la frontière données. Ce n'est pas une propriété intrinsèque du poreux, non seulement en raison de l'intervalle de saturation qui figure en facteur, mais parce que la fonction $f(u)$ elle même dépend des saturations initiale et à la frontière.

1.1.2 Le schéma de Green et Ampt

Une loi d'imbibition de ce type avait été obtenue dès 1910 par Green et Ampt, en considérant un poreux fictif dont la conductivité hydraulique passe brutalement de la valeur K_s à 0 dès qu'il se désature, ce qui se produit pour un potentiel capillaire Ψ_s (Fig. 7.2-a). Ce comportement du type « échelon » de la conductivité hydraulique et de la diffusivité hydrique exclut l'emploi de l'équation [7.1]. Pour traiter de l'imbibition sous un potentiel à la limite $\Psi_a > \Psi_s$ (éventuellement même positif pour l'imbibition « sous charge »), avec une saturation initiale θ_{ini} , il faut revenir à la loi de Darcy appliquée à la région saturée amont. Dans cette région, la vitesse de Darcy est uniforme, puisque aucune accumulation locale de liquide n'a lieu. Comme la conductivité hydraulique est constante, le gradient de pression est également uniforme. La position instantanée du front de saturation $X(t)$ obéit aux relations suivantes :

$$V_l = (\varepsilon - \theta_{ini}) \frac{dX}{dt} = -K_s \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -K_s \frac{\Psi_s - \Psi_a}{X} \quad X \frac{dX}{dt} = K_s \frac{\Psi_a - \Psi_s}{\varepsilon - \theta_{ini}} \quad [7.5]$$

Après intégration, on obtient la loi de progression du front de saturation et la lame de liquide infiltrée :

$$X(t) = \sqrt{\frac{2K_s(\Psi_a - \Psi_s)}{\varepsilon - \theta_{ini}}} \sqrt{t} \quad e(t) = (\varepsilon - \theta_{ini}) X(t)$$

¹ Ce mot provient du vocabulaire de la physique des sols, et se réfère à l'infiltration. Nous nous permettons ici de l'employer aussi pour le drainage ou le séchage afin d'éviter l'inélégant néologisme « désorptivité ».

Le schéma de Green et Ampt est à rapprocher de l'imbibition spontanée d'un tube capillaire présentée en annexe du chapitre 5 (§ A.9.2). Il représente ainsi l'imbibition d'un poreux fictif constitué d'un faisceau parallèle de tubes de même diamètre, lequel détermine le potentiel capillaire Ψ_s par la loi de Laplace [1.2] (chap. 1).

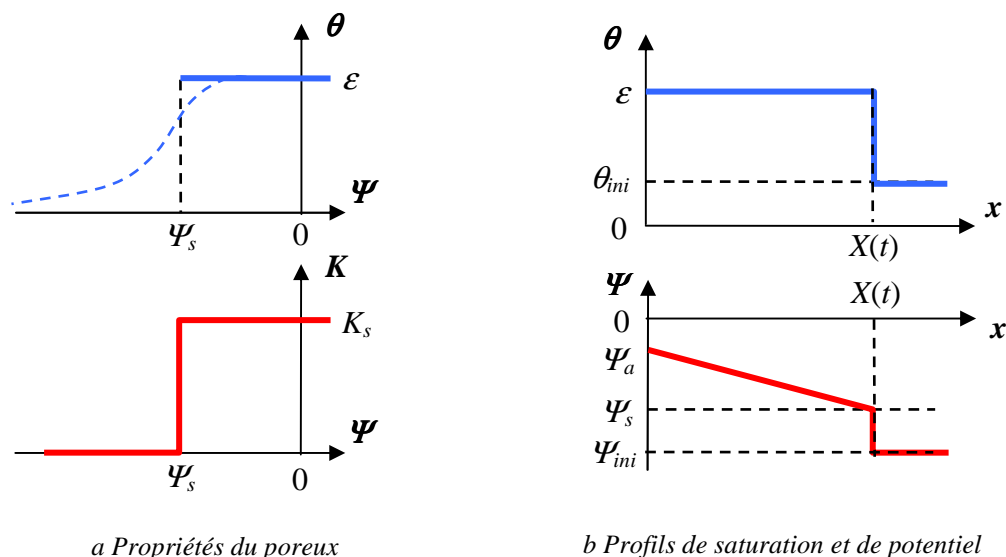


Fig. 7.2 Imbibition. Schéma de Green et Ampt

La sorptivité s s'exprime par :

$$S = \sqrt{2K_s(\varepsilon - \theta_{ini})(\Psi_a - \Psi_s)} \quad [7.6]$$

Les physiciens du sol exploitent cette expression pour identifier, à partir de la loi d'infiltration $e(t)$ observée expérimentalement, la conductivité hydraulique du poreux saturé K_s . Cependant, une incertitude pèse sur le niveau du potentiel Ψ_s à prendre en compte. On admet que cette valeur est assez proche du potentiel capillaire de désaturation du poreux observable dans le meilleur des cas sur la caractéristique capillaire expérimentale (Fig. 7.2-a).

1.2 INFILTRATION CAPILLARO-GRAVITAIRE

1.2.1 Infiltration gravitaire stationnaire

Dans ce paragraphe et les deux suivants, on étudie l'infiltration gouvernée par la loi de Darcy et l'équation de Richards sous la forme [6.21] présentée au chapitre 6, § 2.2.2 :

$$\vec{V} = -\hat{K}(\theta)\vec{\nabla}(\hat{\psi} - z) \quad \hat{\Gamma}_c(\theta)\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial t} = \text{div}[\hat{K}(\theta)\vec{\nabla}(\hat{\psi} - z)] \quad \text{rappel [6.21]}$$

où le potentiel s'exprime en colonne de liquide (m) et la conductivité hydraulique en m s^{-1} . Le changement de phase n'est pas pris en compte, on omet donc l'indice l . On suppose de plus que le transport est monodimensionnel, l'unique coordonnée d'espace étant mesurée sur la verticale descendante z , avec une origine située à la limite supérieure du massif poreux supposé pour l'instant homogène :

$$V = -\hat{K}(\theta) \left[\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial z} - 1 \right] \quad [7.7]$$

En régime stationnaire, l'équation de conservation :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial V}{\partial z} = 0$$

montre que la vitesse de Darcy est uniforme. Selon [7.7], ceci est compatible avec un potentiel capillaire $\hat{\psi}$ et une saturation θ uniformes, et une vitesse de Darcy égale à la conductivité hydraulique :

$$V = \hat{K}(\theta)$$

Cet écoulement est qualifié de **gravitaire** parce qu'en l'absence de gradient du potentiel capillaire, la gravité est la seule force motrice.

Ce n'est pas le seul écoulement stationnaire possible, mais c'est celui qui s'établit spontanément à l'issue d'un régime transitoire dans un massif homogène semi infini¹.

L'écoulement stationnaire gravitaire peut être obtenu au laboratoire de deux façons. On peut imposer à la frontière supérieure $z = 0$ d'un échantillon de hauteur suffisante un potentiel capillaire constant $\hat{\psi}_a$, auquel correspond une saturation θ_a . C'est une condition de type Dirichlet. À terme, cet état de saturation s'établit dans une zone proche de la surface qui progresse en profondeur au cours du temps, tandis que le flux se stabilise à la valeur $V = \hat{K}(\theta_a)$.

On peut également imposer à la frontière supérieure le flux constant V_0 , qui à terme se propagera dans le massif, tandis que la saturation se stabilisera à la valeur θ_0 telle que $\hat{K}(\theta_0) = V_0$. La condition est alors du type Neumann.

Cette infiltration gravitaire à flux contrôlé ne peut toutefois se concevoir que pour un flux inférieur à la conductivité hydraulique à saturation du poreux \hat{K}_s . Pour un débit d'alimentation à la surface supérieur à cette valeur, le liquide qui ne peut s'infiltrer en totalité s'accumule à la surface ou ruisselle selon le cas. Si le dispositif expérimental au laboratoire (ou une légère déclivité de la surface sur le terrain) permet d'évacuer l'excès de débit, un régime stationnaire gravitaire s'établit et progresse en profondeur dans le massif. Dans le cas

¹ En toute rigueur, il faut préciser qu'un écoulement gravitaire à potentiel et saturation uniformes ne peut s'établir que si la caractéristique capillaire est commune à tous les points du massif. Il ne suffit pas pour cela que celui-ci soit homogène. La caractéristique capillaire dépend en effet de l'histoire antérieure des états de saturation en chaque point du milieu. En pratique, pour obtenir au laboratoire l'écoulement gravitaire à saturation uniforme, certaines précautions doivent être prises pour la préparation de l'échantillon.

contraire, le liquide s'accumule en surface, tandis que dans le massif s'établit un écoulement « sous charge positive » croissante au cours du temps, qui n'est ni gravitaire ni stationnaire.

Au champ, l'écoulement gravitaire uniforme et stationnaire n'est jamais parfaitement réalisé, ni pour les conditions de pluie naturelles, ni même pour des conditions contrôlées artificiellement. Il reste cependant un schéma de référence qui explique au moins qualitativement des observations certes triviales : la saturation du sol en surface augmente avec l'intensité de la pluie, et lorsque celle-ci est trop forte, les flaques d'eau apparaissent, ce que les hydrologues anglo-saxons (et autres par contagion) appellent « *ponding* », jusqu'à ruisseler le cas échéant.

1.2.2 Infiltration stationnaire dans un domaine fini

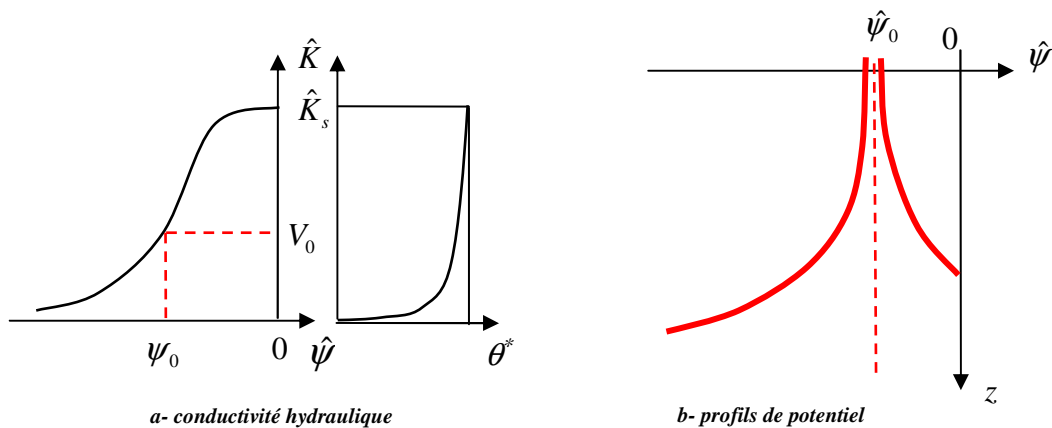


Fig. 7.3 Détermination des profils de potentiel de l'infiltration stationnaire

Lorsqu'un écoulement stationnaire alimenté à flux constant par la frontière supérieure a lieu dans un domaine limité (Fig. 7.4) ou composé de plusieurs couches poreuses ayant des propriétés de transport différentes (Fig. 7.5-b), le profil de potentiel et de saturation cesse d'être uniforme, au moins dans un certain voisinage des frontières. La vitesse de Darcy reste cependant constante dans le temps et dans l'espace. Le profil de potentiel ou de saturation le plus général s'obtient alors par intégration à partir de [7.7]. Pour cela, il est préférable de considérer la conductivité hydraulique comme une fonction de $\hat{\psi}$ plutôt que de θ (Fig. 7.3-a). Le potentiel qui correspond au régime gravitaire sous le flux imposé V_0 est défini par $\hat{K}(\hat{\psi}_0) = V_0$. Le calcul conduisant au profil de potentiel sous la forme $z(\hat{\psi})$ est résumé par les relations ci-dessous¹ :

¹ Le lecteur est invité à ne pas se laisser gagner par la perplexité à l'examen de la figure 7.3 et suivantes, où plusieurs éléments sont en effet déroutants : le potentiel $\hat{\psi}$ est négatif et varie de $-\infty$ à 0 ; la conductivité est fonction croissante de $\hat{\psi}$ et varie de 0 à \hat{K}_s ; la conductivité locale $\hat{K}(\hat{\psi})$ peut être supérieure ou inférieure

$$V_0 = \hat{K}(\hat{\psi}) \left[1 - \frac{d\hat{\psi}}{dz} \right] \quad dz = \frac{\hat{K}(\hat{\psi})}{\hat{K}(\hat{\psi}) - V_0} d\hat{\psi} \quad z = \int \frac{\hat{K}(\hat{\psi})}{\hat{K}(\hat{\psi}) - V_0} d\hat{\psi} \quad [7.8]$$

Dans la dernière de ces relations, les bornes d'intégration ne sont pas précisées, pas plus que sur la figure 7.3-b l'origine de l'axe des z . Autrement dit chacune des deux branches du profil peut être translaturée à volonté selon l'axe z .

L'allure de ces deux branches se justifie sans avoir à entrer dans le détail des calculs d'intégration. La droite $\hat{\psi} = \hat{\psi}_0$ représente le profil de l'écoulement gravitaire décrit au paragraphe précédent. Lorsque en descendant le long de l'axe des z on s'en écarte du côté $\hat{\psi} > \hat{\psi}_0$, la conductivité locale augmente. Simultanément, dans la première des relations [7.8], le gradient de potentiel capillaire positif et croissant se retranche de l'unité qui représente la force gravitaire et donne au total un gradient hydraulique décroissant. Ces deux facteurs variant en sens contraire peuvent se conjuguer de façon à conserver la vitesse V_0 . Et inversement pour l'autre branche du profil.

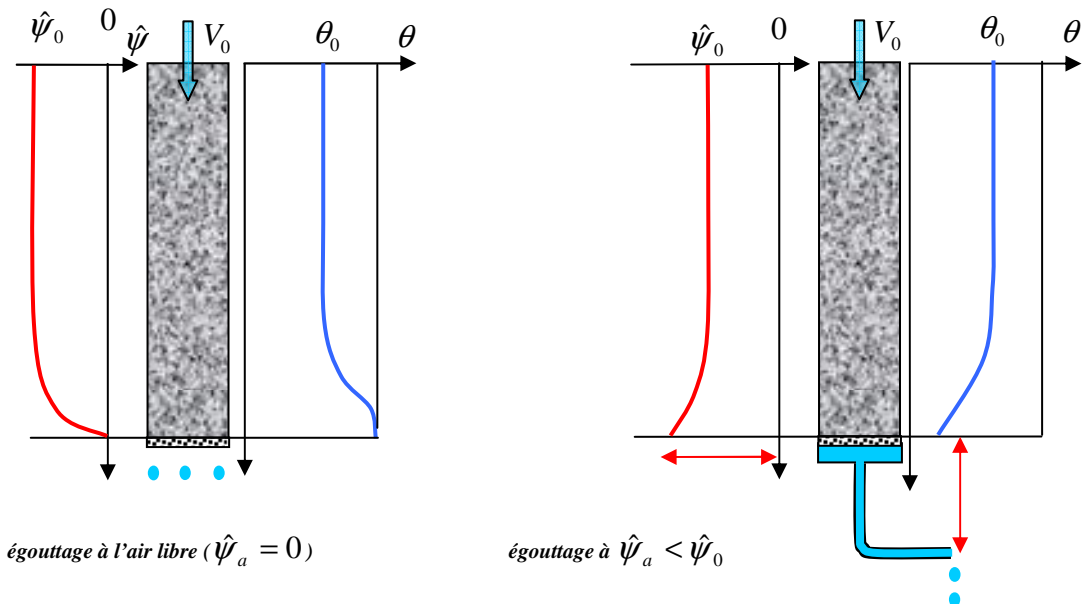


Fig. 7.4 Deux exemples de profils de potentiel capillaire et de saturation en régime stationnaire

La figure 7.4 représente les profils de potentiel capillaire et de saturation obtenus dans une colonne poreuse alimentée à flux constant. Selon que le potentiel $\hat{\psi}_a$ imposé au bas de la colonne est supérieur ou inférieur à $\hat{\psi}_0$, on peut observer l'une ou l'autre des deux branches qu'on vient de mettre en évidence.

à V_0 ; l'axe des z est vertical descendant, ce qui incite à représenter les profils en respectant cette disposition sur la page ...

1.2.3 Infiltration stationnaire en massif multicouche

Sur la figure 7.5-a sont représentées les courbes de conductivité hydraulique pour deux poreux différents¹. Le poreux 1 (en rouge) est de porosité largement étendue, tandis que le poreux 2 (en bleu) présente une porosité plus étroite située dans le domaine des plus grandes tailles de pores. On s'attend à ce que le milieu 2 ait une conductivité à saturation beaucoup plus grande que le milieu 1, puisque la perméabilité intrinsèque croît comme le carré d'un diamètre de pore représentatif. En revanche, sa caractéristique capillaire sera beaucoup moins étendue sur l'échelle des potentiels capillaires. Les courbes de conductivité, représentée en fonction de $\hat{\psi}$, se croisent donc pour une valeur \hat{K}_c .

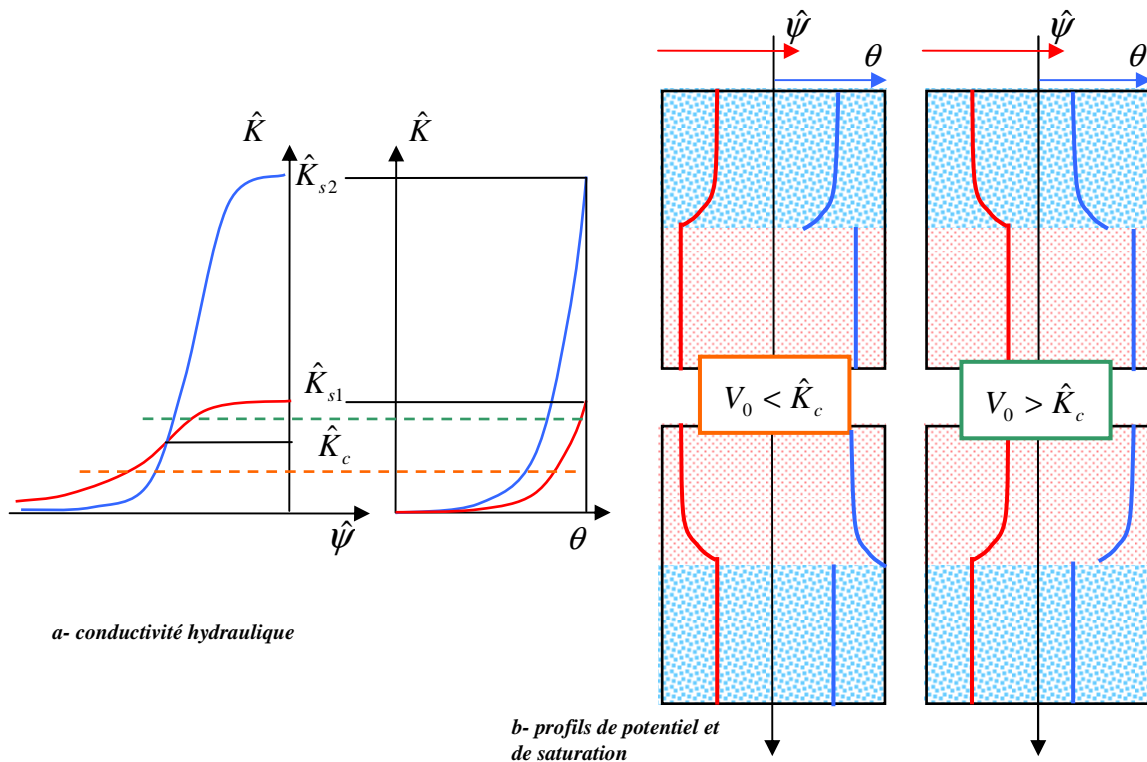


Fig. 7.5 Profils de potentiel de l'infiltration stationnaire en bicouche

Dans une colonne de laboratoire, ou au champ dans un sous-sol stratifié, l'infiltration stationnaire ne peut avoir lieu que si le flux d'alimentation V_0 est inférieur à la plus petite des conductivités à saturation des poreux en présence. Dans le cas contraire, on assistera à terme au « *ponding* » en surface si la couche la moins perméable à saturation est située en haut de la

¹ On se limite au cas où les deux poreux ont la même saturation résiduelle et la même porosité, ce qui simplifie la représentation de la conductivité en fonction de la saturation et la discussion ultérieure des profils de saturation possibles. Les hypothèses retenues sur les propriétés des deux poreux sont les plus simples. D'autres cas peuvent se présenter, notamment des intersections multiples des courbes de conductivité, et donner lieu à une discussion plus difficile des profils de potentiel et de saturation.

stratification. Si elle est située en profondeur, on observera au dessus de cette couche une « *nappe perchée* » d'épaisseur croissante au cours du temps : c'est une région saturée où le potentiel capillaire est positif.

Si les conditions d'existence d'un régime stationnaire sont remplies, 4 cas peuvent se produire au voisinage d'une l'interface entre deux couches selon que le poreux grossier 2 est situé au dessus ou au dessous du poreux 1, et selon que le flux d'alimentation V_0 est inférieur ou supérieur à la conductivité de croisement \hat{K}_c (tirets respectivement oranges et verts sur la figure 7.5-a). Le potentiel associé au régime gravitaire sous le flux V_0 est propre à chacun des poreux, on définit donc $\hat{\psi}_{01}$ et $\hat{\psi}_{02}$. Le plus grand des deux est déterminé par la position de V_0 par rapport à \hat{K}_c .

L'allure des profils de potentiel et de saturation est représentée sur la figure 7.5-b. À l'interface, les profils de potentiel sont continus, tandis que la saturation présente une discontinuité (Chap. 6, § 2.1.3). La partie perturbée du profil, constituée de l'une des branches représentées figure 7.3-b, est toujours située dans la couche supérieure puisque l'asymptote $\hat{\psi} = \hat{\psi}_0$ est dirigée vers le haut. Dans la couche inférieure, le régime gravitaire s'établit immédiatement sous l'interface.

1.2.4 Régime transitoire

Comme on l'a indiqué, le régime d'infiltration gravitaire peut être obtenu à la partie supérieure d'un massif semi infini soit en alimentant à partir de l'instant $t = 0$ la surface à flux constant V_0 (condition de Neumann), soit en y appliquant le potentiel capillaire correspondant $\hat{\psi}_0$, auquel correspond la saturation θ_0 (condition de Dirichlet). Le massif est supposé initialement dans un état de saturation uniforme θ_{ini} . Il faut noter qu'en présence de la gravité, cet état initial n'est pas un état d'équilibre. Il correspond à un écoulement gravitaire établi sur une grande profondeur. L'alimentation au flux V_0 à partir de l'instant 0 représente une augmentation instantanée (échelon) du flux en surface.

Pour chacune de ces deux sollicitations en surface, la figure 7.6 représente schématiquement l'allure des profils de saturation successifs, ainsi que la cinétique d'infiltration $e(t)$. Celle-ci est évidemment linéaire pour l'alimentation à flux constant.

Pour l'infiltration sous potentiel constant, J.R. Philip¹ a établi une solution analytique partielle. Les profils de saturation sont décrits sous la forme d'une série entière en \sqrt{t} qui ne converge qu'aux temps suffisamment courts :

$$z(\theta, t) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i(\theta) t^{i/2} \quad [7.9]$$

¹ Philip J.R., The theory of infiltration, *Soil Science*, 84, 1957.

La loi d'infiltration qui en découle s'obtient par intégration terme à terme, en tenant compte de la condition initiale qui correspond à un écoulement gravitaire sous la saturation θ_{ini} :

$$e(t) = \hat{K}(\theta_{ini})t + \sum_{i=1}^{\infty} S_i t^{i/2} \quad S_i = \int_{\theta_0}^{\theta_{ini}} c_i(\theta) d\theta \quad [7.10]$$

Le coefficient S_1 n'est autre que la sorptivité S qui gouverne la cinétique d'imbibition en l'absence de gravité (relation [7.4], § 1.1.1) pour les mêmes saturations initiale et à la limite. Autrement dit, aux temps courts, la série peut se réduire à son premier terme, donnant une loi d'infiltration en \sqrt{t} identique à la loi d'imbibition hors gravité. On peut dire aussi qu'aux temps courts, la diffusion capillaire, caractérisée par la fonction de diffusivité hydrique $D_\theta(\theta)$, est dominante par rapport à la gravité.

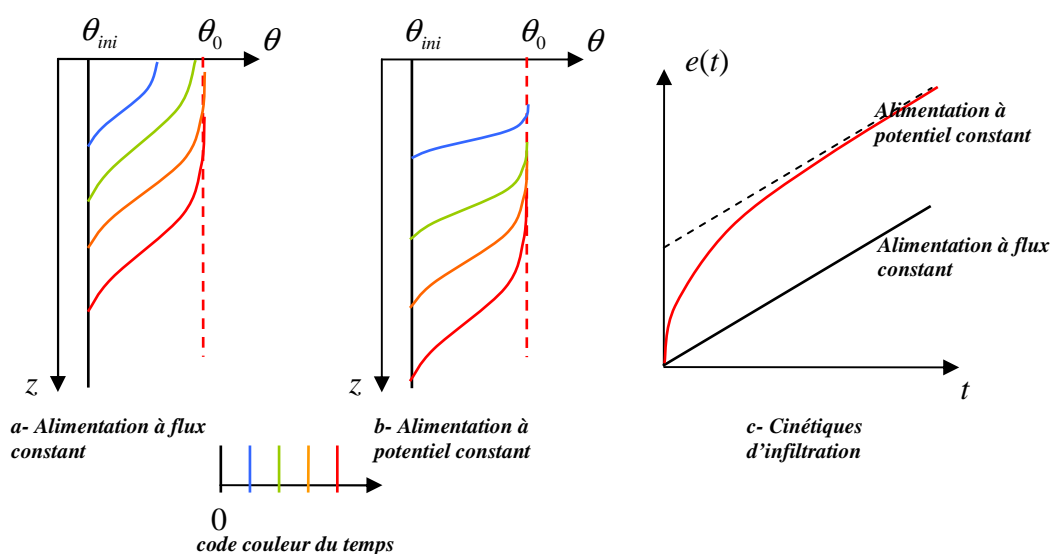


Fig. 7.6 Infiltration transitoire sous flux constant et sous potentiel constant

Aux temps longs, la série de Philip ne converge pas, mais on peut prévoir que le flux d'infiltration se stabilisera à la valeur du flux du régime stationnaire établi au voisinage de la surface, $V_0 = \hat{K}(\theta_0)$ (fig. 7.6-c). Aux temps longs, la gravité est dominante par rapport à la diffusion capillaire pour la loi d'infiltration.

Aux temps moyens, en retenant les deux premiers termes de la série, on peut décrire approximativement la cinétique par la forme :

$$e(t) \cong S\sqrt{t} + At \quad [7.11]$$

où S est la sorptivité. En revanche, A n'est pas le flux gravitaire asymptotique V_0 observé aux temps longs, et son lien aux propriétés du poreux n'est pas simple.

1.2.5 Le schéma de Green et Ampt avec gravité

En présence de gravité, le schéma de Green et Ampt (§ 1.1.2) peut être repris en modifiant l'équation [7.5], avec les notations $\hat{\psi}$ et \hat{K} à la place de Ψ et K , la variable d'espace étant maintenant z et la position du front $Z(t)$:

$$(\varepsilon - \theta_{ini}) \frac{dZ}{dt} = -\hat{K}_s \left[\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial z} - 1 \right] = \hat{K}_s \left[\frac{(\hat{\psi}_a - \hat{\psi}_s) + Z}{Z} \right]$$

Cette équation s'intègre par séparation des variables et donne la loi de progression du front $Z(t)$ et la loi d'infiltration $e(t)$ sous forme implicite :

$$Z(t) - (\hat{\psi}_a - \hat{\psi}_s) \ln \left[1 + \frac{Z(t)}{(\hat{\psi}_a - \hat{\psi}_s)} \right] = \frac{\hat{K}_s}{(\varepsilon - \theta_{ini})} t$$

$$e(t) - (\hat{\psi}_a - \hat{\psi}_s)(\varepsilon - \theta_{ini}) \ln \left[1 + \frac{e(t)}{(\varepsilon - \theta_{ini})(\hat{\psi}_a - \hat{\psi}_s)} \right] = \hat{K}_s t \quad [7.12]$$

Aux temps courts, on peut développer le logarithme au deuxième ordre, puisque le terme de premier ordre s'élimine au premier membre. On retrouve ainsi la loi d'imbibition en \sqrt{t} , avec la sorptivité donnée par [7.6], ce qui confirme qu'aux temps courts, l'effet gravitaire est négligeable par rapport à la diffusion capillaire.

1.2.6 Infiltration axisymétrique

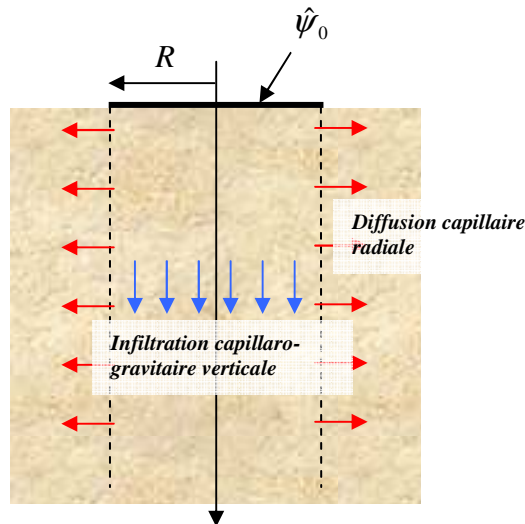


Fig. 7.7 Schéma de l'infiltration axisymétrique

La géométrie axisymétrique se rencontre en particulier dans les procédés employés au champ pour déterminer les principales propriétés hydrodynamiques des sols, à défaut de pouvoir réaliser un écoulement monodimensionnel. Le potentiel $\hat{\psi}_0$, auquel correspond la saturation θ_0 , est appliqué à partir de l'instant $t = 0$ à la surface du massif semi infini, initialement dans

l'état de saturation uniforme θ_{ini} , sur un disque de rayon R (fig. 7.7). La variable la plus accessible à la mesure est la lame de liquide $e(t)$ infiltrée à travers le disque de rayon R , ou sa dérivée qu'on notera $V_{surf}(t)$, qui est la vitesse de Darcy moyenne sur la surface du disque. Comme pour l'infiltration monodimensionnelle, on pourra s'intéresser au régime transitoire et à la cinétique d'infiltration, ou au régime quasi stationnaire qui s'établit aux temps longs dans un voisinage de la source, caractérisé par le flux V_{surf}^∞ .

Outre les effets respectifs des deux moteurs d'écoulement, la diffusion capillaire et la gravité qui interviennent dans l'infiltration monodimensionnelle transitoire, on a dans la géométrie axisymétrique une combinaison des composantes verticale et radiale de l'infiltration. Ces deux effets sont bien entendu interactifs (fig. 7.7).

Il n'existe pas de solution comparable à la série de Philip pour l'infiltration axisymétrique. Les solutions analytiques résultent toutes d'hypothèses restrictives concernant la caractéristique capillaire et la loi de conductivité $\hat{K}(\theta)$ et nécessitent des calculs lourds. Retenons la solution approximative de Haverkamp *et al*¹, valable aux temps moyens :

$$e(t) = S\sqrt{t} + \left[\frac{AS^2}{R(\theta_0 - \theta_{ini})} + \hat{K}(\theta_{ini}) + B[\hat{K}(\theta_0) - \hat{K}(\theta_{ini})] \right] t \quad [7.13]$$

Le premier terme, prépondérant aux temps court, s'interprète facilement comme résultat de la diffusion capillaire immédiatement sous le disque, avec effet gravitaire négligeable.

Dans le crochet, le premier terme qui contient le rayon du disque et la sorptivité représente à l'évidence l'effet de diffusion capillaire latérale, qui donne naissance à un flux constant de même que la gravité. Le coefficient numérique A est indépendant des propriétés du poreux. En toute logique, ce terme disparaît si on fait tendre le rayon R vers l'infini.

Les derniers termes dans le crochet, représentant également un flux constant, s'interprètent plus difficilement car le coefficient numérique B , dont l'expression est complexe, fait appel à la loi de conductivité mais aussi à la loi de diffusivité hydrique $D_\theta(\theta)$. Il n'est donc pas représentatif d'un pur effet gravitaire, et en tout cas, il diffère du flux gravitaire monodimensionnel $V_0 = \hat{K}(\theta_0)$. Comme pour la loi d'infiltration monodimensionnelle [7.11], cela vient du fait que l'approximation [7.13] ne s'applique qu'aux temps moyens.

Pour le régime asymptotique aux temps longs, les mêmes auteurs proposent la loi :

¹ R. Haverkamp, P.J. Ross, K.R.J. Smetten, J.-Y. Parlange, Three-dimensional analysis of infiltration from disc infiltrometer. 2 : physically based infiltration equation. *Water Resources Research*, 30, pp 2931-2935 (1994)

Cité dans la thèse de Jean-Pierre Vandervaere, *Caractérisation hydrodynamique du sol in situ par infiltrométrie à disque ...* (Université Joseph Fourier, Grenoble, 1995), qui a largement inspiré les paragraphes 1.2.4 à 1.2.6.

$$V_{surf}^{\infty} = \hat{K}(\theta_0) + \frac{AS^2}{R(\theta_0 - \theta_{ini})} \quad [7.14]$$

où on retrouve l'effet gravitaire monodimensionnel et le terme provenant de la diffusion capillaire latérale déjà présent dans [7.13].

2 SÉCHAGE ET SORPTION QUASI ISOTHERMES

2.1 SÉCHAGE (ET SORPTION) SOUS ATMOSPHERE ISOBARE

2.1.1 Conditions du séchage

Une première approche du processus de séchage a été présentée au paragraphe 1.1.1. Pour se rapprocher des conditions dans lesquelles se pose le problème en pratique, deux éléments nouveaux doivent être pris en compte.

En premier lieu, le domaine poreux n'est pas illimité. Nous nous intéresserons ici au séchage d'une plaque d'épaisseur constante, en supposant toujours que les effets gravitaires sont négligeables et que le transport est monodimensionnel dans la direction x perpendiculaire à la plaque. Cette géométrie simple n'est certes pas toujours celle qu'on rencontre dans la pratique, mais elle permet de mettre clairement en évidence les rôles joués par les propriétés de transport du poreux et par la condition à la frontière.

En second lieu, les séchoirs industriels sont ventilés pour permettre l'évacuation de la vapeur extraite. La condition à la limite à laquelle est soumise la plaque est déterminée par l'écoulement de l'air le long de la surface exposée, et en particulier par l'épaisseur de la couche pariétale à travers laquelle la vapeur extraite doit diffuser pour être entraînée par l'écoulement. Cette condition joue un rôle qui est loin d'être négligeable dans certaines phases du processus. La condition de Dirichlet retenue au paragraphe 1.1.1 est donc inadéquate et doit être remplacée par une condition de type mixte.

En outre, les effets thermiques résultant de l'évaporation du liquide peuvent ne pas être négligeables. La validité de l'approche isotherme du problème doit donc être évaluée, ce que nous ferons *a posteriori* au paragraphe 2.1.4

Bilan intégral

La figure 7.8-a indique la géométrie de la plaque, dont l'épaisseur est $2a$, et de la ventilation. La symétrie du domaine autorise à n'en étudier que la moitié. L'axe des x perpendiculaire à la plaque a son origine sur une face ventilée (fig. 7.8-d). Les profils de saturation représentés se prolongent symétriquement au delà du plan $x = a$.

Le plan de symétrie $x = a$ n'étant traversé par aucun flux est assimilé à une frontière imperméable (condition de Neumann particulière). Dans le domaine étudié, le flux est dirigé vers la face ventilée. Il est représenté, comme au paragraphe 1.1.1, par une « vitesse » $V(t, x)$ qui est ici négative et décroissante en module le long de l'axe x jusqu'à s'annuler en $x = a$.

Le bilan exprimé par la relation [7.2] peut être repris en modifiant la borne d'intégration de la lame de liquide $e(t, x)$ pour tenir compte de la position $x = a$ de la frontière imperméable :

$$e(t, x) = \int_x^a [\theta(t, \xi) - \theta_{ini}] d\xi$$

$$\frac{J}{\rho_l} = V(t, x) = \frac{\partial e}{\partial t}$$

d'après [7.2]

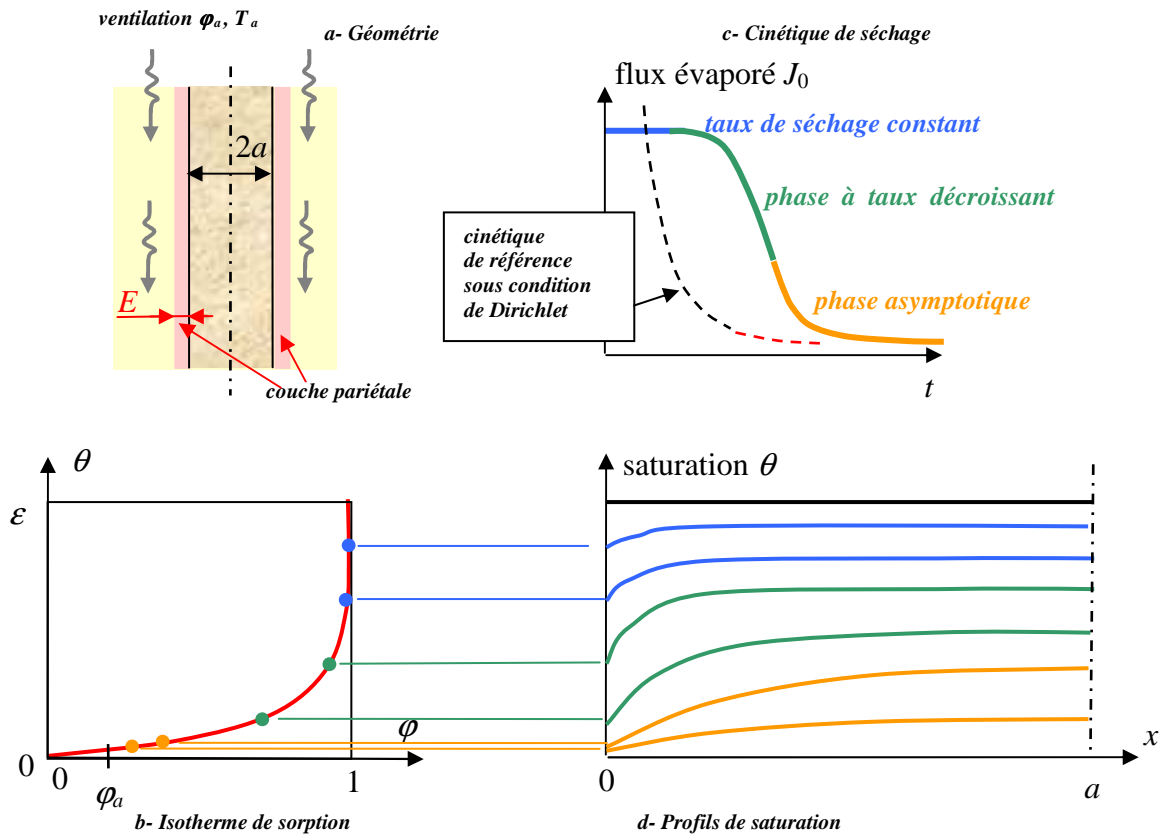


Fig. 7.8 Séchage sous atmosphère ventilée

L'expression [7.3] du flux sera également réutilisée pour l'étude des profils de saturation :

$$V(t, x) = -D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x}$$

rappel [7.3]

Condition à la face ventilée

La condition à la frontière $x=0$ exprime que le flux d'humidité extrait de la plaque diffuse en phase vapeur à travers la couche pariétale avant d'être emporté par l'écoulement d'air. Cela peut s'exprimer en assimilant la couche pariétale à une lame d'air stagnant d'épaisseur E aux bornes de laquelle règnent les humidités relatives φ_a du côté de l'écoulement et φ_0 à la frontière du massif poreux. La loi de diffusion s'écrit :

$$J_0 = -\rho_l V(t, 0) = D_0 \frac{\rho_v^0 - \rho_v^a}{E}$$

$$\text{ou } J_0 = h_\rho (\rho_v^0 - \rho_v^a) \quad \text{avec } h_\rho = \frac{D_0}{E} \quad [7.15]$$

Et en supposant pour l'instant constante la température¹, ainsi que la concentration massique de la vapeur saturante :

$$J_0 = \rho_{vs} \frac{D_0}{E} (\varphi_0 - \varphi_a) = h_\rho \rho_{vs} (\varphi_0 - \varphi_a) \quad [7.16]$$

où J_0 est la densité de flux-masse d'évaporation, considérée en valeur absolue, et D_0 est le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. La mécanique des fluides permet d'évaluer E en fonction des caractéristiques de la ventilation, notamment la vitesse d'écoulement et la largeur du canal (§ A.4.2). E détermine ainsi le coefficient d'échange h_ρ associé à la condition [7.16] de type mixte (chap. 6, § 2.1.3).

Pour mettre en œuvre cette condition à la limite afin de prévoir l'évolution des profils de saturation, il est nécessaire de connaître l'isotherme de sorption du poreux (fig. 7.8-b). On a retenu la forme la plus courante d'isotherme, présentant une partie non hygroscopique où l'humidité relative reste pratiquement égale à l'unité pour les saturations les plus élevées, et une partie hygroscopique.

2.1.2 Les phases de la cinétique de séchage

La cinétique de séchage et l'évolution conjointe des profils de saturation sont présentées figure 7.8-c et -d.

Cinétique de référence

Sur la figure 7.8-c est indiquée en tirets pour comparaison l'évolution du flux J_0 pour la cinétique de séchage sous condition de Dirichlet. Celle-ci coïncide aux temps courts avec l'évolution en \sqrt{t} de la lame d'eau extraite mise en évidence au paragraphe 1.1.1 pour le milieu semi infini, donnant un flux J_0 évoluant en $1/\sqrt{t}$. Lorsque le profil de saturation (fig. 7.1-b) atteint le plan de symétrie du domaine, la cinétique cesse d'obéir à cette loi temporelle (partie en tirets rouges fig. 7.8-c). Le séchage sous condition de Dirichlet se termine par une phase asymptotique.

Phase à flux constant

Au début du séchage sous condition mixte, la saturation est élevée dans l'ensemble du domaine. Il en est de même pour la diffusivité hydrique, déterminée par une forte conductivité hydraulique (Chap. 6, § 2.2.5, Fig. 6.5). La relation [7.3] montre que le transport peut avoir lieu sous des gradients de saturation modérés dans tout le domaine, y compris au voisinage de la face $x = 0$ où le flux est le plus important.

¹ L'analyse sera affinée au paragraphe 2.1.4 en tenant compte des effets thermiques. La condition à la limite simplifiée adoptée dans ce paragraphe est toutefois suffisante pour mettre en évidence les principaux caractères de la cinétique de séchage.

À la frontière $x=0$, la saturation se maintient dans la région non hygroscopique de l'isotherme, et l'humidité relative φ_0 ne s'écarte pas de l'unité durant toute la première phase. La relation d'échange [7.16] montre alors que le flux extrait du massif reste constant. La première phase de la cinétique de séchage est donc caractérisée par un flux constant, dont la valeur est exclusivement contrôlée par le coefficient d'échange interfacial puisque la chute d'humidité relative à travers la couche pariétale ne dépend pas de l'évolution du profil de saturation.

Durant cette phase, les propriétés de transport du poreux n'ont aucune influence sur la cinétique de séchage. Elles déterminent seulement l'évolution des profils de saturation, notamment celle de la saturation à l'origine, et par conséquent la date à partir de laquelle la frontière entre dans l'état de saturation hygroscopique. Cette date marque la fin de la première phase.

Phase à flux décroissant

La seconde phase commence lorsque l'humidité relative à l'origine s'écarte de l'unité, faisant décroître le flux extrait conformément à la loi d'échange. L'évolution de la saturation et de l'humidité relative à l'origine est déterminée par les propriétés de transport du poreux, essentiellement par sa diffusivité hydrique. La cinétique de la seconde phase, contrairement à celle de la première, résulte donc à la fois des propriétés du poreux et du coefficient d'échange interfacial.

La phase ultime du séchage, dite *asymptotique*, est celle où l'ensemble du domaine atteint une saturation proche de la saturation d'équilibre avec l'atmosphère ambiante $\theta_a = \theta(\varphi_a)$. La diffusivité hydrique peut alors être considérée comme une constante $D_\theta^a = D_\theta(\theta_a)$, et le transport est alors régi par une équation de diffusion linéaire. De plus, la condition d'échange à la frontière s'approche de la condition de Dirichlet $\theta = \theta_a$.

Dans ces conditions, les profils de saturation sont décrits par une série de Fourier (§ A.1.5). La condition du type Dirichlet $\theta = \theta_a$ étant appliquée sur les deux faces de la plaque, on choisira une série en sinus dans le domaine $0 < x < 2a$:

$$\theta - \theta_a = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \sin(n\pi\tilde{x}) \quad \tilde{x} = \frac{x}{2a} \quad \tilde{t} = \frac{D_\theta^a}{4a^2}(t - t_0)$$

le temps étant compté à partir d'une date t_0 arbitrairement considérée comme le début de la phase asymptotique. Les coefficients A_n de la série se calculent au moyen du profil à l'instant t_0 , que nous ignorons à moins de disposer d'une solution pour les phases antérieures, auquel cas on peut se passer de la série (qui peut le plus peut le moins) !

Nous apprenons quand même sans plus de calculs qu'aux temps suffisamment longs pour qu'on puisse confondre la série avec son premier terme, le profil de saturation a une forme sinusoïdale, et que la lame d'eau restante ainsi que le flux extrait évoluent selon une loi exponentielle de coefficient connu :

$$\theta(t, x) - \theta_a = A \exp(-\pi^2 \tilde{t}) \sin(\pi\tilde{x})$$

$$e(t) = a\theta_a + \frac{2A}{\pi} a \exp(-\pi^2 \tilde{t}) \quad J_0(t) = \frac{\pi A}{2} \rho_l \frac{D_\theta^a}{a} \exp(-\pi^2 \tilde{t})$$

La cinétique de séchage et les profils représentés fig. 7.8 ne sont que des indications générales, qui peuvent présenter de nombreuses variantes selon les propriétés de transfert du poreux, son état initial, le coefficient d'échange et l'humidité relative de la ventilation. Pour les poreux non hygroscopiques par exemple, le séchage se déroulera en grande partie à flux constant, mis à part peut-être la phase ultime d'élimination d'une faible quantité d'eau adsorbée. Pour les poreux fortement hygroscopiques au contraire, la première phase sera inexistante.

2.1.3 Le séchage du « poreux échelon »

On peut observer dans certaines phases du séchage de poreux non hygroscopiques, la propagation d'un profil de saturation à front raide analogue à celui de la figure 7.2-b. Le front sépare une région à saturation sensiblement constante et une région totalement sèche. Ce type de comportement peut faire l'objet d'une schématisation très simple qui s'apparente à celle de Green et Ampt pour l'imbibition. Le poreux fictif considéré, appelé « poreux échelon », ne présente que deux états de saturation possibles : la saturation totale $\theta = \varepsilon$ ou l'état sec. Ce type de caractéristique capillaire en forme d'échelon n'est que la schématisation de celle d'un milieu de distribution porométrique très étroite, caractérisée par un diamètre de pore unique. L'humidité relative φ_s régnant au passage de l'état saturé de liquide à l'état sec est déterminée par ce diamètre de pore via la loi de Kelvin-Laplace. Elle peut être significativement différente de l'unité ou non.

Les propriétés de transport de ce milieu découlent de sa structure. La conductivité hydraulique est K_s pour l'état saturé, et nulle pour l'état sec. Dans l'état sec, le coefficient de diffusion effectif de la vapeur (chap. 6, § 1.2.2) est dans le cas le plus général $D_{ef} = \varepsilon\tau\beta_D D_0$.

Supposons que l'humidité ambiante est imposée sur la face exposée de la plaque (condition de Dirichlet). En notant $X(t)$ la position du front de séchage, le bilan¹ s'écrit :

$$J_0 = \rho_{vs} \varepsilon\tau\beta_D D_0 \frac{\varphi_s - \varphi_a}{X} = \rho_l \varepsilon \frac{dX}{dt}$$

On obtient par intégration la cinétique de progression du front et l'évolution temporelle du flux :

¹ La conservation spatiale du flux-masse entre le front et l'interface résulte du fait que dans l'équation de conservation, l'accumulation de la vapeur est négligée, c'est à dire que le transport est considéré comme *quasi stationnaire*. L'accumulation de vapeur est toujours négligeable *devant celle du liquide* (chap. 6, § 2.2.3), mais présentement, le liquide est supposé absent entre le front et l'interface, c'est le principe même du schéma à front raide. L'accumulation n'en est pas moins négligeable, mais pour une raison différente : le flux de vapeur provient essentiellement de l'évaporation du liquide au front mobile. L'accumulation de vapeur dans la région sèche est totalement négligeable devant la masse de liquide vaporisée du fait du déplacement du front.

$$X(t) = \left[2 \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \tau \beta_D D_0 (\varphi_s - \varphi_a) \right]^{1/2} t^{1/2}$$

$$J_0(t) = \varepsilon \rho_l \left[\frac{1}{2} \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \tau \beta_D D_0 (\varphi_s - \varphi_a) \right]^{1/2} t^{-1/2} \quad [7.17]$$

On peut définir une sorptivité pour ce processus :

$$|e(t)| = \varepsilon X(t) = S \sqrt{t} \quad \text{avec} \quad S = \varepsilon \left[2 \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \tau \beta_D D_0 (\varphi_s - \varphi_a) \right]^{1/2}$$

Le séchage s'arrête brutalement quand le front atteint le plan de symétrie de la plaque. Mais rien n'interdit d'appliquer ce schéma à un domaine semi infini. On retrouve alors les résultats du paragraphe 1.1.1. La cinétique de séchage qui découle d'un tel schéma est exclusivement contrôlée par la diffusion de la vapeur dans la partie sèche de la plaque.

Deux exercices en annexe (§ A.5) sont consacrés à l'extension de ce schéma au cas du séchage avec condition d'échange à la frontière, et au cas de poreux présentant une distribution porométrique et des propriétés de transport un peu plus élaborées.

2.1.4 Effets thermiques

Examinons maintenant les effets thermiques de la vaporisation du liquide. Au cours de la première phase du séchage, elle se produit principalement à la frontière ventilée du massif, tandis qu'ultérieurement, elle se distribue plus ou moins dans l'épaisseur du domaine. La chaleur latente absorbée localement et sa diffusion par conduction tend à engendrer des gradients de température plus ou moins importants. Ce phénomène est explicité plus en détail en annexe (§ A.3) où on examine en particulier dans quelles conditions l'approximation d'isothermie est justifiée.

Régime thermique quasi isotherme

On supposera dans le cadre de ce chapitre que la conductivité thermique du matériau poreux est suffisamment grande pour que ces perturbations se propagent quasi instantanément dans le massif, de telle façon que, comme on le montre en annexe (§ A.3), celui-ci soit à tout instant à température quasi uniforme¹.

Le refroidissement dû au séchage n'en est pas moins réel, mais on admet qu'il affecte de façon quasi uniforme tout le massif poreux. L'effet thermique se réduit ainsi à un décalage de

¹ Il est clair que ce régime quasi stationnaire ne peut s'établir instantanément. Dans les tous premiers instants suivant la mise en marche de la ventilation, le régime thermique est transitoire, avec une température à l'interface différente de la valeur qu'elle prendra en régime stabilisé.

température entre le massif et l'ambiance évoluant au cours du temps, et se manifeste essentiellement dans l'expression de la condition à la frontière.

C'est aussi ce qui nous permet de traiter le transport dans le massif au moyen des équations du transport isotherme, sans empiéter sur le chapitre suivant. Toutefois, il faut tenir compte du fait que le niveau de température du massif varie *dans le temps* au cours du séchage, ainsi donc que les propriétés de transport isotherme. L'effet est mineur sur des paramètres comme la viscosité du liquide, mais il n'est pas négligeable sur la concentration massique de la vapeur saturante, laquelle intervient dans la loi de diffusion de la vapeur sous sa forme [6.10] (chap. 6, § 1.3.1).

Échange interfacial

Sous ces hypothèses, l'effet du refroidissement porte essentiellement sur la condition mixte à l'interface. La relation [7.15] reste valable, mais avec une température à l'interface T_0 différente de la température ambiante T_a , régnant à la frontière et dans tout le massif, et variable dans le temps. L'expression adéquate pour l'échange d'humidité à travers la couche pariétale est donc :

$$J_0 = \frac{D_0}{E} [\rho_{vs}(T_0)\varphi_0 - \rho_{vs}^a\varphi_a] \quad \text{ou} \quad J_0 = h_\rho [\rho_{vs}(T_0)\varphi_0 - \rho_{vs}^a\varphi_a] \quad \text{d'après [7.15]}$$

Pour exprimer la température T_0 , on considère qu'une loi d'échange à travers la couche pariétale s'applique également à l'échange de chaleur :

$$q_0 = \frac{\lambda_g}{E} (T_a - T_0) \quad \text{ou} \quad q_0 = h_T (T_a - T_0) \quad \text{avec} \quad h_T = \frac{\lambda_g}{E}$$

où q_0 est la densité de flux échangée entre le massif et l'ambiance, et λ_g est la conductivité de l'air. La mécanique des fluides nous dit que l'épaisseur équivalente E est sensiblement la même que pour l'échange d'humidité. Autrement dit, les deux coefficients d'échange sont liés par :

$$h_T = h_\rho \frac{\lambda_a}{D_0}$$

tout au moins en ce qui concerne les échanges avec une atmosphère ventilée.

Reste à exprimer le flux thermique à la frontière q_0 . On admettra qu'il s'identifie au flux nécessaire à la vaporisation du liquide qui alimente le flux d'humidité échangé J_0 , qu'elle soit localisée à la frontière, au front d'évaporation, ou répartie dans le massif. Ceci revient à négliger l'accumulation d'énergie thermique liée aux variations temporelles de la température du massif par rapport à la source provenant du changement de phase (§ A.3). Dans ces conditions, l'échange thermique s'exprime par :

$$q_0 = L_v J_0 = \frac{\lambda_g}{E} (T_a - T_0) \quad [7.18]$$

La relation [7.18] montre que le refroidissement du massif est directement lié au flux de séchage instantané.

Par ailleurs, en éliminant l'épaisseur équivalente entre les relations [7.15] et [7.18], on met en évidence le lien entre le refroidissement du massif et l'humidité relative à la frontière φ_0 , indépendamment de l'épaisseur E :

$$L_v D_0 [\rho_{vs}(T_0)\varphi_0 - \rho_{vs}^a \varphi_a] = \lambda_g (T_a - T_0) \quad [7.19]$$

Si de plus on admet que la variation de la masse volumique de la vapeur saturante pour le refroidissement considéré est linéaire, avec un coefficient de variation¹ $\bar{\alpha}_{vs}$:

$$\rho_{vs}(T_0) = \rho_{vs}^a [1 + \bar{\alpha}_{vs}(T_0 - T_a)]$$

on obtient la relation suivante entre le refroidissement de l'interface et la chute d'humidité relative à travers la couche pariétale :

$$\varphi_0 - \varphi_a = - \left[\frac{\lambda_g}{\rho_{vs}^a L_v D_0} + \bar{\alpha}_{vs} \varphi_0 \right] (T_0 - T_a) \quad \text{d'après [7.19]}$$

On en déduit la nouvelle expression de la condition d'échange d'humidité :

$$J_0 = \frac{\rho_{vs}^a D_0}{E} \left[1 + \frac{\bar{\alpha}_{vs} \rho_{vs}^a L_v D_0}{\lambda_g} \varphi_0 \right]^{-1} (\varphi_0 - \varphi_a) \quad [7.20]$$

Par comparaison avec l'expression [7.16] où le refroidissement est ignoré, le diviseur entre crochets exprime une majoration de l'épaisseur équivalente (ou une réduction du coefficient d'échange). Cet effet varie avec l'humidité relative régnant à la frontière φ_0 , laquelle diminue au cours du séchage.

Conséquences sur la cinétique de séchage

La cinétique de séchage telle que nous l'avons décrite qualitativement au paragraphe 2.1.2 n'est donc pas fondamentalement remise en cause par cette nouvelle expression de la condition à la limite. Il suffit de considérer qu'au cours du séchage le coefficient d'échange diminue (ou que l'épaisseur équivalente augmente), à mesure que l'humidité relative à

¹ Le coefficient $\bar{\alpha}_{vs}$ ainsi défini est associé à l'approximation linéaire sur un intervalle donné de température, tandis que le coefficient de variation α_{vs} est la dérivée logarithmique de $\rho_{vs}(T)$.

l'interface φ_0 diminue¹. L'effet thermique préserve la première phase du séchage à taux constant au cours de laquelle φ_0 reste égale à 1, et ultérieurement, ne fait qu'accentuer le ralentissement du séchage.

Le séchage sous condition de Dirichlet (§ 1.1.1 et 2.1.3) n'est pas affecté par les effets thermiques que nous venons de décrire. Cette condition à la frontière peut être considérée comme le cas limite de la condition mixte lorsque l'épaisseur équivalente E tend vers 0, ou les deux coefficients d'échange vers l'infini. Selon [7.18], cela annule la chute de température à l'interface, et selon [7.19] la chute d'humidité relative. Le massif ne se refroidit pas dans ces conditions, car la chaleur de vaporisation est fournie au massif par la ventilation sans que cela nécessite une chute de température.

2.1.5 Influence des conditions opératoires sur la cinétique de séchage

Les diverses expressions du flux de séchage instantané proposées précédemment ([7.16], [7.17] ou [7.20]) font intervenir principalement d'une part la concentration massique de la vapeur saturante ρ_{vs} dans l'ambiance et à l'interface, d'autre part le coefficient de diffusion de la vapeur D_0 dans l'air ou le coefficient de diffusion effectif dans le poreux $D_{ef} = \varepsilon\tau\beta_D D_0$. Ces paramètres dépendent de la température et de la pression². En choisissant la température et la pression opératoires, on peut ainsi agir appréciablement sur la cinétique de séchage. D'autre part, la température du massif poreux, qui varie spontanément au cours du séchage, a également une influence sur le flux de séchage instantané du fait des variations des coefficients de transport avec la température du massif.

Influence de la température

La concentration de la vapeur saturante ρ_{vs} n'est fonction que de la température. Elle est fortement croissante. Pour la vapeur d'eau au voisinage de la température atmosphérique courante, ρ_{vs} s'accroît d'environ 6% par degré (§ A.4.1).

L'influence de la température sur les autres facteurs de la vitesse de séchage est beaucoup moins spectaculaire, mais elle agit dans le même sens. La viscosité des liquides diminue quand la température augmente, ce qui, selon la loi de Darcy, tend à favoriser le transport. Le coefficient de diffusion de la vapeur D_0 augmente avec la température, ce qui favorise à la fois l'échange à la frontière et le transport en phase gazeuse au sein du poreux lui-même.

¹ En toute rigueur, dans la relation [7.19], plusieurs coefficients dépendent plus ou moins de la température et varient donc au cours du séchage en même temps que le refroidissement du massif. Cet effet est de second ordre par rapport à celui de la diminution de φ_0 .

² L'annexe A.4.1 est consacrée aux propriétés utiles pour la modélisation du séchage concernant l'eau et l'air, et à l'influence sur leur valeur de la température et de la pression.

On accroît donc la vitesse de séchage en procédant à température élevée, particulièrement dans les phases du processus où l'échange à la frontière et le transport en phase gazeuse jouent un rôle important¹.

Ainsi par exemple, pour le séchage du « poreux échelon » sous condition de Dirichlet (§ 2.1.3), le flux de séchage est contrôlé dans toute la durée du processus par la diffusion de la vapeur pure dans la région sèche du massif. Le flux de séchage instantané donné par [7.17] dépend de la température opératoire comme $\sqrt{\rho_{vs} D_0}$.

Pour les poreux présentant des propriétés de transport moins caricaturales, la diffusion de la vapeur dans l'ambiance ventilée contrôle le flux durant la première phase. Ultérieurement, le massif passe généralement à terme à l'état de saturation résiduelle dans un voisinage de la frontière qui s'étend au cours du temps, comme pour le schéma à front raide.

En seconde analyse, on doit remarquer que dans le cadre de l'approximation du transfert quasi isotherme, le massif poreux se refroidit au début du séchage par rapport à l'ambiance, et ultérieurement se réchauffe lentement à mesure que le flux évaporé décroît. Cela a tendance à ralentir le séchage particulièrement au début. Cet effet s'atténue et disparaît en fin de processus.

Influence de la pression

Le choix de la pression ambiante est le second facteur majeur du transport diffusif en phase gazeuse, et par suite de la cinétique de séchage, lorsque ce mode de transport est déterminant. La théorie cinétique des gaz indique en effet que le coefficient de diffusion de la vapeur est inversement proportionnel à la pression gazeuse (chap. 6, § A.2.2, relation [6A.10]). En réduisant la pression ambiante, on favorise donc le transport en phase gazeuse au sein du poreux et l'échange avec l'ambiance.

Dans le cadre de ce paragraphe, on se limite toutefois aux pressions gazeuses supérieures à celle de la vapeur saturante à la température ambiante. Hors de cette limite, le transport de la vapeur n'est plus diffusif. C'est l'objet du paragraphe 2.2.

2.1.6 La sorption

Les commentaires précédents sur le séchage peuvent en grande partie s'étendre à l'humidification d'un massif par sorption. Il y a deux principales différences entre les deux processus.

- La sorption implique la condensation de la vapeur à l'interface avec l'ambiance, ce qui entraîne un échauffement du massif, au demeurant beaucoup moins facilement observable en pratique que le refroidissement qui accompagne le séchage. Néanmoins, la relation d'échange

¹ Dans ce paragraphe, on se limite aux températures comprises entre la température de solidification et la température d'ébullition du fluide sous la pression ambiante considérée. Le séchage sous vide, sous vapeur surchauffée, et la lyophilisation seront étudiées au paragraphe 2.2.

[7.20] qui prend en compte l'effet thermique dans l'hypothèse du régime quasi stationnaire n'est pas remise en cause.

▪ Le flux de sorption J_0 est toujours déterminé par l'écart d'humidité relative entre l'ambiance et l'interface. Contrairement au cas du séchage, l'humidité relative ambiante φ_a est égale à l'unité ou en est très proche, tandis qu'à la frontière du massif l'humidité relative φ_0 est initialement très faible. L'humidité relative à la frontière augmente progressivement en même temps que la saturation en liquide, contrairement au cas du séchage où elle se maintenait égale à l'unité tant que l'état de saturation n'était pas entré dans la région hygroscopique de l'isotherme (fig. 7.8-b). Dans la phase initiale de la sorption, le flux n'a donc plus de raison d'être constant. Il est d'emblée décroissant, et contrôlé à la fois par la condition d'échange [7.20] et par la pénétration du liquide dans le massif, laquelle dépend des propriétés de transport du poreux.

2.2 LE SÉCHAGE SOUS VAPEUR PURE

Le séchage (ou la sorption) sous vapeur pure a lieu lorsque le gaz inerte, l'air dans les conditions habituelles, a été éliminé. Le transport de la vapeur au sein du poreux ne se produit plus alors par diffusion mais par filtration darcienne gazeuse. La condition d'échange avec l'atmosphère gazeuse ambiante constituée de vapeur pure s'en trouve également modifiée.

On peut distinguer deux cas, selon le niveau de la température opératoire par rapport à la température d'ébullition à la pression ambiante usuelle (soit 100°C pour l'eau). À température inférieure à la température d'ébullition naturelle, il s'agit de *séchage sous vide*. L'air doit être éliminé au moyen d'une pompe à vide, et la pression de la vapeur portée à une valeur inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide à la température opératoire. Lorsque au contraire le procédé se déroule à température supérieure à la température d'ébullition et sous pression atmosphérique naturelle, ou en tout cas inférieure à la pression de vapeur saturante, on parlera de *séchage sous vapeur surchauffée*. La différence entre les deux procédés n'est pas de nature théorique, elle se réfère seulement aux conditions atmosphériques naturelles. Les processus de transport, les équations constitutives et les conditions aux limites sont de même nature dans ces deux procédés.

En revanche, un changement qualitatif se produit lorsque la température du massif poreux devient inférieure à celle du point triple du liquide interstitiel (0°C pour l'eau). Celui-ci se solidifie et ne participe plus au transport dès qu'il est totalement gelé. Le transport n'est assuré alors que par la filtration darcienne de la vapeur en équilibre thermodynamique avec la glace. Cela peut se produire parfois spontanément dans les conditions naturelles si le refroidissement du massif poreux qui accompagne toujours le séchage est suffisamment important. Dans le procédé industriel de séchage par *lyophilisation*, le gel du liquide interstitiel est provoqué en opérant sous vide et sous température ambiante inférieure à celle du point triple.

2.2.1 La condition à la frontière et les phases du séchage

Au sein de l'ambiance ventilée constituée de vapeur pure non saturante, ce n'est plus la diffusion qui assure l'évacuation de la vapeur extraite du massif. Si le flux de ventilation est suffisant, l'écoulement dans le canal ventilé est peu perturbé par le flux extrait du massif qui est beaucoup plus faible. On peut admettre que la pression ambiante P_v^a régnant dans

l'écoulement se transmet telle quelle à l'interface. Pour la pression, on a maintenant une condition de Dirichlet :

$$P_v^0 = P_v^a \quad \varphi_0 P_{vs}^0 = \varphi_a P_{vs}^a \quad [7.21]$$

En revanche, la diffusion de la chaleur à travers la couche pariétale de l'écoulement persiste et donne lieu en ce qui concerne la température à la même condition mixte à la frontière qu'auparavant, représentée par la relation [7.18] :

$$q_0 = L_v J_0 = \frac{\lambda_v}{E} (T_a - T_0) \quad \text{d'après [7.18]}$$

où l'on a simplement remplacé la conductivité de l'air par celle de la vapeur pure.

Admettons l'approximation selon laquelle la pression de la vapeur saturante, comme sa masse volumique, varie linéairement avec la température, le coefficient de variation étant cette fois noté $\bar{\beta}_{vs}$. En combinant [7.18] et [7.21], on peut établir une relation entre la chute de température et la chute d'humidité relative, puis l'expression du flux de séchage :

$$\begin{aligned} \varphi_0 - \varphi_a &= -\bar{\beta}_{vs} \varphi_0 (T_0 - T_a) \\ J_0 &= \frac{\lambda_v}{EL_v} (T_a - T_0) = \frac{\lambda_v}{EL_v \bar{\beta}_{vs} \varphi_0} (\varphi_0 - \varphi_a) \end{aligned} \quad [7.22]$$

Cette loi d'échange [7.22] se substitue, pour le séchage sous vapeur pure, à la relation [7.20]. La principale différence est que le coefficient d'échange est maintenant déterminé par la conductivité thermique de la vapeur, tandis que dans le cas du séchage sous atmosphère ambiante, le rôle principal est joué par le coefficient de diffusion de la vapeur. Pour faciliter la comparaison, on peut mettre la relation [7.20] sous la forme :

$$J_0 = \frac{\lambda_g}{EL_v \bar{\alpha}_{vs} \varphi_0} \left[1 + \frac{\lambda_g}{\bar{\alpha}_{vs} \rho_{vs}^a L_v D_0 \varphi_0} \right]^{-1} (\varphi_0 - \varphi_a) \quad \text{d'après [7.20]}$$

Les coefficients d'échange pour le séchage sous vapeur pure (relation [7.22]) et sous atmosphère ambiante (relation [7.20]) ont des formes comparables, au diviseur entre crochets près.

Le séchage sous vapeur pure débute également, pour les poreux présentant un domaine de saturation non hygroscopique, par une première phase à flux constant contrôlé exclusivement par l'échange à la frontière.

Dans la seconde phase, le coefficient de transport gouverne la cinétique conjointement avec le coefficient d'échange interfacial. L'expression [6.30] du coefficient de transport global que nous avons appelé « conductivité hydrique » au chapitre 6 se substitue à [6.23] pour le séchage sous vapeur pure. Ces deux expressions ne diffèrent que par le terme qui représente le transport de vapeur, par diffusion dans l'une, par filtration dans l'autre. Il n'y a donc pas de différence fondamentale avec le séchage sous atmosphère isobare tant qu'à l'interface la saturation est suffisante pour que la filtration du liquide soit le mode de transport dominant.

Dans la phase finale où une région voisine de l'interface, d'extension croissante, entre dans le domaine de saturation résiduelle, il faut examiner les conséquences du nouveau mode de transport de la vapeur. Le schéma simplifié du « poreux échelon » facilite cette étude.

2.2.2 Séchage sous vapeur pure du « poreux échelon »

Le « poreux échelon » a été défini au paragraphe 2.1.3, ainsi que le mécanisme de progression du front de séchage. Mais le transport de la vapeur dans la région sèche a maintenant lieu selon la loi de Darcy qui porte sur la vitesse de Darcy de la vapeur, tandis que le flux-masse, qui se conserve à tout instant entre le front et l'interface¹, comporte la masse volumique de la vapeur, laquelle varie en même temps que sa pression :

$$J(x) = -J_0 = \rho_v(x)V(x) \qquad V(x) = -\frac{k}{\mu_v} \beta_k \frac{\partial P_v}{\partial x}$$

La pression et la masse volumique peuvent être remplacées par leurs expressions en fonction des caractéristiques de la vapeur saturante :

$$J_0 = \rho_{vs} P_{vs} \frac{k}{\mu_v} \beta_k \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x} \qquad [7.23]$$

Dans cette équation, la viscosité de la vapeur est indépendante de la pression locale (Chap. 6, § A.2.2). En revanche, pour les poreux sujets à l'effet Klinkenberg, le coefficient majorateur β_k dépend de la pression (ou de l'humidité relative) locale. Pour intégrer l'équation du transport, il faut donc tenir compte de l'expression de β_k :

$$\beta_k = \left[1 + \frac{16}{3} \frac{l_m}{d_c} \right] \qquad \text{avec} \qquad l_m \propto \frac{T}{P_g} \qquad \text{rappel [6A.12]}$$

laquelle se justifie par le fait que le « poreux échelon » se caractérise par un diamètre de pore d_c unique. Compte tenu de l'isothermie, le libre parcours moyen ne dépend que de la pression locale et peut être exprimé par référence à la vapeur saturante :

$$l_m = l_m^{vs} \frac{P_{vs}}{P_v} = \frac{l_m^{vs}}{\varphi}$$

L'équation différentielle [7.23] s'intègre à un instant donné entre l'interface $x=0$ où règne l'humidité relative ambiante φ_a et le front $x=X(t)$ où règne l'humidité relative de désaturation φ_s , déterminée selon la loi de Kelvin par le diamètre de pore d_c .

¹ Voir la note au paragraphe 2.1.3.

Moyennant la nouvelle expression du flux J_0 qui en découle, la suite du calcul est la même qu'au paragraphe 2.1.3, donnant la loi de progression du front suivante, toujours en \sqrt{t} :

$$X(t) = \left[\frac{2}{\varepsilon} \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{P_{vs}}{\mu_v} k \left(\frac{\varphi_s + \varphi_a}{2} + \frac{16}{3} \frac{l_m^{vs}}{d_c} \right) (\varphi_s - \varphi_a) \right]^{1/2} t^{1/2} \quad [7.24]$$

Selon cette relation, la cinétique de séchage est déterminée principalement par la température et la pression opératoires, et par le diamètre de pore typique. Ces éléments interviennent de façon complexe, rendant la discussion difficile.

On trouvera en annexe (§ A.4.4) une comparaison quantitative entre la cinétique du séchage sous atmosphère isobare à la pression standard ou sous vide modéré, décrite par la relation [7.17], et celle du séchage sous vapeur pure répondant à la relation [7.24]. Les procédés de séchage sous vide s'avèrent nettement bénéfiques pour les matériaux de porométrie grossière. Leur efficacité, comparativement au séchage sous pression standard, est d'autant moindre que la porométrie est plus fine, et disparaît en pratique pour les corps méso et microporeux, pour lesquels diffusion et filtration tendent à se confondre en effusion (chap. 6, § 1.2.1 et A.2.4).

2.2.3 La lyophilisation

La lyophilisation est une variante du séchage sous vapeur pure qui consiste à éliminer par *sublimation* le liquide interstitiel préalablement gelé. Le principal intérêt du procédé est d'éviter les dégradations de la matrice solide qui sont occasionnées par les très fortes pressions capillaires qui peuvent apparaître au cours du séchage par vaporisation du liquide interstitiel. Il est employé en particulier dans l'industrie pour la déshydratation des produits alimentaires. Il est également recommandé au laboratoire pour sécher les matériaux méso et microporeux, argiles ou matériaux cimentaires, en limitant l'altération de la structure poreuse, en vue par exemple de les soumettre à la porométrie au mercure. Quelques aspects pratiques du procédé ont été indiqués au chapitre 3 (§ 2.3.3). On développe ici les aspects relatifs aux transferts et à la cinétique de séchage.

On a vu au chapitre 2 (§ 3.1 et 3.2) que dans un poreux présentant une distribution porométrique étalée, le liquide interstitiel ne gèle pas immédiatement lorsqu'on atteint la température du point triple (0°C en ce qui concerne l'eau pure), mais progressivement. À mesure que la température s'abaisse au dessous de celle du point triple, la glace apparaît dans des pores de taille décroissante. Pour geler intégralement le liquide interstitiel, il faut porter la température à une valeur suffisamment basse pour que le gel affecte les pores les plus fins de la distribution. La température requise pour la lyophilisation peut ainsi être sensiblement inférieure à la température du point triple.

On limitera l'étude de la lyophilisation au cas d'une plaque *initialement saturée de glace*¹. Au chapitre 2 (§ 3.2 et fig. 2.7), nous avons montré que la pression de la vapeur interstitielle est la

¹ Le processus de congélation d'un massif non saturé de liquide met en jeu le couplage complexe entre le transfert thermique et le transport du liquide interstitiel accompagné de son gel progressif évoqué en note au

pression d'équilibre glace-vapeur ordinaire, ou pression de sublimation P_{sub} , fonction uniquement de la température. Il n'y a pas avec la glace d'abaissement de la pression de vapeur fonction de l'état de saturation du poreux comparable à celui qu'exprime la loi de Kelvin en présence de liquide interstitiel¹. On peut en conclure que dès que le poreux contient de la glace, la pression de vapeur est la pression d'équilibre déterminée exclusivement par la température.

Au cours de la lyophilisation rigoureusement isotherme, le transport de la vapeur exige un gradient de pression qui est incompatible avec la coexistence de la glace et de sa vapeur. On assiste donc à la progression d'un front raide séparant une région encore saturée de glace et une région d'où la glace est totalement éliminée dans laquelle la vapeur peut transiter sous gradient de pression vers l'interface avec l'ambiance. Le schéma du séchage à front raide, justifié au paragraphe 2.2.1 moyennant l'hypothèse très restrictive du « poreux échelon », semble au contraire admissible sans restriction majeure pour la lyophilisation².

Dans ces conditions, le calcul aboutissant à la relation [7.24] peut être repris avec deux principales modifications. A la pression de vapeur saturante au contact du liquide P_{vs} , il faut substituer la pression d'équilibre entre vapeur et glace, ou pression de sublimation P_{sub} , et de même pour la masse volumique de vapeur saturante qui devient ρ_{sub} . D'autre part, le taux de saturation de la vapeur φ est maintenant défini par référence à la pression ou à la masse volumique de sublimation :

$$\varphi = \frac{P_v}{P_{sub}} = \frac{\rho_v}{\rho_{sub}}$$

Au front, le taux de saturation de la vapeur est maintenant 1 à la place de φ_s . Accessoirement, la masse volumique de la glace doit être substituée à celle du liquide.

La loi de progression du front est alors :

paragraphe 3.2 du chapitre 2. Cela sort du cadre du présent chapitre. Un aperçu en sera donné au chapitre 8. La répartition de la glace dans le massif à l'issue de la phase de congélation ne peut *a priori* être supposée uniforme.

¹ Une éventuelle altération de la pression de sublimation serait un effet de la courbure d'interface, identique à celui qui se traduit par la loi de Kelvin à l'interface capillaire. Or celle-ci provient *in fine* de l'angle de mouillage imposé au contact liquide-solide. On peut admettre qu'aucune condition de ce type ne s'applique au contact entre la glace et le solide constitutif du poreux. En tout cas, nous n'avons pas connaissance d'un modèle de sublimation en poreux prenant en compte une courbure interfaciale de la glace et l'abaissement de pression gazeuse qui en découlerait.

² Pour rester dans le cadre de ce chapitre consacré au transport quasi isotherme, retenons ce schéma, bien qu'il soit contestable. En effet, l'isothermie n'est jamais rigoureusement réalisée pour le transport avec changement de phase.

$$X(t) = \left[\frac{2}{\varepsilon} \frac{\rho_{sub}}{\rho_{gl}} \frac{P_{sub}}{\mu_v} k \left(\frac{1 + \varphi_a}{2} + \frac{16}{3} \frac{l_m^{vs}}{d_c} \right) (1 - \varphi_a) \right]^{1/2} t^{1/2} \quad [7.25]$$

qui ne diffère pas fondamentalement de la relation [7.24]. Une étude quantitative de cette cinétique est proposée en annexe (§ A.4.4). Par comparaison avec le séchage à front raide par évaporation sous vapeur pure, la cinétique est sensiblement plus lente, d'autant plus que la température opératoire est plus basse. En effet, la pression et la masse volumique de sublimation, égales à celles de la vapeur saturante au point triple (§ A.4.4), décroissent toutes deux fortement en même temps que la température.

On a donc intérêt à opérer à la plus haute température compatible avec le maintien en état de congélation complète du poreux, laquelle dépend de sa distribution porométrique.

3 IDENTIFICATION EXPÉRIMENTALE ET ESTIMATION DES COEFFICIENTS DE TRANSPORT

3.1 CLASSIFICATION DES PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX

Dans l'exposé des méthodes expérimentales d'identification des propriétés de transport des poreux, on se réfère à la classification des processus qui a été proposée au chapitre 6 (§ 2).

Deux types de coefficients de transport sont distingués :

- les coefficients qui se rapportent à la *filtration* : perméabilité, conductivité hydraulique et leurs variantes
- les *coefficients de diffusion*.

Changement de phase et couplage

Rappelons que lorsque l'espace poreux est occupé par un *liquide volatil*, le couplage intégral entre sa filtration et le transport de sa vapeur par diffusion gazeuse isobare ou par filtration est inévitable¹. Trois conséquences en découlent pour les procédés expérimentaux :

- Aucun procédé ne permet de mesurer séparément les flux-masse transportés dans chacune des deux phases au sein du poreux. Le coefficient de transport identifié est toujours *global*. Les poids respectifs de chacun des deux processus de transport sont très variables et ne peuvent être identifiés que très indirectement (§ 3.4 ci après). Ainsi quand on cherche à identifier la conductivité hydraulique en poreux partiellement occupé par un liquide volatil, on

¹ Ce couplage découle de la condition d'équilibre local. On a vu au chapitre 5 (§ 3.3.3) que cette condition peut ne pas être pas satisfaite, en particulier lorsqu'une sollicitation brutale est appliquée à l'échantillon. De tels procédés sont à proscrire pour l'identification des propriétés de transport. Aucune loi ne se substitue en pareil cas à la règle de l'équilibre local, ce qui rend inopérants les concepts sur lesquels se fonde toute interprétation classique de l'observation expérimentale.

accède en fait au coefficient que nous avons appelé *conductivité hydrique* (chap. 6, § 2.2.3) qui intègre pour une part plus ou moins importante une contribution du transport de la vapeur.

- La nature de la sollicitation aux frontières ne détermine en aucune façon la nature du processus de transport au sein de l'échantillon. La sollicitation peut être appliquée par contrôle de la pression ou du flux du liquide capillaire ou par contrôle du taux de saturation de vapeur de l'atmosphère ambiante. On retrouve à propos des procédés d'identification des propriétés de transport la distinction opérée précédemment entre *transport capillaire* et *séchage ou sorption*. Elle porte sur les conditions à la limite et non sur le mode de transport au sein de l'échantillon. Cependant, le contrôle de la condition à la frontière par atmosphère gazeuse ambiante implique en général une condition d'échange interfacial qui doit être prise en compte dans l'interprétation de la mesure et la détermination du coefficient de transport.

Procédés stationnaires et procédés transitoires

Les méthodes d'identification des propriétés de transport peuvent encore se distinguer selon qu'elles se fondent sur des processus *stationnaires* ou *semi-stationnaires*, ou sur des processus *transitoires*.

Dans la seconde catégorie, certains procédés permettent de déterminer une *diffusivité*, quotient d'un coefficient de transport et de la *capacité* correspondante. Ce type de procédé ne donne accès au coefficient de transport que si on dispose par ailleurs de la capacité. En particulier, la capacité capillaire (ou hygroscopique) est liée à la pente de la caractéristique capillaire (ou de l'isotherme de sorption). La détermination des capacités relève donc de procédés de mesure *statiques* qui ont été présentés aux chapitres 3 (§ 3) et 4.

Mesures spatialisées ou non

On peut aussi distinguer les procédés selon que la mesure est spatialisée ou non :

- La mesure est dite *spatialisée* lorsque l'échantillon poreux est équipé de plusieurs capteurs placés en différents points. Il est alors possible d'évaluer des gradients locaux et dans certaines conditions d'établir des bilans de masse, d'évaluer des flux locaux, et d'en déduire un calcul direct du coefficient de transport pour les états de saturation balayés au cours de l'expérience.

- Dans les procédés non spatialisés, la mesure n'est effectuée qu'aux frontières de l'échantillon ou globalement, par pesée par exemple. Cette méthode consiste à appliquer à l'échantillon poreux une *sollicitation* contrôlée sur l'une de ses frontières et à enregistrer et analyser la *réponse* à une autre frontière, ou la réponse globale de l'échantillon, en termes de masse de fluide par exemple. Cette méthode s'inspire de la théorie de la dynamique des systèmes et du couple sollicitation-réponse. Elle s'appuie sur une solution explicite de l'équation différentielle du processus, obtenue analytiquement ou par résolution numérique. Le coefficient de transport est identifié en confrontant cette réponse théorique à la réponse expérimentale observée à la frontière non sollicitée ou globalement sur l'échantillon. La méthode s'applique notamment lorsque le processus de transport interne obéit à une équation de diffusion linéaire, en particulier dans le cas de sollicitations de faible amplitude (Chap. 6, § 2.4).

3.2 CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE ET PERMÉABILITÉ

3.2.1 Perméamètre à liquide

Les procédés décrits dans ce paragraphe sont stationnaires ou semi stationnaires et non spatialisés.

La mesure de la perméabilité intrinsèque ou de la conductivité hydraulique d'un poreux saturé de liquide (Fig. 7.9) se pratique en soumettant un échantillon cylindrique de section S et de longueur a à une différence de potentiel hydraulique entre ses deux extrémités :

$$\Delta(\Psi - \rho_l gz) = \rho_l g \Delta(\hat{\psi} - z)$$

les notations étant celles du chapitre 6 (§ 2.2). En divisant la chute de potentiel par la longueur de l'échantillon, on obtient le gradient hydraulique. Par ailleurs, on mesure le débit volumique Q qui traverse l'échantillon, qui donne accès à la vitesse de Darcy en divisant par la section. On obtient ainsi :

$$K_s = \frac{Q}{S} \left[\frac{\Delta(\Psi - \rho_l gz)}{a} \right]^{-1} \quad (\text{m}^2 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\hat{K}_s = \frac{Q}{S} \left[\frac{\Delta(\hat{\psi} - z)}{a} \right]^{-1} = \frac{Q}{S} \frac{a}{h} \quad (\text{ms}^{-1}) \quad [7.26]$$

Les potentiels amont et aval peuvent être générés par effet gravitaire comme indiqué sur la figure 7.9. Pour les poreux de grande perméabilité, c'est suffisant pour obtenir un débit mesurable avec une bonne précision. Pour les poreux de faible perméabilité, il faut avoir recours à de fortes pressions générées par exemple par bouteilles de gaz. Il faut alors se garantir des fuites en équipant le perméamètre d'une membrane élastique entourant la surface latérale de l'échantillon et en lui appliquant une pression de confinement supérieure à la pression d'alimentation.

Pour les poreux granulaires, il peut être nécessaire de maintenir l'échantillon au moyen de crépines ou de plaques poreuses. Ces plaques ont une perméabilité généralement plus faible que celle de l'échantillon. La charge hydraulique ne s'applique donc pas en totalité à celui-ci, et il est nécessaire de prévoir des piézomètres ou des manomètres pour mesurer la chute de potentiel qui s'applique à l'échantillon lui-même.

Dans le **perméamètre à charge variable**, la charge et le débit varient au cours du temps, mais la charge restant positive, l'échantillon est constamment saturé. En l'absence d'accumulation de masse fluide malgré la variation temporelle de la pression, le processus peut être qualifié de *semi-stationnaire*. Le débit instantané se mesure par la dérivée du niveau d'eau $h(t)$ dans le réservoir d'alimentation de section s . La loi de variation de ce niveau est :

$$\ln \frac{h(t)}{h_0} = - \frac{S \hat{K}_s}{sa} t$$

La mesure de l'évolution temporelle $h(t)$ donne accès à la conductivité hydraulique.

Les perméamètres à charge constante générée par effet hydrostatique peuvent se concevoir pour la mesure de la conductivité hydraulique du poreux partiellement saturé. Les deux niveaux d'alimentation et les piézomètres doivent être déportés à un niveau inférieur à celui de l'axe de l'échantillon au moyen de tubes en U. Pour obtenir le long de l'échantillon un état de saturation sensiblement constant, il faut limiter la dénivellation entre les réservoirs amont et aval.

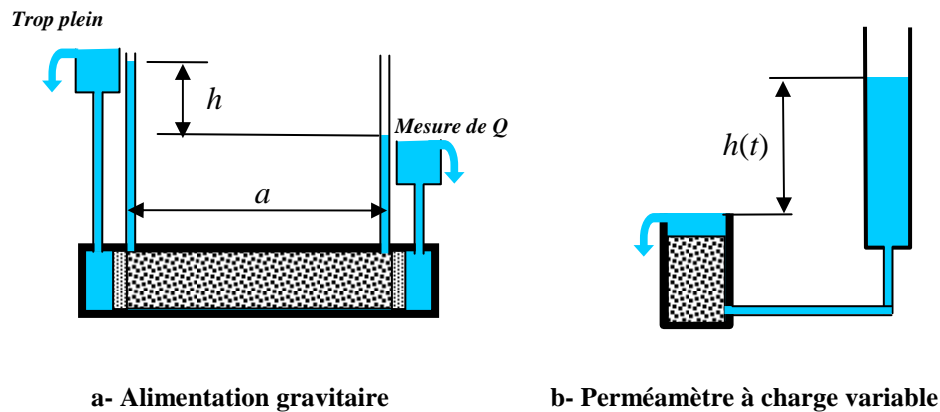


Fig. 7.9 Perméamètres à liquide

Cette méthode de mesure ne s'applique qu'aux corps de porométrie assez grossière pour que des états de saturation répartis sur une plage suffisamment large puissent être atteints par effet hydrostatique. Le contrôle hydrostatique de la pression est en effet limité en pratique à quelques mètres de colonne d'eau (chap. 3, § 3.1.1). De plus, la conductivité hydraulique diminuant rapidement avec la saturation, le débit doit rester mesurable bien que la chute de pression soit limitée.

3.2.2 Colonnes poreuses équipées

Avec les colonnes poreuses telles que celles qui sont utilisées dans le perméamètre, on peut également réaliser des expérimentations en régime *transitoire* et déterminer la conductivité hydraulique ou hydrique sur toute la plage des états de saturation atteints le long la colonne durant l'expérimentation. Il faut pour cela *spatialiser* la mesure, c'est à dire équiper la colonne de capteurs de potentiel capillaire disposés en plusieurs points. Ces capteurs peuvent être selon la nature porométrique du poreux étudié, des différents types décrits au chapitre 3 (§ 3, fig. 3.16) et au chapitre 4 (§ 1.1).

L'équipement complet devrait aussi comprendre un dispositif de mesure spatio-temporelle de la saturation en liquide. Comme on l'a vu au chapitre 3 (§ 2.2), ces dispositifs sont souvent soit intrusifs, soit lourds et coûteux. À défaut, on peut obtenir indirectement l'évolution de la saturation locale à partir des mesures de potentiel, au moyen d'une caractéristique capillaire déterminée par une expérimentation statique séparée (chap. 3, § 3). En raison des phénomènes d'hystérésis, cette méthode n'est en principe acceptable que pour les protocoles expérimentaux qui assurent l'unicité de la caractéristique capillaire. Chaque point de la colonne doit être tout au long de l'expérience soit en drainage, soit en imbibition, à partir d'un état initial atteint de même façon durant la préparation de la colonne.

L'utilisation d'une détermination indirecte de la saturation suppose qu'au cours du processus transitoire, le point représentatif de l'état de saturation évolue dans le plan (Ψ, θ) sur la

caractéristique capillaire statique. C'est l'aspect principal de l'hypothèse d'équilibre local, qu'on admet implicitement en adoptant cette méthode. La mesure indépendante de la saturation permet au contraire de vérifier cette hypothèse, et le cas échéant de mettre en évidence des comportements incompatibles avec la condition d'équilibre local, qui risquent d'apparaître sous l'effet de sollicitations à la limite brutales. Ce type de comportement parfois appelé *hystérésis dynamique* se manifeste par une multiplicité de trajectoires dans le plan (Ψ, θ) bien que le sens d'évolution de l'état de saturation soit en principe unique¹.

Le contrôle des conditions aux extrémités de la colonne est moins déterminant que dans le perméamètre utilisé en régime stationnaire, puisque les mesures sont réalisées dans le massif même. Il est essentiel cependant de se prémunir contre les effets d'hystérésis, en s'assurant qu'aux extrémités l'état de saturation évolue continûment soit dans le sens du drainage, soit dans le sens de l'imbibition. En dehors du contrôle gravitaire de la pression du liquide, adapté aux corps de porométrie grossière, on peut avoir recours à la ventilation d'air à humidité relative contrôlée pour les poreux hygroscopiques, afin de balayer une plage d'états de saturation suffisante.

Détermination des flux, bilan intégral

Le profil de saturation, acquis directement ou par l'intermédiaire du profil de potentiel, et son évolution temporelle permettent de déterminer les flux au moyen d'un bilan intégral analogue à celui qui est défini par la relation [7.2] :

$$e(t, x) = \int_x^a \theta(t, \xi) d\xi \qquad \frac{J}{\rho_l} = V(t, x) = V(t, a) + \frac{\partial e}{\partial t} \qquad \text{d'après [7.2]}$$

Pour déterminer le flux local en x et son évolution, il faut disposer non seulement de l'évolution du profil de saturation, mais du flux à l'extrémité $x = a$. Celui-ci doit donc être contrôlé. Dans les protocoles transitoires d'imbibition, de drainage ou de séchage, la sollicitation est généralement appliquée à l'extrémité $x = 0$, tandis qu'un flux nul est imposé à l'extrémité $x = a$.

Le gradient de potentiel instantané en x est obtenu à partir des profils de potentiel, et on détermine ainsi le coefficient de transport pour l'état de saturation mesuré en x à l'instant t . Toutes ces opérations nécessitent naturellement lissages et interpolations entre les points de mesure et les dates où elles sont effectuées. En principe, l'ensemble des résultats obtenus doivent se ranger sur une courbe unique représentant l'évolution de la conductivité hydrique en fonction de l'état de saturation.

¹ On notera cependant qu'on ne peut aller très loin dans l'exploitation de ce type d'observation. On a vu en effet au chapitre 5 (fin du paragraphe 3.3.2 et § 3.3.3) que les mesures effectuées lorsque l'équilibre local est en défaut ne sont pas significatives.

Protocoles simplifiés

Wendroth¹ et collaborateurs ont proposé, à partir de la méthode exposée par G.P. Wind en 1968, un protocole simplifié pour déterminer la conductivité hydraulique en drainant un échantillon de longueur modérée par ventilation d'une extrémité. L'échantillon est pesé régulièrement. Il est équipé de deux tensiomètres munis de capteurs de pression. Aucune détermination statique de la caractéristique capillaire n'est associée à la méthode.

Avec ce dispositif particulièrement réduit, il faut pallier le déficit d'information expérimentale en ayant recours à la simulation numérique et à des hypothèses fortes sur les propriétés de transport. La forme de Van Genuchten est retenue pour la caractéristique capillaire, avec la fonctionnelle de perméabilité relative qui découle du modèle de Mualem (§ 3.6.3 ci après). Il s'agit donc d'une procédure d'identification par *méthode inverse*.

L'emploi de tensiomètres, qui ne permettent d'accéder qu'à des potentiels de quelques mètres de colonne d'eau, convient pour la caractérisation des sols sableux sur une large plage d'états de saturation. En revanche, les sols tels que silts et argiles ne peuvent être caractérisés par ce moyen que dans le domaine des hautes saturations. On peut envisager l'emploi d'hygromètres capacitifs pour déterminer les propriétés de transport de ce type de poreux dans le domaine hygrosopique.

3.2.3 Infiltrométrie

L'infiltrométrie est la méthode la plus répandue pour évaluer sur site les propriétés hydrodynamiques des sols. Elle s'appuie sur un essai d'infiltration axisymétrique sous charge constante, tel qu'il est décrit au paragraphe 1.2.6. La seule information que l'on tire de l'expérience est la lame d'eau cumulée infiltrée depuis le début de l'expérience, ou l'évolution temporelle du flux en surface. C'est un procédé transitoire non spatialisé.

L'*infiltromètre à anneau* (fig. 7.10) est un cylindre légèrement enfoncé dans le sol dans lequel un débit d'eau est introduit et contrôlé manuellement pour maintenir en surface une très faible charge qui sera considérée comme nulle. Une dose fixe d'eau est apportée lorsque la charge s'épuise. La chronique des apports permet de déterminer l'évolution temporelle de la lame infiltrée $e(t)$.

Un dispositif comprenant deux anneaux concentriques alimentés indépendamment a été proposé, pour tenter de s'affranchir de la composante radiale de l'infiltration. Ce procédé d'« anneau de garde » reposait sur l'idée que la lame infiltrée dans l'anneau central devait obéir à la loi d'infiltration purement verticale, et aux temps longs converger vers le régime d'infiltration gravitaire uniforme. L'analyse présentée au paragraphe 1.2.6 montre que c'est illusoire. Ce procédé est abandonné, et on interprète les données sur la base de la loi d'infiltration [7.13].

¹ Ole Wendroth *et al*, Reevaluation of the evaporation method for determining hydraulic functions in unsaturated soils, *Soil sci. soc. am. j.*, vol. 57, 1993.

L'*infiltromètre à disque* (fig. 7.10) est un appareil portatif qui permet notamment d'imposer un potentiel légèrement négatif à la surface en contrôlant l'alimentation en eau par un tube de Mariotte. Cette disposition a pour but d'écarter de la caractérisation les pores ou fissures de grande taille qu'on trouve fréquemment dans les sols naturels ou cultivés, qui ne sont pas considérés comme partie intégrante du réseau poreux mais peuvent occasionner une infiltration préférentielle. Selon la loi de Laplace, une charge négative de 3 cm permet d'éliminer les pores de taille supérieure à 1 mm.

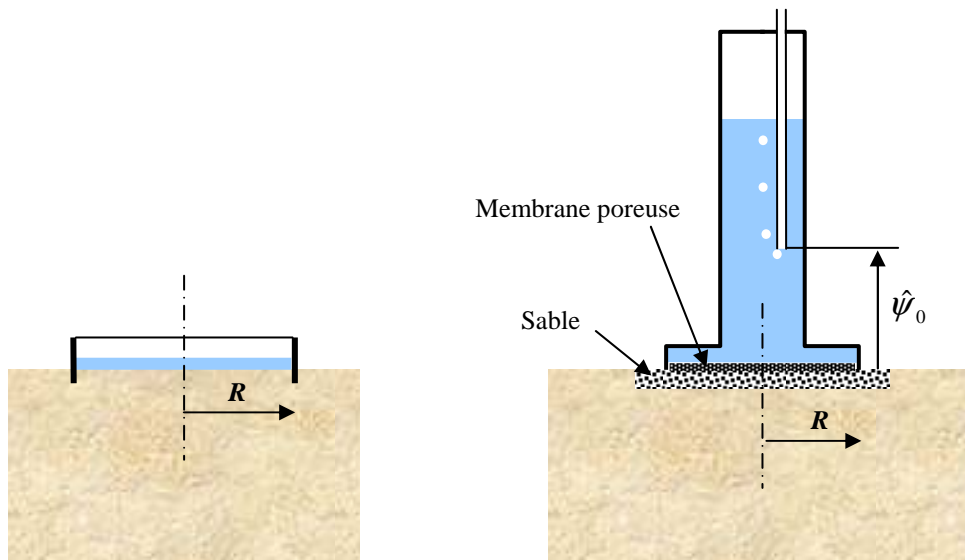


Fig. 7.10 Infiltromètres à anneau et à disque

Exploitation des mesures¹

Les résultats peuvent être exploités sur la base de la loi d'infiltration du régime asymptotique (§ 1.2.6) :

$$V_{surf}^{\infty} = \hat{K}(\theta_0) + \frac{AS^2}{R(\theta_0 - \theta_{ini})} \quad \text{rappel [7.14]}$$

Cette relation contient la conductivité hydraulique au potentiel imposé en surface, considérée comme la conductivité à saturation K_s , recherchée. Le second terme est plus difficilement exploitable, le coefficient AS^2 , lié de façon complexe aux fonctionnelles de perméabilité relative et de diffusivité hydrique, ne présentant aucun intérêt pratique. On cherchera donc à s'en affranchir en réalisant dans les mêmes conditions des mesures du flux asymptotique avec deux infiltromètres de rayons différents. Ceci permet également d'éliminer l'influence de la saturation initiale qui n'est pas nécessairement connue.

¹ Voir la thèse de J-P Vandervaere déjà citée.

D'autres méthodes d'identification plus sophistiquées¹ sont fondées sur la loi d'infiltration aux temps moyens :

$$e(t) = S\sqrt{t} + \left[\frac{AS^2}{R(\theta_0 - \theta_{ini})} + \hat{K}(\theta_{ini}) + B[\hat{K}(\theta_0) - \hat{K}(\theta_{ini})] \right] t \quad \text{rappel [7.13]}$$

Ces méthodes donnent en outre accès à la sorptivité. Cette quantité intégrale présente un certain intérêt pratique, mais il faut rappeler qu'elle dépend de l'état de saturation initial (la surface étant saturée durant l'essai). Ce facteur peut difficilement être contrôlé sur site.

3.2.4 *Domaine hygroscopique : la « méthode de la coupelle »*

La « méthode de la coupelle » est employée en génie civil pour identifier le coefficient de transport de l'humidité sous gradient de la pression partielle de la vapeur, ou de l'humidité relative. Elle se range dans la catégorie des procédés stationnaires et non spatialisés.

Une plaque de matériau poreux hygroscopique est soumise sur chacune de ses deux faces à des ambiances d'humidités relatives différentes, et on mesure le flux-masse d'humidité qui la traverse. Pour cela, une solution saline saturée destinée à maintenir l'humidité relative à la valeur φ_{int} est placée, avec un excès de sel solide, au fond d'une coupelle métallique. La plaque poreuse est scellée à la cire à distance respectueuse au dessus de la surface libre, et l'ensemble séjourne dans une enceinte climatisée ou dans un dessiccateur maintenu à l'humidité relative φ_{ext} . La mesure demande plusieurs jours, voire plusieurs semaines.

L'ensemble est pesé périodiquement jusqu'à observer une variation de masse à taux constant, positif ou négatif selon que φ_{int} est inférieure ou supérieure à φ_{ext} . Après que la plaque ait, selon son état initial absorbé ou perdu une certaine masse d'eau, ce régime stationnaire s'établit. La variation de masse de l'ensemble est alors attribuable à l'humidité échangée à travers l'échantillon entre la solution et l'extérieur, s'évaporant de la solution ou s'y condensant. Pour que la mesure soit significative, l'écart entre les humidités relatives régnant sur chacune des faces de l'échantillon doit être modéré, afin que l'état de saturation soit relativement uniforme dans l'échantillon.

Le taux de variation de masse donne accès à la densité de flux-masse qui traverse l'échantillon, laquelle comporte inévitablement une composante de transport en phase liquide couplé à la diffusion de la vapeur. En divisant le flux par le gradient de l'humidité relative, on accède au coefficient de transport global défini par la relation [6.28] (chap. 6, § 2.2.4) :

¹ L. Lassabatère *et al*, Beerkan Estimation of Soil Transfer Parameters through Infiltration Experiments—BEST, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 70 No. 2, p. 521-532 (2005)

Dans ce titre incongru est évoquée la canette de bière qui peut servir de dose d'eau pour l'infiltromètre à anneau. Si cette dénomination de la méthode ne brille pas par l'élégance, elle est révélatrice d'un pragmatisme bien anglo-saxon et il faut lui reconnaître le mérite de tourner le dos à tout académisme ampoulé.

$$\vec{J} = \vec{J}_l + \vec{J}_v = -\rho_l \left(K(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \right) \vec{\nabla} \varphi$$

avec $\left(K(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} \right) = K_l(\theta) \frac{\rho_l RT}{M_v \varphi} + \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} D_g^{ef}(\theta)$ rappel [6.28]

Ce coefficient de transport, qui s'exprime en m^2s^{-1} comme un coefficient de diffusion, n'a ni dénomination, ni notation reconnues. Il s'apparente au coefficient qu'on trouve dans les documents techniques et normes du génie civil sous le nom de « **perméabilité à la vapeur** »¹. Il est utilisable pour traiter du transport isotherme au moyen de l'équation différentielle en φ [6.29], laquelle est pertinente pour les processus ne mettant en jeu que des états de saturation du domaine hygroscopique. C'est en effet le cas pour le transport d'humidité à travers les parois de bâtiments, sauf circonstances pathologiques.

3.2.5 Les perméamètres à gaz

Du point de vue opératoire, la mesure de la perméabilité au gaz ne se distingue pas fondamentalement de celle de la perméabilité au liquide saturant l'espace poreux en régime stationnaire (§ 3.2.1). Elle lui est souvent préférée pour les matériaux peu perméables. La viscosité des gaz étant beaucoup plus faible que celle des liquides, il est plus facile d'obtenir des débits volumiques mesurables.

Aux extrémités de l'échantillon sont appliquées deux pressions gazeuses différant en général de quelques bars. Pour les poreux de forte perméabilité, on peut se contenter d'une faible surpression d'air générée par effet gravitaire sur une colonne d'eau *en U* dont l'une des surfaces libres joue le rôle de piston. L'appareil est utilisé en régime semi-stationnaire comme le perméamètre à charge variable à liquide. On mesure la relaxation au cours du temps d'une dénivellation initialement imposée dans le tube en U.

En règle générale, la mesure est pratiquée sous une pression aval égale à la pression ambiante, la pression amont, générée par bouteille de gaz comprimé, pouvant aller de quelques bars à 40 bars ou plus. Il est indispensable d'assurer l'étanchéité de la surface latérale au moyen d'une membrane soumise à une surpression de confinement. On trouve sur le marché des dispositifs appelés *cellule Hassler* ou *perméamètre Cembureau* souvent employés en génie civil pour caractériser les matériaux de construction poreux.

La différence principale avec la mesure de la perméabilité au liquide réside dans l'interprétation de la mesure en régime stationnaire, qui ne peut faire abstraction de la

¹ La perméabilité à la vapeur est définie comme le quotient de la densité de flux-masse d'humidité par le gradient de pression partielle de la vapeur. Cette dénomination a le mérite d'exister, mais elle est doublement impropre. Il ne s'agit pas d'une « perméabilité » car la vapeur transite par diffusion et non par filtration. De plus, dans les conditions de l'équilibre local, le transport de vapeur condensable s'accompagne toujours d'un flux couplé de liquide. Le coefficient mesuré par cette méthode est donc global, et ne peut être attribué au transport de vapeur seul.

compressibilité dès que le rapport des pressions amont et aval s'écarte appréciablement de l'unité.

L'équation différentielle de la filtration gazeuse est établie au chapitre 6 (§ 2.5.1). Lorsque les pressions opératoires et la porométrie du matériau permettent d'écarter l'effet Klinkenberg, l'équation [6.34] s'applique en régime stationnaire et avec une seule variable d'espace x . Il en découle l'expression suivante du flux-masse de gaz, établie en annexe (§ A.6) :

$$J = k \frac{M_g}{\mu_g RT} \frac{P_{am}^2 - P_{av}^2}{2L}$$

Cette relation débouchant sur la perméabilité intrinsèque k ne s'identifie à [7.26] que si les pressions amont et aval (indices am et av) sont très proches. Cependant, en introduisant la moyenne arithmétique P_m des pressions amont et aval et la masse volumique ρ_m correspondante, on établit :

$$\frac{J}{\rho_m} = \frac{k}{\mu_g} \frac{P_{am} - P_{av}}{L} \quad [7.27]$$

Correction de Klinkenberg

Mis à part les matériaux de porométrie grossière, il est rare que l'effet Klinkenberg soit négligeable sous les pressions opératoires courantes. Klinkenberg a proposé d'en tenir compte en admettant que, selon la relation [6.4], la correction de perméabilité est, comme le libre parcours moyen moléculaire, inversement proportionnelle à la pression gazeuse locale. L'intégration de l'équation de transport stationnaire et unidimensionnel donne alors (§ A.6) :

$$\frac{J}{\rho_m} = \frac{k}{\mu_g} \left[1 + \frac{A}{P_m} \right] \frac{P_{am} - P_{av}}{L} \quad \text{avec } A = \frac{16}{3} \frac{l_m^{av}}{d_c} P_{av}$$

La perméabilité effective incluant l'effet Klinkenberg mesurée en appliquant directement [7.27] est alors :

$$k_g^{ef} = k\beta_k(P_m) = k \left[1 + \frac{A}{P_m} \right]$$

En procédant à plusieurs mesures sous une même pression aval et différentes pressions moyennes, on peut alors vérifier que la perméabilité apparente varie linéairement avec l'inverse de la pression moyenne. Cette vérification s'avère le plus souvent concluante, ce qui permet d'identifier la perméabilité intrinsèque, le coefficient A et le diamètre de pore caractéristique.

Rappelons à nouveau que la méthode est fondée sur l'hypothèse selon laquelle le diamètre caractéristique d_c est indépendant de la pression. Cette hypothèse n'étant pas strictement justifiée en théorie (chap. 6, § 1.2.3), il peut arriver qu'on observe un comportement de la perméabilité effective non conforme aux prévisions de Klinkenberg.

3.3 DIFFUSIVITÉ HYDRIQUE

Parmi les procédés expérimentaux décrits jusqu'ici, ceux qui ne comportent pas de mesures spatialisées indépendantes de la saturation et du potentiel peuvent, dans certaines conditions d'utilisation, donner accès directement à la diffusivité hydrique. On retrouvera donc dans ce paragraphe certains des dispositifs expérimentaux déjà décrit au paragraphe précédent. Cette redondance est difficilement évitable, compte tenu de la multiplicité des critères de classification des méthodes d'identification.

3.3.1 Méthode « de Boltzmann »

Cette méthode peut être employée avec les colonnes équipées décrites au paragraphe 3.3.2, à condition qu'elles soient disposées horizontalement et de diamètre ou de dimension verticale réduite, pour éliminer tout effet gravitaire.

La méthode est fondée sur l'équation de diffusion non linéaire [7.1] :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{\theta}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] \quad \text{rappel [7.1]}$$

et ses solutions particulières de Boltzmann (§ 1.1.1 et A.1.5), valables pour un domaine semi infini initialement à saturation uniforme sollicité à partir de l'instant initial par une condition de saturation constante à l'origine, c'est à dire un « échelon » dans le domaine temporel. Ces solutions répondent à l'équation différentielle à variable unique u :

$$\frac{d}{du} \left[D_{\theta} \frac{d\theta}{du} \right] = -\frac{u}{2} \frac{d\theta}{du} \quad \text{avec} \quad u = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad \text{d'après [7A.6]}$$

Pour satisfaire les conditions de validité avec une colonne finie, il suffit de limiter l'exploitation des mesures aux temps suffisamment courts pour que l'extrémité n'ait pas été atteinte par la propagation de la sollicitation.

L'équation différentielle en u n'est exploitable que si la variable mesurée est la saturation θ . On peut alternativement employer une mesure de potentiel et la caractéristique capillaire établie par une expérimentation séparée.

En principe, si on fait aveuglément confiance à la théorie du comportement de type Boltzmann, il suffit de déterminer l'évolution temporelle de la saturation en un seul point de la colonne pour acquérir la fonction $\theta(u)$. Cette méthode est certes économique, mais il est plus prudent d'équiper la colonne de capteurs en différents points, afin de vérifier que toutes les mesures se rangent aux erreurs près sur une courbe unique $\theta(u)$ indépendamment de la localisation de la mesure.

Lorsque cette vérification est en défaut, il faut s'interroger sur les raisons de ce comportement anormal. Cela peut provenir d'une imparfaite sollicitation échelon à l'origine. Cela peut aussi être dû au fait que le saut de saturation appliqué à l'origine est de trop grande amplitude, ne permettant pas une propagation dans les conditions de l'équilibre local. En réduisant cette amplitude, on peut espérer obtenir une meilleure vérification du comportement de Boltzmann.

À partir de la fonction $\theta(u)$ acquise expérimentalement, la diffusivité hydrique est identifiée au moyen d'une intégration de [7A.6] entre la borne θ_{ini} située à l'infini où la pente de $\theta(u)$ est nulle, et la borne θ :

$$D_{\theta}(\theta) \frac{d\theta}{du} \Big|_{u(\theta)} - D_{\theta}(\theta_{ini}) \times 0 = -\frac{1}{2} \int_{\xi=\theta_{ini}}^{\xi=\theta} u(\xi) d\xi \quad D_{\theta}(\theta) = -\left[2 \frac{d\theta}{du} \right]^{-1} \int_{\xi=\theta_{ini}}^{\xi=\theta} u(\xi) d\xi$$

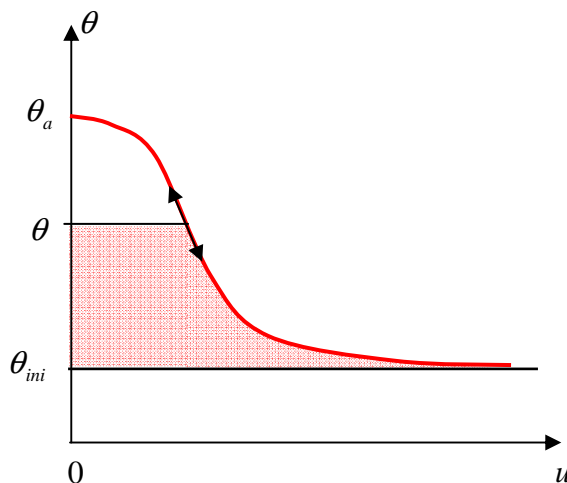


Figure 7.11 Profil de Boltzmann et calcul de la diffusivité

La pente et l'intégrale impliquées dans le calcul de la diffusivité sont représentées sur la figure 7.11. L'évaluation de l'intégrale pose en pratique le problème de l'aire située sous la branche asymptotique, laquelle n'est pas toujours très bien définie par les données expérimentales. Le poids de cette incertitude s'accroît quand on calcule la diffusivité au voisinage de la saturation initiale, et s'y ajoute la mauvaise définition de la pente¹.

3.3.2 Réponse aux petites sollicitations

Ce procédé, transitoire et non spatialisé, a été annoncé au chapitre 3 à propos de la détermination expérimentale des caractéristiques capillaires (§ 3.1.1) et au chapitre 4 à propos de la détermination des isothermes de sorption au moyen d'un banc automatisé (§ 1.2.3). Durant le passage d'un état d'équilibre à un autre, ces dispositifs permettent de déterminer la cinétique de prise ou de perte de masse de l'échantillon.

¹ On peut pousser encore plus loin l'interrogation. La courbe $\theta(u)$ présente-t-elle toujours une asymptote ? Ne peut-on envisager son arrêt abrupt sur la droite $\theta = \theta_{ini}$ avec une pente non nulle ? Le cas particulier d'une diffusivité constante avec la solution en *erfc* semble exclure cette possibilité (§ A.1.1).

Mais quid du comportement de la diffusivité hydrique quand la saturation tend vers 0, sachant que la capacité capillaire qui figure au dénominateur tend vers 0, sans qu'on sache très bien ce que devient le coefficient de transport global dans le domaine de la saturation résiduelle ?

C'est la réponse du domaine poreux à un accroissement de faible amplitude de la pression capillaire ou de l'humidité relative appliqué sur une frontière. On a montré au chapitre 6 (§ 2.4) que dans ces conditions, chacun des coefficients de transport et la capacité associée, ainsi que la diffusivité hydrique peuvent être considérées comme constantes dans l'intervalle des états de saturation balayés au cours du pas de potentiel. L'évolution spatio-temporelle de toutes les variables descriptives de l'état de saturation, en particulier la saturation volumique θ , est régie par une équation de diffusion linéaire dont la diffusivité est D_θ .

Le transport sera monodimensionnel dans la mesure où seule une des faces de l'échantillon est exposée à la sollicitation. Il en est ainsi avec la configuration et le dispositif de contrôle de la pression capillaire de la figure 3.14 (chap. 3, § 3.1.1). Dans le banc de sorption, il faut imperméabiliser la surface latérale de l'échantillon cylindrique, et facultativement l'une des faces planes.

Dans la mesure où le dispositif de contrôle de la pression capillaire ou de l'humidité relative agit quasi instantanément, les extrémités du domaine spatial $0 < x < a$ occupé par l'échantillon sont soumises durant le pas de potentiel à des conditions du type Dirichlet, ou Neumann avec flux nul. La solution de l'équation de diffusion est dans ces conditions une série de Fourier dont on sait calculer les coefficients en fonction de l'état de saturation uniforme initial (§ A.1.3). En rapprochant la réponse expérimentale de la cinétique de prise ou perte de masse qui découle de cette solution théorique, il est possible d'identifier la diffusivité D_θ . Le détail de la procédure est exposé sous forme d'exercice au paragraphe A.7.1 ci-après.

3.4 TRANSPORT D'UN LIQUIDE VOLATIL : IDENTIFICATION DU RÔLE DE CHACUNE DES PHASES

3.4.1 Procédés d'identification indirects

Mis à part les mesures de perméabilité d'un poreux saturé d'un liquide ou d'un gaz non condensable, tous les procédés qui ont été décrits jusqu'ici donnent accès, lorsque l'espace poreux est partiellement occupé par un liquide volatil, à un coefficient de transport global comportant les contributions couplées de la filtration du liquide et du transport par diffusion ou filtration dans la phase gazeuse. Il est impossible de quantifier directement par voie expérimentale les poids respectifs de chacune de ces contributions. La théorie donne sur ce partage des rôles des indications qui restent en général qualitatives et assez spéculatives, comme on l'a vu au chapitre 6 (§ 1.3).

C'est sans grande importance tant qu'on traite de processus isothermes. En revanche l'enjeu est important lorsqu'on s'intéresse au transport sous gradient de température, car celui-ci joue un rôle moteur radicalement différent pour le transport du liquide et pour celui de sa vapeur. Les processus de transport sous gradient de température feront l'objet au chapitre suivant d'un réexamen complet, au delà des premières indications qui sont données en annexe (§ A.3).

En restant dans le cadre du transport isotherme, est-il possible d'accéder à une évaluation expérimentale du rôle de chacune des phases ? Ce n'est possible, dans une certaine mesure, que de façon *indirecte*, en s'appuyant sur l'expression théorique des coefficients de transport globaux, qui se présentent tous comme la somme de deux termes représentant la contribution de chacune des deux phases. La température et la pression gazeuse ambiante agissent de façon différenciée sur les propriétés figurant dans chacun de ces deux termes, comme on l'a déjà

indiqué au paragraphe 2.1.5. C'est la source de tous les procédés permettant d'évaluer la part de chacun de ces deux termes dans le coefficient de transport global qui seul est mesurable.

On procède, sous différentes températures ambiantes, ou sous différentes pressions ambiantes, à la détermination expérimentale de la « conductivité hydrique » globale¹ définie au chapitre 6 par la relation [6.23] lorsque le transport de vapeur a lieu par diffusion sous atmosphère isobare, et par la relation [6.30] lorsque la vapeur pure est transportée par filtration. L'influence de trois facteurs, la saturation θ , la température T , et la pression gazeuse P_g , sur la valeur de la conductivité hydrique, telle qu'elle est prévue par ces relations, permet en principe de tirer de ces données la contribution de chacune des deux phases.

Les procédés proposés ici n'ont été mis en œuvre à notre connaissance que dans de rares travaux expérimentaux. Leur efficacité en pratique n'est donc pas garantie.

3.4.2 Diffusion moléculaire de la vapeur

On traite ici de la conductivité hydrique pour le transport couplé sous atmosphère isobare dans un corps de porométrie assez grossière pour que la diffusion de vapeur sous les pressions opératoires soit exempte de l'effet Knudsen. Dans ces conditions, la définition [6.23] de la conductivité hydrique peut se mettre, en faisant appel à d'autres relations du chapitre 6, sous la forme suivante, qui met en évidence le rôle de chacun des facteurs θ , T et P_g :

$$K(\theta, T, P_g) = k \frac{\kappa_l(\theta)}{\mu_l(T)} + \frac{\rho_{vs}(T)}{\rho_l} \frac{M_v \varphi(\theta, T)}{\rho_l RT} (\varepsilon - \theta) \tau_g(\theta) D_{va}(P_g, T)$$

$$\text{avec } D_{va}(P_g, T) = D_{va}(P_0, T) \frac{P_0}{P_g} \quad [7.28]$$

En principe, les corps de porométrie grossière exempts d'effet Knudsen à la pression atmosphérique standard sont aussi non hygroscopiques. Le taux de saturation de la vapeur φ peut donc être considéré comme égal à 1. De façon moins restrictive, on peut se contenter de négliger sa dépendance vis à vis de la température, laquelle est liée à celle de la tension interfaciale du liquide. La relation [7.28] peut alors se mettre sous une forme qui facilite la procédure :

¹ La « conductivité hydrique » peut être déterminée indirectement sous différentes températures à partir d'un procédé donnant accès à la diffusivité hydrique, par division par la capacité capillaire qui est la pente de la caractéristique capillaire. Selon la loi de Laplace, celle-ci dépend également de la température par le biais de la tension interfaciale du liquide. Il faut donc disposer des caractéristiques capillaires pour les mêmes températures. Il n'est pas nécessaire pour cela de faire de mesures, on peut se contenter d'une évaluation à partir de la dépendance de la tension superficielle vis à vis de la température. Pour être complet, il faut préciser que cette méthode ne s'applique pas dans le domaine des faibles ou très faibles saturations. Le liquide est alors susceptible d'être majoritairement adsorbé à la surface de la paroi solide, état pour lequel la tension interfaciale n'est plus le facteur déterminant.

$$\mu_l(T)K(\theta, T, P_g) = k\kappa_l(\theta) + A(\theta) \frac{B(T)}{P_g}$$

avec $A(\theta) = \frac{M_v P_0}{\rho_l^2 R} \varphi(\theta)(\varepsilon - \theta)\tau_g(\theta)$ et $B(T) = \frac{\rho_{vs}(T)D_{va}(P_0, T)\mu_l(T)}{T}$ [7.29]

$B(T)$ se calcule en fonction de la température connaissant les propriétés du fluide. Le facteur le plus sensible à la température est $\rho_{vs}(T)$.

L'identification des deux contributions peut alors se faire par deux méthodes :

- On exploite des mesures de K effectuées *sous pression P_g donnée à différentes températures*. Le tracé de $\mu_l(T)K$ en fonction de $B(T)$ pour une saturation θ donnée est censé être linéaire. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue par régression linéaire fournissent respectivement $k\kappa_l(\theta)$ et $A(\theta)$. On reconstitue ainsi les contributions respectives de la conductivité hydraulique et de la diffusion de vapeur à la conductivité hydrique K .
- Alternativement, on peut aussi exploiter des mesures de K à *température donnée sous différentes pressions opératoires*, et identifier de même les facteurs $k\kappa_l(\theta)$ et $A(\theta)$ en traçant $\mu_l(T)K$ en fonction de $1/P_g$.

3.4.3 Diffusion avec effet Knudsen

Lorsque la porométrie du matériau et la pression opératoire donnent lieu à l'effet Knudsen, la procédure d'identification se complique. Le facteur réducteur β_D doit être inclus dans le second terme de [7.28]. Selon la relation [6.3], il dépend en principe des trois variables θ , T et P_g . Dans un intervalle de température modéré, on peut négliger l'influence de T par rapport à celle de P_g . La relation [7.29] devient dans ces conditions :

$$\mu_l(T)K(\theta, T, P_g) = k\kappa_l(\theta) + A(\theta) \frac{B(T)}{P_g + P_0 l_m^0 / d_c(\theta)} \quad [7.30]$$

La méthode d'identification des contributions à partir de mesures faites sous pression donnée n'est pas sensiblement différente de la précédente. A P_g donné, le facteur β_D ne dépend en première approximation que de θ , s'intègre au facteur A , et peut même être considéré comme un facteur de tortuosité supplémentaire provenant de l'effet Knudsen. Mais à la différence de τ_g , il dépend de la pression gazeuse. La méthode donne accès à la contribution $k\kappa_l(\theta)$ de la phase liquide indépendamment de la température et de la pression.

Si on souhaite déterminer la contribution de la diffusion de vapeur sous des pressions gazeuses autres que la pression standard, il faut procéder en outre à des mesures sous différentes pressions et température fixe. La relation [7.30] peut être transformée de façon à faire apparaître pour une valeur donnée de θ une forme linéaire en P_g dont on peut tirer par régression linéaire une pente et une ordonnée à l'origine. C'est suffisant pour identifier les

facteurs $A(\theta)$ et $d_c(\theta)$, le troisième, $k\kappa_l(\theta)$, ayant préalablement été déterminé au moyen des mesures à différentes températures.

3.4.4 Transport sous vapeur pure

Pour le transport de liquide couplé avec la filtration de la vapeur pure, la pression gazeuse est celle de la vapeur, $P_v = \varphi(\theta, T)P_{vs}(T)$. La conductivité hydrique K s'exprimant par [6.30] n'est fonction que de θ et T . La température opératoire est donc le seul facteur qu'on peut faire varier pour identifier les contributions de chacune des phases. La relation [6.30] sera mise sous la forme suivante, en négligeant les dépendances mineures vis à vis de la température :

$$\mu_l(T)K(\theta, T) = k\kappa_l(\theta) + A(T)[\varphi(\theta)]^2 \kappa_v(\theta)$$

$$\text{avec } A(T) = \left(\frac{\rho_{vs}(T)}{\rho_l} \right)^2 \frac{\mu_l(T)}{\mu_v(T)} \quad [7.31]$$

Les deux facteurs dépendant de θ sont identifiables en portant $\mu_l(T)K$ en fonction de $A(T)$. On obtient comme précédemment la perméabilité au liquide. Si le poreux est non hygroscopique ou si on dispose par une expérience séparée de l'isotherme de sorption, on accède aussi à la perméabilité relative au gaz.

Pour les poreux sujets à l'effet Klinkenberg, on utilisera l'expression [6.4] du coefficient β_k et la définition [6A.5] du libre parcours moyen. Un terme s'ajoute au second membre de la relation [7.31] :

$$\mu_l(T)K(\theta, T) = k\kappa_l(\theta) + A(T)[\varphi(\theta)]^2 \kappa_v(\theta) + B(T) \frac{\varphi(\theta)\kappa_v(\theta)}{d_c(\theta)}$$

$$\text{avec } B(T) = \frac{M_v}{\pi\sqrt{2}\delta_m^2} \frac{A(T)}{\rho_{vs}(T)} \quad [7.32]$$

On porte $\mu_l(T)K$ en fonction de $A(T)$ et $B(T)$ et on identifie par régression linéaire les trois facteurs fonction de θ comme coefficients du plan obtenu. Si en outre l'isotherme de sorption est connue, on accède aux deux perméabilités relatives et au diamètre de pore caractéristique $d_c(\theta)$.

3.4.5 Analyse critique de la méthode

Dans le domaine des basses saturations en liquide, la question du rôle de chacune des phases dans le processus de transport qui a fait l'objet d'une discussion délicate au chapitre 6 (§ 1.3.2), doit être réexaminée dans le cadre des procédés d'identification expérimentaux.

Si la contiguïté de la phase liquide se maintient jusqu'à la saturation nulle du fait de sa localisation dans la microrugosité des parois de l'espace poreux, on devrait en théorie obtenir par les procédés décrits dans les paragraphes précédents une perméabilité au liquide non nulle jusqu'à élimination totale du liquide. Autre chose est de savoir si la précision des mesures permet de l'évaluer effectivement.

Si en revanche il y a un domaine plus ou moins important de saturation résiduelle, les procédures d'identification devraient donner une perméabilité au liquide nulle dans tout ce domaine. En effet, la phase liquide privée de contiguïté reste néanmoins le siège d'un flux de liquide, mais la valeur de celui-ci est contrôlée par le transport de la vapeur au voisinage des îlots capillaires et le changement de phase sur leur frontière. Dans ces conditions, la viscosité du liquide ne joue aucun rôle dans ce transport dans la phase liquide résiduelle. Les procédés d'identification ne permettront donc pas de distinguer ce flux de celui de la vapeur.

C'est sans importance dans l'optique du traitement des procédés isothermes. Comme on l'avait déjà noté au chapitre 6, la notion de perméabilité au liquide rémanente dans l'état de saturation résiduelle est assez artificielle, et ce débat semble quelque peu byzantin. La vraie question est de savoir si le partage des rôles entre les deux phases est un véritable enjeu pour le transport sous gradient thermique qui sera traité au chapitre 8. Une réponse provisoire est donnée en annexe (§ A.3.1). Un gradient thermique macroscopique peut prendre naissance spontanément sous l'effet du changement de phase. La source thermique locale qui résulte de celui-ci est donnée par la divergence du flux *de la vapeur*. Si celui-ci est incorrectement évalué, si le flux dans les îlots capillaires lui est affecté à tort, l'équation thermique [7A19] s'en trouvera faussée.

On voit ainsi les limites des méthodes proposées, particulièrement dans le domaine de l'état de saturation résiduelle qui est justement celui où le partage des rôles entre les phases est le plus incertain.

3.5 COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET DE DISPERSION HYDRODYNAMIQUE

3.5.1 Cellules de diffusion

Nous traitons de la mesure des coefficients de diffusion effectifs pour deux des processus définis dans la classification du chapitre 6 : diffusion isobare d'un composant gazeux (§ 2.5.2) et diffusion d'un composant dissous en phase liquide immobile (§ 2.6.1).

Les cellules de diffusion employées pour cela sont sensiblement les mêmes dans les deux cas (fig. 7.12). L'échantillon est une plaque de matériau de section S et d'épaisseur a modérée, généralement centimétrique, afin de limiter la durée de la mesure. Un dispositif de maintien doit être prévu pour les matériaux granulaires.

Les chambres amont et aval peuvent être équipées de dispositifs de circulation de la solution ou du gaz. Différents modes de pilotage sont possibles :

- On peut injecter une dose donnée du composant dans le compartiment amont et la laisser diffuser à travers la plaque jusqu'à l'équilibre, qui se traduira par l'égalité des concentrations dans les deux chambres. Les dispositifs de circulation peuvent fonctionner en circuit fermé durant l'expérience, uniquement pour assurer l'uniformité des concentrations dans chacune des chambres.
- On peut aussi maintenir la concentration constante dans les deux chambres en faisant circuler en continu dans chacune une solution (ou un mélange gazeux) de concentration contrôlée. Le processus devient asymptotiquement stationnaire aux temps longs.

- Une variante de cette méthode consiste à réduire à néant le volume de la chambre aval et à y condamner tout dispositif de circulation. Dans ces conditions, la condition imposée à l'aval est du type Neumann à flux nul. La diffusion s'achève asymptotiquement par l'équilibre à la concentration imposée à l'amont.

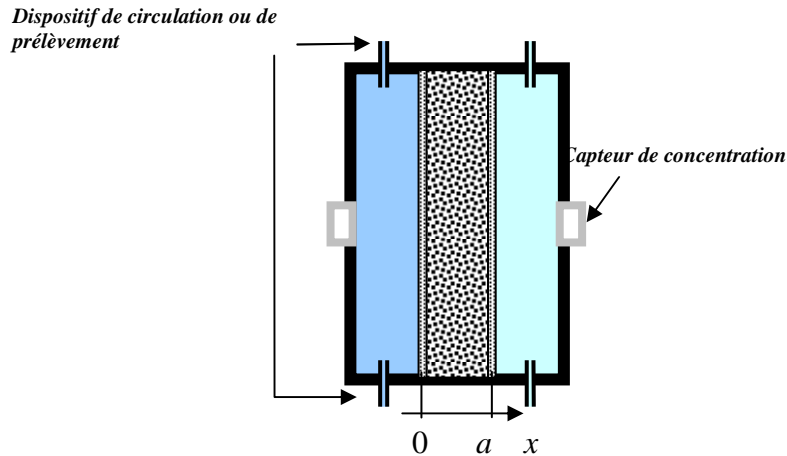


Fig. 7.12 Cellule de diffusion

Selon le mode de pilotage, différents dispositifs de mesure peuvent être utilisés. Les capteurs de concentration peuvent être des capteurs de conductivité électrique lorsqu'il s'agit d'un soluté ionique. En phase gazeuse, on peut faire diffuser un gaz radioactif tel que le krypton et mesurer la concentration dans chacune des chambres au moyen de détecteurs de rayonnement¹.

A défaut de capteur de concentration adéquat, les dispositifs de circulation peuvent être utilisés pour prélever et doser périodiquement la solution.

Ils peuvent être également utilisés pour mesurer le flux du composant diffusant à travers la face aval, et facultativement à travers la face amont. C'est indispensable avec le second procédé de pilotage puisque les deux concentrations étant imposées, le flux est la seule information qu'on peut tirer du dispositif. Un débit réglé Q de solution (ou de gaz) traverse la chambre. Au passage, elle s'enrichit légèrement en soluté. L'accroissement de concentration Δc_k entre l'entrée et la sortie de la chambre correspond au flux de soluté qui y entre :

$$\rho_l Q \Delta c_k = j_k S$$

Il peut être mesuré au moyen de capteurs ou par prélèvement et dosage. Le débit de circulation doit être optimisé de façon à obtenir un accroissement de concentration mesurable tout en assurant dans la chambre une concentration raisonnablement stable au cours du temps.

¹ L. Bruckler, B.C. Ball, P. Renault, Laboratory estimation of gas diffusion coefficient and effective porosity of soils, *Soil Science*, vol. 147 N°1, pp 1-10 (1989)

Tous ces procédés sont non spatialisés et transitoires. Pour les deux derniers, lorsque la diffusion répond à une équation linéaire, il existe une solution analytique établie en annexe (§ A.7.2) permettant d'exploiter les mesures et débouchant sur la valeur de la diffusivité. La capacité doit être déterminée par une expérience statique séparée si on veut identifier le coefficient de diffusion.

Pour le premier procédé de pilotage en revanche, on doit avoir recours à une simulation numérique même si la diffusion est linéaire, et à une méthode inverse d'identification.

Signalons enfin la possibilité de compléter l'information obtenue avec le second ou troisième procédé de pilotage par des mesures spatialisées¹. On interrompt le processus avant que soit atteint le régime stationnaire ou l'équilibre final. On réalise au moyen d'un outil ad hoc, baptisé « grignoteuse » par ses inventeurs, des prélèvements de matière poreuse par couches millimétriques. Le soluté, qu'il soit fixé ou contenu dans la solution interstitielle, est dosé dans ces échantillons, donnant lieu à un profil de concentration instantané. Dans la mesure où la diffusion a été interrompue avant que la face aval soit contaminée, ce profil peut être traité comme un profil de Boltzmann et donner lieu au calcul de la diffusivité par la méthode indiquée au paragraphe 3.3.1 pour la diffusivité hydrique.

3.5.2 Advection-diffusion-dispersion en phase liquide : colonnes chromatographiques

La **colonne chromatographique** est un dispositif qui tient à la fois du perméamètre (Fig. 7.9-a) et de la cellule de diffusion (Fig. 7.12). La colonne a généralement quelques dizaines de centimètres de longueur. Un écoulement à débit contrôlé est réalisé au moyen d'une pompe, généralement de type péristaltique. Le liquide injecté en amont est une solution pouvant contenir un ou plusieurs composants dissous. Au moyen d'un système de vannes multivoies, on contrôle la concentration de la solution injectée, et on réalise des sollicitations en concentration ou en flux du type échelon ou créneau, pouvant s'approcher de l'impulsion. La réponse du système, enregistrée dans la section aval où la solution s'écoule librement, est la répartition spatio-temporelle de la concentration ou de la densité de flux du composant dissous. Cette réponse est appelée *courbe de percée*. Elle est enregistrée par analyse de prélèvements réalisés au moyen d'un collecteur de fractions, ou si possible par capteur chimique.

Les colonnes chromatographiques peuvent être utilisées au laboratoire dans le but de déterminer le coefficient de diffusion-dispersion (chap. 6, § 2.6.2), et si possible d'identifier l'importance de chacun de ces deux mécanismes.

Traceurs, adsorption et facteur de retard

Outre le coefficient de diffusion-dispersion, le second facteur essentiel du transport est la capacité γ du poreux vis à vis du soluté (chap. 6, § 2.6.1) qui s'identifie à la porosité ε lorsque le soluté n'est pas adsorbable sur le solide. On dit dans ce cas qu'il s'agit d'un *traceur* du

¹ Olivier Francy, Raoul François, Measuring chloride diffusion coefficients from non-steady-state diffusion tests, *Cement and concrete research*, vol 28, pp 947-953 (1998)

solvant (l'eau en général) parce qu'il est transporté avec la phase liquide, principalement par advection, sans interaction avec la phase solide. En principe, les meilleurs traceurs de l'eau sont les molécules constituées des isotopes radioactifs de l'hydrogène et de l'oxygène.

La capacité d'adsorption est une propriété du couple solide-soluté. Dans le domaine de l'environnement, l'un des enjeux de l'analyse chromatographique est de caractériser la capacité d'interaction des différents types de sols naturels avec les matières polluantes. Dans l'expérimentation en colonne chromatographique, l'adsorption a pour effet de ralentir le transport advectif. Elle se traduit dans certaines conditions par le *facteur de retard* r .

En dehors de l'investigation expérimentale, la chromatographie peut également être utilisée comme procédé industriel de séparation des différentes espèces présentes dans une solution, dans la mesure où elles ont des facteurs de retard suffisamment différents. On optimisera la sélectivité du procédé en choisissant un matériau présentant des affinités bien différentes vis à vis des composés qu'on cherche à séparer.

Le modèle linéaire

L'identification expérimentale du coefficient de transport D et de la capacité γ peut être conduite dans les meilleures conditions lorsque l'équation d'advection-diffusion qui régit le processus est linéaire (§ A.1.4), c'est à dire lorsque les deux coefficients sont constants. C'est l'hypothèse que l'on admet, quitte à constater *a posteriori* qu'elle ne convient pas. On admet que, si adsorption il y a, l'isotherme d'adsorption est linéaire. Le *facteur de retard* r est alors le rapport entre la capacité du poreux vis à vis du soluté étudié γ et la capacité vis à vis d'un traceur, ε : $\gamma = r\varepsilon$.

Les éléments permettant d'interpréter la courbe de percée en réponse à une sollicitation impulsionnelle sont donnés en annexe (§ A.1.4). Ils sont résumés sur la figure 7A.2 reproduite ci-après, qui contient toutes les indications nécessaires. Le nombre de Péclet¹ qui figure comme paramètre est défini par :

$$p = Pe = \frac{Va}{D} \qquad \text{rappel [7A.10]}$$

Il comporte la vitesse de Darcy de l'écoulement V et la longueur de la colonne a qui sont connues et le coefficient de diffusion-dispersion D qui est en revanche à identifier au moyen de la courbe de percée expérimentale.

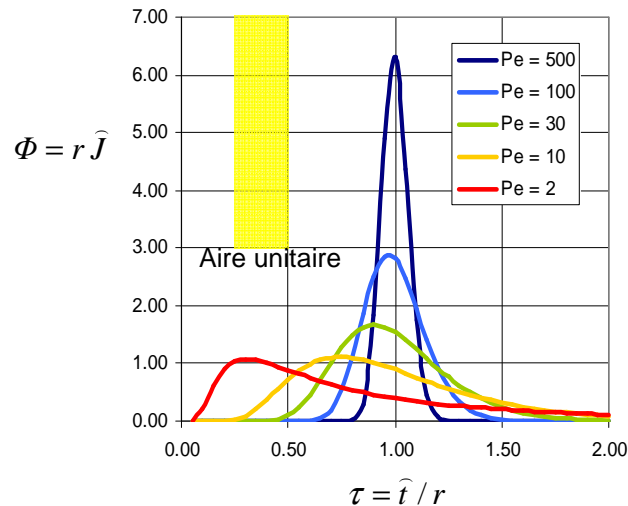
Le second facteur à identifier est le facteur de retard r . Il figure sur les courbes de percée théoriques telles qu'elles sont présentées figure 7A.2, où on trouve en abscisse \hat{t}/r et en

¹ Le nombre de Péclet défini ici caractérise les conditions expérimentales, impliquant en particulier la vitesse d'écoulement opératoire et la longueur de la colonne. Il est bâti sur le coefficient D qui inclut la dispersion hydrodynamique souvent dominante. Il n'a qu'un lointain rapport avec le nombre de Péclet introduit à propos de macroscopisation au chapitre 5 (§ 4.3.4 et A.6) qui est bâti sur un diamètre de pore caractéristique et le coefficient de diffusion moléculaire.

ordonnée $r\hat{J}$. Le temps t et la densité de flux de soluté J sont adimensionnalisées de la façon suivante :

$$\hat{t} = \frac{V}{\varepsilon a} t \quad \hat{J} = \frac{\varepsilon a}{m_s V} J \quad \text{d'après [7A.12] et [7A.13]}$$

où figurent ε , a , V , ainsi que la masse de soluté introduite dans la colonne durant la sollicitation impulsionnelle, m_s (kg m^{-2}). Tous ces éléments sont connus ou mesurés au cours de l'expérience.



[Reproduction] Fig. 7A.2 Réponse en $\tilde{x} = 1$ à l'impulsion de flux

Le temps adimensionnel est défini de telle façon que $\hat{t} = 1$ correspond à la durée de balayage de tout le volume poreux de la colonne par l'écoulement. Autrement dit, c'est le temps de percée d'une impulsion de traceur parfait ($r = 1$) qui serait transportée par pure advection dans l'écoulement. C'est pourquoi les courbes théoriques de percée du traceur parfait (fig. 7A.2) qui correspondent aux grands Péclet présentent un pic prononcé localisé en $\hat{t} = 1$. On constate aussi que plus le Péclet est grand, plus la courbe est symétrique. Par ailleurs, l'aire comprise sous chacune des courbes (moment d'ordre 0) est unitaire, car elle représente sous forme adimensionnelle la masse de soluté injectée au cours de la sollicitation impulsionnelle.

Identification des paramètres r et p

Les deux paramètres liés aux propriétés de transport, r et p , s'identifient en comparant les courbes de percée théoriques et la courbe de percée expérimentale adimensionnalisée $\hat{J}(\hat{t})$. La procédure détaillée en annexe (§ A.1.4) fait appel aux moments d'ordre 1, 2, voire 3 de ces fonctions.

L'identification est grandement facilitée lorsque l'expérimentation a été conduite sous un Péclet assez grand pour que la courbe de percée expérimentale se présente sous la forme d'un pic étroit bien localisé en \hat{t}_{pic} . On en tire immédiatement $r = \hat{t}_{pic}$. p peut ensuite être identifié simplement au moyen de la hauteur ou de la largeur du pic (moment d'ordre 2 ou écart-type).

Lorsque au contraire on obtient une réponse étalée dans le temps, on aura intérêt si possible à réitérer l'essai sous une vitesse d'écoulement plus grande.

Comportements déviants

Lorsque la courbe de percée expérimentale adimensionnée ne coïncide avec aucune des courbes théoriques, il faut remettre en cause le modèle fondé sur l'équation de diffusion-advection linéaire, et en appeler à l'œil de l'expert pour tenter d'expliquer son inadéquation.

La plus simple anomalie qu'on puisse rencontrer est la non restitution de la totalité de la masse de soluté injectée. L'aire comprise sous la courbe de percée expérimentale adimensionnée est inférieure à l'unité. Pas besoin d'être grand spécialiste pour en conclure qu'une partie du soluté est restée coincée dans la colonne, fixée par adsorption ou réaction irréversible sur la matrice solide.

En dehors de ce cas, les distorsions de la courbe de percée peuvent s'expliquer simplement par le fait que l'isotherme d'adsorption est significativement non linéaire. En retenant une des formes d'isothermes classiques (isothermes du type Langmuir, ou Freundlich), on peut tenter l'identification des paramètres par simulation numérique et méthode inverse. Il est cependant préférable, mais peut-être plus coûteux, de déterminer l'isotherme au moyen d'une expérience statique complémentaire. On peut aussi, comme pour l'identification de la diffusivité hydrique (§ 3.3.2), procéder par sollicitations de faible amplitude. À l'entrée de la colonne initialement balayée par une solution de concentration donnée, on applique un créneau de concentration d'amplitude suffisamment faible pour que la capacité puisse être considérée comme constante dans cet intervalle.

Une analyse intéressante des distorsions par rapport au comportement prévu par le modèle linéaire est proposée sous le nom de « modèle MIM » : *eau mobile, eau immobile*. L'idée de base est qu'une partie de l'espace poreux ne participant pratiquement pas à l'écoulement darcien n'est accessible au soluté que par diffusion moléculaire. Le brassage opéré par la dispersion hydrodynamique est supposé inopérant pour l'eau immobile, ce qui oblige à prendre en compte un mécanisme d'échange des solutés entre eau mobile et eau immobile contrôlé par la peu efficace diffusion moléculaire. Ce concept s'apparente clairement aux processus de transport se déroulant hors équilibre local, tels qu'ils ont été évoqués au chapitre 5 (§ 3.3.3), en particulier aux « modèles à deux températures ».

Enfin, la méthode chromatographique est exploitée, particulièrement dans le domaine du génie chimique, de la géochimie et des sciences de l'environnement, pour étudier une grande diversité de processus hors du champ du simple transport advectif-diffusif-dispersif : réactions chimiques, transport des colloïdes et des contaminants qu'ils peuvent porter, développement et transport des colonies bactériennes, biofilms, colmatage des poreux ...

Diffusion moléculaire et dispersion hydrodynamique

Dans les conditions de la colonne chromatographique, le coefficient D peut être considéré comme la somme du coefficient de diffusion moléculaire effectif et d'un coefficient de dispersion hydrodynamique dépendant de la vitesse d'écoulement¹ :

$$D = D_{ef} + D_{disp} \quad D_{disp} = A(Pe_m)V \quad Pe_m = \frac{Vd_c}{D_0} \quad \text{d'après [5.27] et [5.28]}$$

La *dispersivité* A dépend du nombre de Péclet *microscopique* Pe_m défini sur la base de la vitesse de Darcy, du coefficient de diffusion moléculaire en phase liquide libre, et d'un diamètre de pore caractéristique. Le coefficient de dispersion dépend donc *a priori* non linéairement de la vitesse d'écoulement.

En réalisant avec un traceur des expériences chromatographiques à différentes vitesses d'écoulement, il est possible en principe d'établir la variation du coefficient D en fonction de la vitesse, et d'en déduire d'une part le coefficient de diffusion effectif dépendant de la vitesse, et d'autre part la dispersivité et sa dépendance vis à vis de la vitesse². La méthode se heurte cependant à des difficultés pratiques aux faibles vitesses. D'une part, le processus de transport dominé par la diffusion moléculaire devient très lent. D'autre part, le procédé d'identification de D aux faibles Péclet est précaire en raison de la définition confuse des courbes de percée (fig. 7A.2).

3.6 STRUCTURE POREUSE ET PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

3.6.1 Analyse dimensionnelle et similitude morphologique des poreux

Certaines des propriétés des milieux poreux intervenant dans les lois de transport découlent directement et exclusivement de la microstructure de l'espace poreux. Elles se reconnaissent aux unités dans lesquelles elles s'expriment : elles peuvent être adimensionnelles, comme la porosité, le facteur de tortuosité et les perméabilités relatives, ou s'exprimer au moyen de l'unité de longueur comme la perméabilité intrinsèque (m^2).

¹ Rappelons que la dispersion hydrodynamique est caractérisée par un tenseur de dispersion nécessairement non isotrope (chap. 5, § 4.3.4). Au mieux, on peut le réduire à deux coefficients, l'un longitudinal, l'autre transversal, par rapport à la direction de la vitesse de Darcy. Dans le cas, qui est celui de la colonne chromatographique, du transport dans un champ de vitesse uniforme et d'une concentration ne dépendant que de la coordonnée x , seul est en jeu le coefficient de dispersion longitudinal. Ce procédé ne nous apprend rien en revanche sur le coefficient de dispersion transversal.

² Pour être complet, rappelons qu'en toute rigueur la théorie de la macroscopisation prévoit que le coefficient de diffusion effectif lui-même dépend de la vitesse de Darcy (Chap. 5, § 4.3.4 et A.6). Diffusion et dispersion sont en principe des phénomènes couplés dépendant tous deux de la vitesse de Darcy. Toutefois la diffusion avec un coefficient constant est dominante aux faibles Péclet, tandis qu'aux grands Péclet, la dispersion domine avec un coefficient variant fortement avec le Péclet.

En effet, la microstructure de l'espace poreux se décrit d'une part par la morphologie qu'on exprime souvent en pratique par la distribution du « diamètre » des pores d et leur mode d'interconnexion au sein d'un réseau poreux, d'autre part par un facteur d'échelle s'exprimant généralement par un diamètre de pore caractéristique d_0 . La distribution porométrique $\eta(d)$ (chap. 3, § 1.1.2) peut être considérée comme fonction du diamètre de pore adimensionnel :

$$\tilde{d} = \frac{d}{d_0} \quad \eta(\tilde{d})$$

Des structures poreuses sont dites *semblables* si elles ont la même morphologie et ne diffèrent que par le diamètre caractéristique d_0 . Leurs distributions porométriques $\eta(\tilde{d})$ sont identiques.

La similitude parfaite ne peut être réalisée que pour des poreux artificiels comme des empilements de billes calibrées. Pour les poreux naturels, la similitude approchée peut être suffisante dans certains cas pour estimer au moyen des lois d'échelle les principales propriétés d'une série de poreux à partir d'une mesure effectuée sur l'un d'eux. En pratique on peut admettre trois conditions pour que deux poreux soient en similitude approchée :

- les porosités sont du même ordre de grandeur
- les distributions porométriques sont assez régulières, c'est à dire ne présentent pas de particularités manifestes telles que la bimodalité
- elles présentent sur l'échelle des diamètres adimensionnels des étalements du même ordre.

En ce qui concerne les propriétés d'équilibre et de transfert ne dépendant que de la microstructure, on peut établir des *lois d'échelle* s'appliquant aux poreux semblables. Chaque fois qu'une propriété s'exprime par le produit d'un facteur ne dépendant que de la microstructure via la distribution porométrique et d'un facteur dépendant de la température et de la pression, on peut énoncer des règles de similitude.

Caractéristique capillaire

Selon la loi de Laplace [1.2], pour un liquide de tension interfaciale et d'angle de contact donné, la caractéristique capillaire de référence $\theta(\Psi)$ est déterminée par la microstructure (chap. 3, § 1.2.1) :

$$\Psi(\theta) = -\frac{4\sigma \cos \alpha}{d(\theta)} = -\frac{4\sigma \cos \alpha}{d_0} \frac{1}{\tilde{d}(\theta)} \quad \theta = \eta(\tilde{d}) \quad \text{d'après [3.1]}$$

Il en découle qu'à température donnée, les *caractéristiques capillaires de référence* de deux poreux semblables se déduisent l'une de l'autre par une *affinité selon l'axe des potentiels* dont le rapport est l'inverse du rapport des diamètres caractéristiques d_0 .

Coefficients de diffusion effectifs (fluides immiscibles)

Tel qu'il a été défini au chapitre 6 (§ 1.1.2) pour deux fluides immiscibles occupant l'espace poreux :

$$D_m^{ef}(\theta) = \theta \tau_m(\theta) D_m^0 \quad D_n^{ef}(\theta) = (\varepsilon - \theta) \tau_n(\theta) D_n^0 \quad \text{rappel [6.1]}$$

le coefficient de diffusion effectif pour chacun des deux fluides est déterminé par sa fraction volumique et par le facteur de tortuosité, grandeurs adimensionnelles qui découlent de la microstructure toutes deux fonctions de la saturation. Il en résulte que pour deux fluides donnés, à pression, température et saturation données, *des poreux semblables ont les mêmes coefficients de diffusion effectifs*.

Cependant, cette règle de similitude ne s'applique pas au cas de la diffusion gazeuse « en régime intermédiaire » dans les milieux sujets à l'effet Knudsen. En effet, le facteur réducteur β_D (chap. 6, § 1.2.2) s'exprime par :

$$\beta_D = \left[1 + \frac{l_m}{d_c(\theta)} \right]^{-1} \quad \text{avec} \quad l_m \propto \frac{T}{P_g}$$

Le rapport des facteurs β_D de deux poreux semblables n'est pas lié au rapport de leurs diamètres caractéristiques d_0 indépendamment du libre parcours moyen.

Coefficient d'effusion pure

En revanche, une loi de similitude peut être établie pour le cas extrême opposé, lorsque le transport d'une espèce gazeuse a lieu sous le régime d'effusion pure. Cela se produit chaque fois que tous les pores du milieu sont très petits par rapport au libre parcours moyen, c'est à dire, à porométrie donnée, pour les pressions gazeuses suffisamment faibles, ou, à pression donnée, pour les corps de porométrie suffisamment fine. Le coefficient d'effusion pour un pore de diamètre d s'exprime par :

$$E = \frac{1}{3} \bar{v} d = \frac{\bar{v}(T) d_0}{3} \tilde{d} \quad \text{d'après [6A.11]}$$

Au sein d'un réseau de pores partiellement occupé par un liquide, on pourra définir un coefficient d'effusion effectif dépendant de la saturation en liquide immiscible de la forme :

$$E_{ef}(\theta) = \frac{\bar{v}(T) d_0}{3} \tilde{d}_c(\theta)$$

Les coefficients d'effusion pure effectifs de deux poreux semblables sont ainsi, pour une même saturation en liquide et une même température, *dans le rapport de leurs diamètres caractéristiques d_0* .

Diffusion de vapeur condensable

En ce qui concerne la diffusion de la vapeur d'un *liquide volatil* dans les corps macroporeux qui sont *exempts d'effet Knudsen* dans les conditions de l'environnement courant, on peut admettre avec une bonne fiabilité qu'à saturation, température et pression données les coefficients de diffusion effectifs de deux milieux macroporeux semblables sont égaux. Si en effet on considère que la phase liquide présente une capacité de transport infinie par rapport à la phase gazeuse (chap. 6, § 1.3.3 et A.6), on conçoit que le changement de phase se traduit pour les deux milieux par des déviations des chemins de diffusion au sein de l'EVR qui sont

en similitude géométrique. Le facteur de tortuosité se trouve donc majoré de même façon, indépendamment des propriétés de transport du liquide.

Perméabilité

La *perméabilité intrinsèque* d'un poreux ne dépend que de la microstructure et s'exprime en m^2 (chap. 5, § 4.2.2). Cela suffit à montrer que ce coefficient (ou ce tenseur pour les poreux anisotropes) est, pour des poreux semblables, *proportionnel au carré du diamètre caractéristique* de la distribution d_0 . Les *perméabilités relatives* fonction de la saturation définies pour l'occupation de l'espace poreux par deux fluides immiscibles (chap. 6, § 2.2.1), quantités adimensionnelles, *sont identiques à saturation donnée* pour deux poreux semblables.

Comme pour la diffusion, ces lois de similitude sont en défaut pour la filtration d'un gaz transporté « en régime intermédiaire » dans les milieux sujets à l'effet Klinkenberg. À la limite, lorsque tous les pores sont très petits par rapport au libre parcours moyen, la filtration du gaz se confond avec l'effusion pure, avec la règle de similitude déjà énoncée.

Quant à la filtration de la *vapeur d'un liquide volatil* en l'absence d'effet Klinkenberg, on peut vraisemblablement étendre la conclusion énoncée pour la diffusion : les *perméabilités relatives à la vapeur* de deux poreux semblables sont *identiques*, dans la mesure où la capacité de transport de la phase liquide est très grande par rapport à celle de la vapeur pour toutes les tailles de pore.

Une réserve doit pourtant être faite pour le transport à haute température, où le contraste entre les capacités de transport tend à diminuer et n'est plus nécessairement suffisant pour justifier cette règle de similitude, particulièrement dans le domaine des saturations faibles et moyennes (chap. 6, § A.5.4). En effet, l'interaction entre le transport dans chacune des deux phases se complexifie et peut mettre en jeu les viscosités et masses volumiques respectives de chacune des deux phases, de sorte que la microstructure n'est plus le seul facteur déterminant des perméabilités relatives.

3.6.2 Méthodes élémentaires d'estimation des propriétés de transport

Facteur de tortuosité

En ce qui concerne les poreux granulaires saturés d'un liquide ou d'un gaz où le coefficient de diffusion d'un composant donné est indépendant de la taille de pore, la théorie du milieu effectif (TME, chap. 5, § A.7.1) donne lieu à une évaluation du coefficient de tortuosité-constriction (chap. 6, § A.4.2, relation [6A.23]) sur la base de deux caractéristiques de l'espace poreux : la porosité ε et un facteur de forme γ des grains solides. En l'absence de tout critère permettant de déterminer ce dernier, on pourra admettre la forme sphérique pour laquelle $\gamma = 1/3$, donnant le facteur de tortuosité suivant :

$$\tau = \frac{2}{3 - \varepsilon} \quad [7.33]$$

Ce résultat peut être généralisé au cas où l'espace poreux est occupé par deux fluides immiscibles. Si le fluide mouillant est considéré comme le composant continu, le fluide non mouillant constituant comme le solide des inclusions sphériques, il suffit de remplacer ε par θ . Dans le cas contraire, on remplacera ε par $\varepsilon - \theta$:

$$\tau_m = \frac{2}{3-\theta} \quad \tau_n = \frac{2}{3-(\varepsilon-\theta)} \quad [7.34]$$

Rappelons les réserves qui s'imposent sur ces évaluations qui ne sont à employer que faute de mieux. Elles sont fondées sur les relations de la TME appliquées dans des conditions où en principe elle ne sont pas valables, la fraction volumique des inclusions pouvant être du même ordre que celle du composant continu. Par ailleurs, la TME ne peut rendre compte du cas où les fluides sont tous deux continus. Ces évaluations ne présentent pourtant pas d'incohérence majeure, mais elles ne rendent pas compte de la rupture de contiguïté de chacune des phases ni par conséquent des domaines de saturation résiduelle.

Perméabilité intrinsèque

Les évaluations élémentaires de la perméabilité intrinsèque se fondent sur l'analogie entre la loi de Darcy et la loi de Poiseuille, donnant lieu à la notion de diamètre hydraulique (chap. 5, § 4.2.2) :

$$k = \varepsilon \tau_h \frac{d_h^2}{32} \quad [7.35]$$

Le facteur de *tortuosité hydraulique* τ_h est en principe beaucoup plus faible que celui qui caractérise le coefficient de diffusion. En effet, dans le cas de la filtration, le phénomène de *constriction* lié à l'interconnexion de pores de diamètre différent est fortement amplifié du fait que la capacité de transport d'un pore dépend, selon la loi de Poiseuille, de son diamètre. L'évaluation [7.33] du facteur de tortuosité conduit donc à surestimer la perméabilité, d'autant plus que la distribution porométrique est plus large.

Le diamètre hydraulique d_h a fait l'objet d'une évaluation très grossière au chapitre 5 (§ 4.2.2) à partir de la porosité et de la surface spécifique A , fondé sur une représentation du poreux comme un faisceau de tubes de diamètre uniforme :

$$d_h = \frac{4\varepsilon}{A} \quad \text{soit} \quad k = \varepsilon \tau_h \frac{1}{2} \left[\frac{\varepsilon}{A} \right]^2 \quad [7.36]$$

La formule de *Kozeny-Carman* de son côté se fonde sur le schéma d'un poreux granulaire à grains sphériques de diamètre uniforme D :

$$d_h = \frac{2\varepsilon}{3(1-\varepsilon)} D \quad \text{soit} \quad k = \varepsilon \tau_h \frac{D^2}{72} \left[\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right]^2 \quad [7.37]$$

La théorie de la percolation donne lieu à une évaluation de la perméabilité intrinsèque proposée par *Thompson, Katz et Krohn*¹ :

$$k = \varepsilon\tau \frac{d_h'^2}{32} \quad d_h' = 0.376 d_c \quad \text{ou} \quad k = \varepsilon\tau \frac{d_c^2}{226} \quad [7.38]$$

Dans la démarche de ces auteurs qui sera détaillée au chapitre 9, le facteur de tortuosité τ est celui qui détermine avec la porosité le coefficient de diffusion effectif (ou, pour les auteurs, la conductivité électrique effective de la phase liquide saturante). Le produit $\varepsilon\tau$ est l'inverse de ce que les géologues appellent *facteur de formation*.

Le diamètre hydraulique d_h' intègre les effets de constriction supplémentaires qui affectent la filtration. Il est lié au *diamètre critique* d_c , le plus grand diamètre de l'ensemble des pores qui contrôlent la contiguïté des chemins de circulation du fluide saturant l'espace poreux. En d'autres termes, si tous les pores de diamètre inférieur à d_c sont retirés du réseau poreux, celui-ci perd sa contiguïté. Le diamètre d_c correspond au *seuil de percolation* d'un fluide non mouillant mis en évidence par la porométrie au mercure (chap. 3, § 1.2.2, 3.3 et A.8). Le facteur 0.376 qui figure dans [7.38] est lié aux *exposants universels* de la Théorie de la percolation.

Les hypothèses qui fondent le raisonnement de *Thompson et al* sont lourdes. La relation [7.38] ne peut donc être considérée que comme une évaluation grossière du diamètre hydraulique, *a priori* toutefois meilleure que celles qui précèdent. Les pétroliers proposent en outre une valeur empirique du coefficient numérique pour chaque type de formation géologique.

En ce qui concerne l'évaluation de la perméabilité au gaz saturant l'espace poreux, on peut proposer, indépendamment du mode d'évaluation du diamètre hydraulique, une correction de la relation générique [7.35] pour représenter l'effet Klinkenberg (chap. 6, § 1.2.3) :

$$k = \varepsilon\tau_h \frac{d_h^2}{32} \left[1 + \frac{16 l_m}{3 d_h} \right] \quad [7.39]$$

3.6.3 Caractéristique capillaire et perméabilité relative : le modèle de Mualem

Le modèle de Mualem² est fondé sur une représentation schématique du poreux mettant en valeur le rôle de la distribution porométrique et de la connexion entre pores de diamètres différents au sein de l'espace poreux. Une tranche représentative du poreux est schématisée

¹ A.H. Thompson, A.J. Katz, C.E. Krohn, The microgeometry and transport properties of sedimentary rocks, *Adv. Phys.*, 36 (5), 1987.

² Van Genuchten, article cité au chapitre 3 : A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society American Journal*, vol. 44, 1980.

par l'assemblage en parallèle d'éléments constitués de l'association en série de deux pores cylindriques de diamètre différents. La statistique des couples de diamètres est déterminée de façon à respecter dans la tranche représentative la distribution porométrique, laquelle est expérimentalement accessible par la caractéristique capillaire de drainage, admise comme caractéristique « de référence » (chap. 3, § 1.2.1).

Pour chaque état de saturation, la conductance hydraulique des éléments dont les deux pores constitutifs sont occupés par le liquide est calculée, et la somme de ces conductances donne accès à une évaluation partielle de la perméabilité relative. Le schéma, de type série-parallèle, ne peut évidemment rendre compte de l'effet de tortuosité qui doit être évalué empiriquement. D'autre part, on ne cherche à évaluer au moyen de ce schéma ni la saturation résiduelle en liquide, ni la perméabilité intrinsèque.

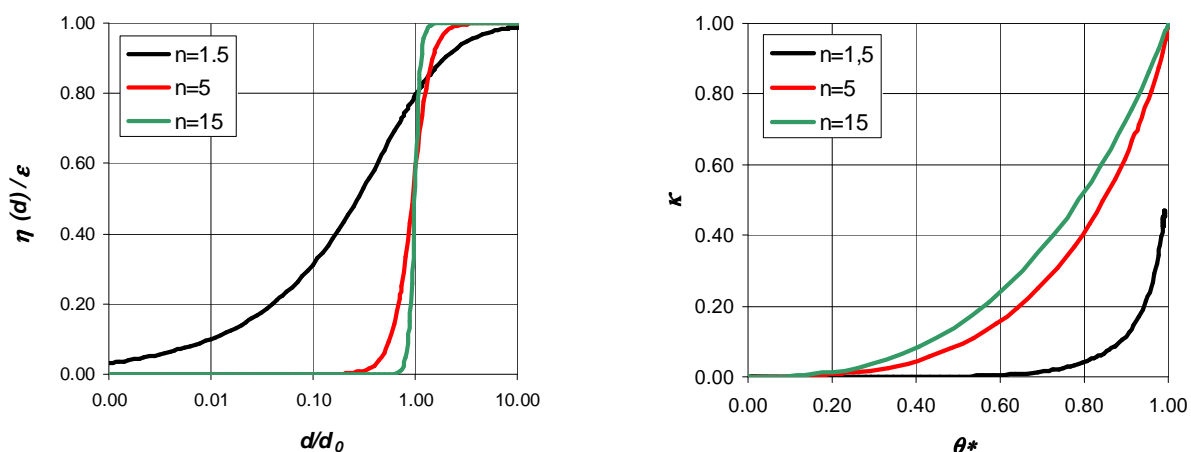


Fig.7.13 Distributions porométriques de Van Genuchten. Perméabilités relatives selon Mualem

Dans l'article cité, Van Genuchten a proposé différentes formes explicites de la perméabilité relative au liquide en associant le schéma de Mualem avec la formule [3.2] décrivant la caractéristique capillaire de référence et la distribution porométrique correspondante :

$$\theta^* = \frac{\theta - \theta_{rm}}{\theta_s - \theta_{rm}} = \left[1 + \left(\frac{P_c}{P_{c0}} \right)^n \right]^{-m} = \left[1 + \tilde{d}^{-n} \right]^{-m} \quad \text{d'après [3.2]}$$

En particulier, en retenant – par pure commodité de calcul – la condition $m = 1 - 1/n$, il parvient à l'expression suivante :

$$\kappa = \sqrt{\theta^*} \left[1 - (1 - \theta^{*1/m})^m \right]^2 \quad [7.40]$$

où le premier facteur est une évaluation arbitraire de l'effet de tortuosité¹.

Pour les petites valeurs de θ^* , cette formule se réduit à une loi puissance :

$$\kappa \approx m^2 \theta^{*(1/2+2/m)}$$

Compte tenu des hypothèses arbitraires précédemment introduites, on ne perdra pas grand chose en matière de « prédiction » à adopter plus simplement sur tout le domaine de saturation la loi puissance, qui ne se différencie pas beaucoup de la précédente pour les valeurs assez grandes de n ou m :

$$\kappa = \theta^{*\alpha} \quad \text{avec } \alpha = \frac{1}{2} + \frac{2}{m}$$

La figure 7.13 montre trois distributions porométriques du type [3.2] et les perméabilités relatives correspondantes selon [7.40]. On observe que plus la distribution porométrique est étalée, plus la croissance de la perméabilité relative est aiguë et plus l'exposant α est grand. Cela confirme les prévisions qualitatives du chapitre 6 (§ 1.1.3). Pour $n = 5$ ($m = 0.8$), α est égal à 3, valeur couramment considérée comme assez représentative pour les poreux à distribution modérément étalée.

3.6.4 Perméabilité intrinsèque : ordres de grandeur

Parmi les formules d'évaluation de la perméabilité intrinsèque à partir de la structure poreuse, celle de Thompson *et al* [7.38] semble la plus générale. Cet ordre de grandeur, évalué avec $\varepsilon\tau = 0.2$ et un préfacteur $1/200$, est donné dans le tableau ci-dessous. Y figure également la conductivité hydraulique à saturation correspondante estimée pour l'eau liquide ainsi que le potentiel capillaire en colonne d'eau correspondant au diamètre critique. Ces données sont reproduites sur la figure 7.14 qui complète avec l'évaluation de la perméabilité l'aperçu des propriétés capillaires des matériaux poreux donné au chapitre 3.

Cette estimation est globalement en accord avec celle qui est généralement reconnue en physique des sols². Entre physiciens des sols d'une part et géologues et ingénieurs civils d'autre part, il semble cependant qu'il y ait une divergence sur l'étendue porométrique et la perméabilité de ce que les uns et les autres appellent « argile ».

¹ Comme on l'a indiqué au chapitre 5 (§ 4.3.2), la notion de tortuosité recouvre à la fois l'effet de la courbure des lignes de flux et l'effet des changements de section dans les chemins de transport. Le schéma de Mualem rend compte du second de ces effets, mais non du premier, qui est censé être représenté par ce premier facteur dans [7.40].

² Daniel Hillel *Fundamentals of soil physics*, Academic Press, 1980.

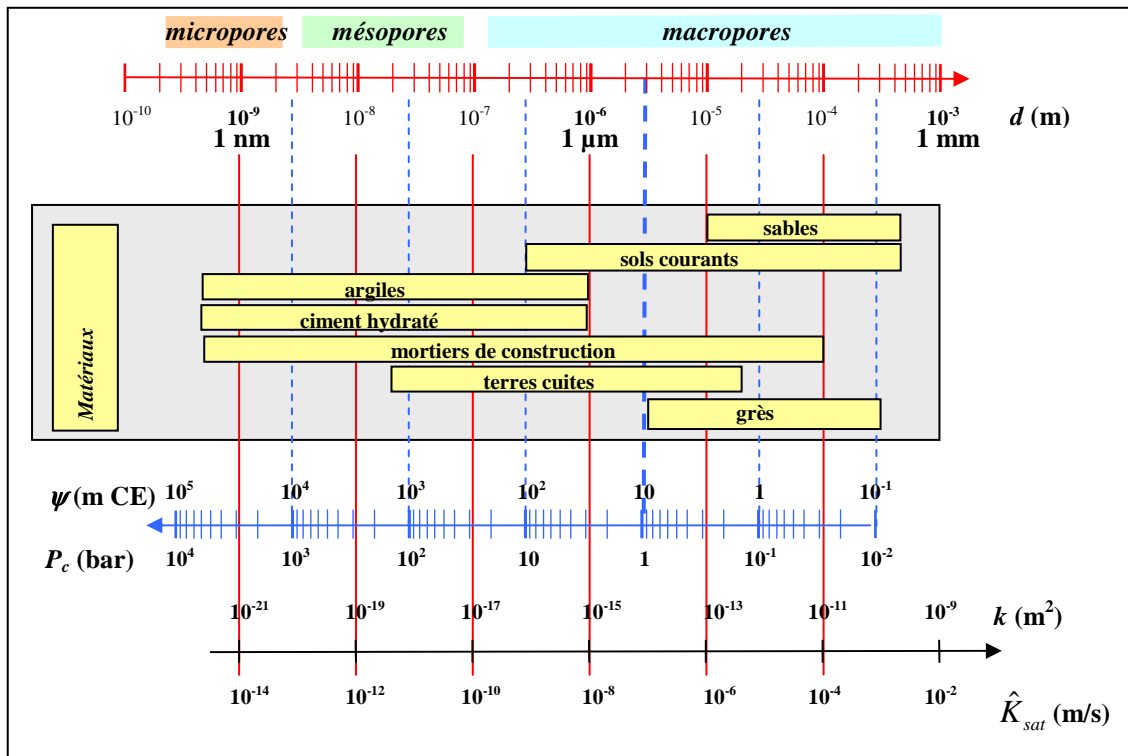


Fig. 7.14 Distribution porométrique de quelques matériaux, étalement correspondant de leur caractéristique capillaire (eau à 20°C) et évaluation de la perméabilité intrinsèque.

d_c m	k m^2	\hat{K}_{sat} $m\ s^{-1}$	$\hat{\psi}(d_c)$ m
10^{-3}	10^{-9}	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	10^{-11}	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-1}$
10^{-5}	10^{-13}	10^{-6}	3
10^{-6}	10^{-15}	10^{-8}	30
10^{-7}	10^{-17}	10^{-10}	$3 \cdot 10^2$
10^{-8}	10^{-19}	10^{-12}	$3 \cdot 10^3$
10^{-9}	10^{-21}	10^{-14}	$3 \cdot 10^4$

Estimation de la perméabilité intrinsèque

	\hat{K}_{sat} ($m\ s^{-1}$)
Sables	$10^{-5} - 10^{-3}$
Silts	$10^{-8} - 10^{-6}$
Argiles	$10^{-10} - 10^{-8}$

Conductivité hydraulique des sols

ANNEXES ET EXERCICES

A.1 ÉQUATIONS DE DIFFUSION ET DE DIFFUSION-CONVECTION

On a rencontré l'équation de diffusion notamment à propos de la conduction thermique et du transport de fluide isotherme hors gravité en poreux. L'équation aux dérivées partielles porte sur une variable d'état ou « contingente » (température, saturation, concentration ...) jouant le rôle de *potentiel*, fonction du temps et de l'espace $f(t, \vec{M})$, et implique une diffusivité α s'exprimant en $m^2 s^{-1}$. Si la diffusivité est constante, l'équation est linéaire. On envisagera aussi le cas où la diffusivité dépend du potentiel inconnu f . Pour les problèmes à une seule variable d'espace x , nous aurons à traiter les deux versions suivantes de l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\alpha(f) \frac{\partial f}{\partial x} \right] \quad [7A.1]$$

Pour les problèmes mettant en jeu la diffusion et l'advection, nous aurons aussi à résoudre l'équation linéaire suivante impliquant outre la diffusivité α , la vitesse de Darcy V et la capacité γ , toutes supposées constantes :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{V}{\gamma} \frac{\partial f}{\partial x} \quad [7A.2]$$

A.1.1 Équation de diffusion linéaire : quelques solutions

Pour alléger l'écriture, on introduit les variables adimensionnelles d'espace et de temps, qui font disparaître la diffusivité de l'équation¹ :

$$\tilde{x} = \frac{x}{a} \quad \tilde{t} = \frac{\alpha}{a^2} t \quad \frac{\partial f}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{x}^2} \quad [7A.3]$$

Si on recherche une solution particulière de la forme $f(\tilde{u})$ fonction de la seule **variable de Boltzmann adimensionnelle** :

$$\tilde{u} = \frac{x}{\sqrt{\alpha t}} = \frac{\tilde{x}}{\sqrt{\tilde{t}}}$$

l'équation linéaire peut s'écrire :

$$\frac{d^2 f}{d\tilde{u}^2} = -\frac{\tilde{u}}{2} \frac{df}{d\tilde{u}} \quad \text{ou} \quad \frac{df'}{d\tilde{u}} = -\frac{\tilde{u}}{2} f'$$

qui donne :

$$f' = A \exp \left[-\left(\frac{\tilde{u}}{2} \right)^2 \right] \quad f = B \operatorname{erf} \frac{\tilde{u}}{2} + C$$

La « fonction d'erreur » erf est la primitive² de la *gaussienne*, $(2/\sqrt{\pi}) \exp(-\xi^2)$:

¹ Dans une équation différentielle, le potentiel inconnu est noté de façon générique f , pouvant désigner une température, une saturation, une concentration... En ce qui concerne les équations linéaires, il n'est pas indispensable d'adimensionnaliser le potentiel fonction inconnue de l'équation.

² Les notations ξ , η seront en général utilisées comme arguments indéfinis des fonctions ou comme variables muettes dans les intégrations. On réservera x , t , u ... à l'espace, au temps, à la variable de Boltzmann, qui peuvent figurer dans les bornes d'intégration.

$$\operatorname{erf} \xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} \exp(-\eta^2) d\eta \quad [7A.4]$$

On utilise aussi dans le domaine $\xi > 0$ le « complément » $\operatorname{erfc} \xi = 1 - \operatorname{erf} \xi$.

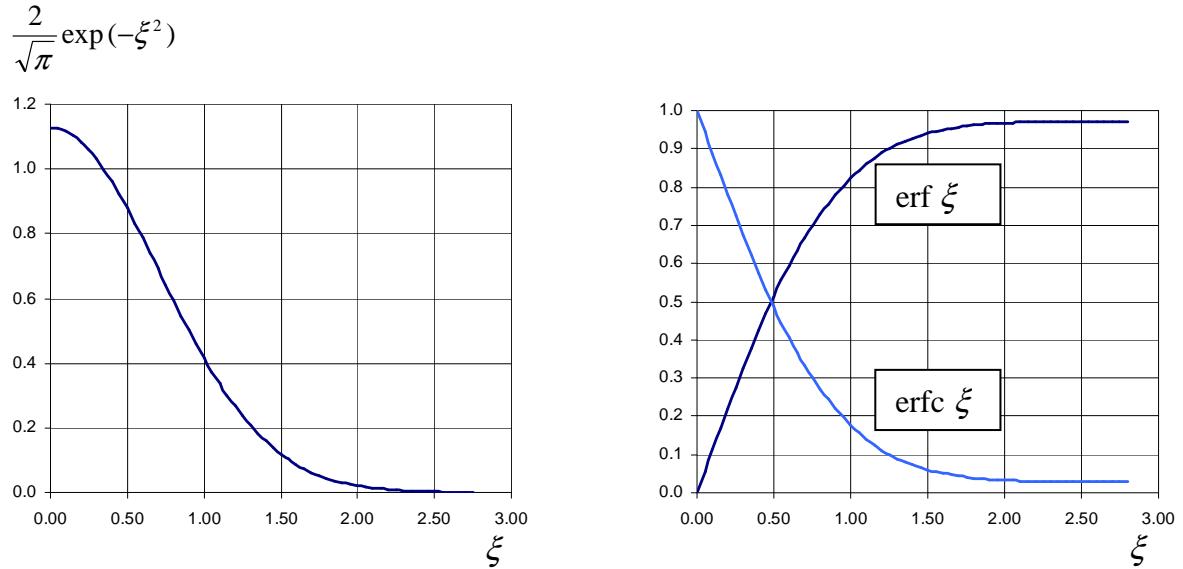


Fig. 7A.1 Les fonctions gaussienne, erf et erfc dans le domaine $\xi > 0$

Propriétés liées à la linéarité des équations

D'autres solutions d'intérêt pratique peuvent être obtenues en utilisant les propriétés communes à toutes les équations différentielles linéaires.

- La *combinaison linéaire* à coefficients constants de plusieurs solutions est également une solution.
- La *dérivée temporelle* d'une solution est également solution. Cela résulte du fait que les variables x et t sont indépendantes. On obtient ainsi par exemple la solution de l'équation de diffusion suivante :

$$F(\tilde{t}, \tilde{x}) = \operatorname{erfc} \frac{\tilde{u}}{2} \quad f(\tilde{t}, \tilde{x}) = \frac{\partial F}{\partial \tilde{t}} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\tilde{u}}{2}\right)^2\right] \frac{\partial(\tilde{u}/2)}{\partial \tilde{t}}$$

$$f(\tilde{t}, \tilde{x}) = \frac{\tilde{x}}{2\tilde{t}\sqrt{\pi\tilde{t}}} \exp\left[-\frac{\tilde{x}^2}{4\tilde{t}}\right] \quad [7A.5]$$

- On obtient également une nouvelle solution par *intégration temporelle* d'une solution.

▪ Il en est de même pour la dérivée spatiale¹. Ainsi par exemple, une nouvelle solution peut être obtenue par intégration de [7A.5] par rapport à \tilde{x} :

$$F(\tilde{t}, \tilde{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi\tilde{t}}} \exp\left[-\frac{\tilde{x}^2}{4\tilde{t}}\right] \quad [7A.6]$$

▪ En ce qui concerne l'équation de diffusion, l'opposé du gradient du potentiel représente sous forme adimensionnelle la *densité de flux*. En conséquence, *la densité de flux obéit à la même équation différentielle que le potentiel*. Toute solution de l'équation de diffusion linéaire peut ainsi être interprétée indifféremment comme une répartition spatio-temporelle du potentiel (T , c ou ρ par exemple) ou de la densité de flux (q ou J). L'intégrale spatiale d'une réponse en flux est au signe près la réponse en potentiel à la même sollicitation.

A.1.2 Sollicitation et réponse

D'une façon générale, lorsqu'un domaine monodimensionnel semi infini ou limité se trouvant initialement en état d'équilibre est *sollicité* à l'une de ses frontières par une perturbation $S(\tilde{t})$ imposée au potentiel f (température, pression, concentration ...) ou au flux, l'évolution spatio-temporelle du potentiel ou du flux qui s'ensuit, $f(\tilde{t}, \tilde{x})$, est la *réponse* de ce domaine.

Par exemple, la solution particulière de l'équation de diffusion linéaire :

$$f(\tilde{t}, \tilde{x}) = \operatorname{erfc} \frac{\tilde{x}}{2\sqrt{\tilde{t}}}$$

est la réponse du domaine semi infini, initialement en équilibre au potentiel nul, à la sollicitation *échelon* :

$$E(\tilde{t}) = f(\tilde{t}, 0) = 1$$

appliquée en $\tilde{x} = 0$ à partir de l'instant $\tilde{t} = 0$.

Un *créneau* unitaire est la succession de deux échelons d'intensités A opposées et séparés par un intervalle de temps τ :

$$C(\tilde{t}) = AE(\tilde{t}) - AE(\tilde{t} - \tau) \quad \text{avec} \quad A\tau = 1$$

L'*impulsion* $\delta(\tilde{t})$ (ou *Dirac*) est la dérivée de l'échelon. Le Dirac est une fonction nulle pour tout \tilde{t} non nul et infinie à $\tilde{t} = 0$, telle que son intégrale sur n'importe quel domaine contenant l'origine est unitaire. Plus concrètement, et dans la pratique expérimentale, c'est la limite du créneau unitaire quand τ tend vers 0 et A vers l'infini.

¹ Cette propriété ne s'applique qu'aux équations à une seule variable d'espace cartésienne.

Le couple sollicitation-réponse donne sens à l'opération de dérivation temporelle d'une solution. Si une solution $F(\tilde{t}, \tilde{x})$ est la réponse à une sollicitation $S(\tilde{t})$, $f(\tilde{t}, \tilde{x}) = \partial F / \partial \tilde{t}$ est la réponse à la sollicitation $dS / d\tilde{t}$.

Ainsi, la forme [7A.5], dérivée temporelle de la réponse à l'échelon d'un domaine semi infini, est la réponse à l'impulsion imposée au potentiel à l'origine de l'espace et du temps. Son intégrale spatiale [7A.6] est, au signe près, la réponse en termes de potentiel à l'impulsion de flux.

A.1.3 Séries de Fourier

Deux autres solutions intéressantes en pratique de l'équation de diffusion linéaire s'appliquant au domaine $0 < \tilde{x} < 1$ sont les suivantes :

$$\exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \sin(n\pi\tilde{x}) \quad \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \cos(n\pi\tilde{x}) \quad [7A.7]$$

où n est un entier positif quelconque. Les deux solutions, de par le facteur exponentiel, représentent une **relaxation**, c'est à dire le retour asymptotique à l'équilibre dans le domaine où règne initialement une distribution $f(0, \tilde{x})$ sinusoïdale de la variable f .

Si f est le potentiel, les solutions en *sinus* assurent que la relaxation se déroule sous condition de Dirichlet $f = 0$ aux deux extrémités du domaine. Les solutions en *cosinus* réalisent un gradient de f constamment nul aux deux extrémités, ce qui représente la relaxation dans un domaine *isolé* à ses extrémités.

Ces solutions ne sont pas par elles mêmes très intéressantes en pratique, mais elles permettent par combinaison linéaire de représenter la relaxation pour n'importe quelle distribution initiale $f(0, \tilde{x})$. Ces combinaisons linéaires sont les *séries de Fourier* :

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \sin(n\pi\tilde{x}) \quad \sum_{n=0}^{\infty} B_n \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \cos(n\pi\tilde{x}) \quad [7A.8]$$

$$A_n = 2 \int_0^1 f(0, \tilde{x}) \sin(n\pi\tilde{x}) d\tilde{x} \quad B_n = 2 \int_0^1 f(0, \tilde{x}) \cos(n\pi\tilde{x}) d\tilde{x} \quad [7A.9]$$

A.1.4 Équation de diffusion-advection linéaire

Écrite au moyen des variables adimensionnelles, l'équation de diffusion-advection [7A.2] s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{x}^2} - p \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}} \quad p = Pe = \frac{Va}{\gamma\alpha} = \frac{Va}{D} \quad [7A.10]$$

Cette équation porte en général sur la concentration d'un soluté dans la phase liquide, c . Le paramètre adimensionnel p est un *nombre de Péclet* qui représente, pour des valeurs données de la longueur a du domaine et de la vitesse de Darcy V du fluide, le rapport d'importance entre l'advection et la diffusion-dispersion.

En introduisant la variable spatio-temporelle X , on élimine le terme advectif, et on obtient une équation de diffusion aux variables X et t :

$$X = x - \frac{V}{\gamma}t \quad \tilde{X} = \tilde{x} - p\tilde{t} \quad \frac{\partial f}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{X}^2} \quad [7A.11]$$

Cela revient à observer un phénomène de diffusion dans un référentiel animé de la vitesse V/γ . Toute solution de l'équation de diffusion convient pour cette équation.

Application à la chromatographie

Dans la pratique expérimentale, la grandeur la plus directement accessible à la mesure et au contrôle est la densité de flux de soluté J traversant les sections frontières du massif, qui comporte une composante advective et une composante diffusive :

$$\frac{J}{\rho_l} = cV - D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{d'après [5.27]}$$

On montre que comme pour l'équation de diffusion, la densité de flux obéit à la même équation aux dérivées partielles que la concentration. Dans [7A.10] ou [7A.11], la fonction recherchée f peut également être la densité de flux.

La réponse, en termes de flux, à l'impulsion de flux est :

$$\tilde{J}(\tilde{t}, \tilde{x}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\tilde{X} + p\tilde{t}}{\tilde{t}\sqrt{\tilde{t}}} \exp\left[-\frac{\tilde{X}^2}{4\tilde{t}}\right] = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{\tilde{x}}{\tilde{t}\sqrt{\tilde{t}}} \exp\left[-\frac{(\tilde{x} - p\tilde{t})^2}{4\tilde{t}}\right]$$

Cette fonction s'obtient comme solution de l'équation de diffusion [7A.11] portant sur la variable \tilde{X} , en combinant linéairement les solutions [7A.5] et [7A.6] données au paragraphe précédent avec les coefficients 1 et $p/2$. Elle est utilisée pour l'interprétation des expériences chromatographiques (§ 3.5.2) réalisées dans des colonnes de longueur a sollicitées en $x = 0$.

Dans la pratique, le temps adimensionnel défini par la seconde des relations [7A.3] n'est pas directement opérationnel, car il se calcule en fonction de la diffusivité, que l'on cherche précisément à identifier. On préfère définir un nouveau temps adimensionnel \hat{t} en se référant à des paramètres contrôlés expérimentalement, en particulier la vitesse de Darcy imposée à l'écoulement. Le temps de référence choisi, $\varepsilon a/V$, est la durée nécessaire pour remplir le volume de pore de la colonne au débit V . La nouvelle forme adimensionnelle du temps est :

$$\hat{t} = \frac{V}{\varepsilon a}t = pr\tilde{t} \quad \text{où } r = \frac{\gamma}{\varepsilon} \quad [7A.12]$$

Le facteur r représentatif de la capacité du poreux vis à vis du soluté est égal à 1 pour les composants non adsorbables et supérieur à 1 pour les autres. Il est appelé *facteur de retard* car il a pour effet d'allonger le temps adimensionnel \hat{t} . L'adsorption a ainsi pour effet de *retarder* la propagation de la sollicitation dans la colonne.

La forme adimensionnelle de la densité de flux découle du fait que l'impulsion consiste à injecter instantanément dans la section amont de la colonne, par unité de section, une masse de soluté m_s (kg m^{-2}), qui se retrouve intégralement à la sortie. En variables adimensionnelles, la masse injectée est unitaire. Cela se traduit, en variables dimensionnelles et adimensionnelles par :

$$\int_{t=0}^{\infty} J dt = m_s \quad \int_{t=0}^{\infty} \hat{J} d\hat{t} = 1 \quad \text{d'où} \quad \hat{J} = \frac{\varepsilon a}{m_s V} J \quad [7A.13]$$

On peut ainsi réexprimer la réponse à l'impulsion en fonction de \hat{t}/r , avec le nombre de Péclet p comme paramètre :

$$r \hat{J}(\hat{t}, \tilde{x}) = \frac{\sqrt{p}}{2\sqrt{\pi}} \frac{\tilde{x}}{(\hat{t}/r)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p[\tilde{x} - (\hat{t}/r)]^2}{4(\hat{t}/r)}\right]$$

ou $\Phi = \frac{\sqrt{p}}{2\sqrt{\pi}} \frac{\tilde{x}}{\tau^{3/2}} \exp\left[-\frac{p[\tilde{x} - \tau]^2}{4\tau}\right]$ avec $\Phi = r \hat{J}$ et $\tau = \hat{t}/r$ [7A.14]

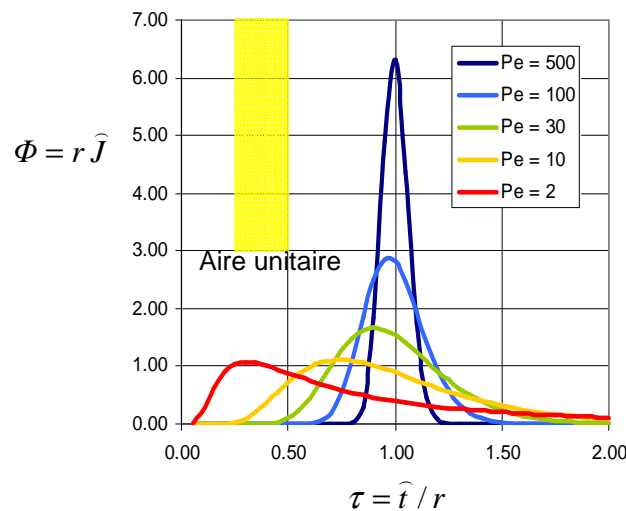


Fig. 7A.2 Réponse en $\tilde{x} = 1$ à l'impulsion de flux

La figure 7A.2 représente en fonction du temps la densité de flux adimensionnelle sortant de la colonne à l'extrémité aval. Cela appelle les commentaires suivants :

- On vérifie visuellement (ou mieux par le calcul) que l'aire comprise sous chacune des courbes (moment d'ordre 0 dans le langage de la statistique) est unitaire. Cela confirme que cette fonction est bien la réponse à une impulsion de flux au cours de laquelle une quantité unitaire de soluté a été injectée en $x = 0$.
- Plus le Péclet est grand, plus le pic de flux est aigu et se rapproche du Dirac localisé à $\hat{t} = r$. Pour les très grands Péclet, le transport advectif est largement dominant. L'impulsion fournie à l'origine est transportée telle quelle le long de la colonne.
- A Péclet décroissant, le poids croissant de la diffusion se traduit par l'écrasement des courbes et l'étalement dans le temps de la réponse. L'écart-type (ou le moment d'ordre 2) de la réponse augmente quand Péclet diminue tandis que la diffusion devient dominante. En même temps, la dissymétrie (quantifiée par le moment d'ordre 3) s'accroît.
- Les moments d'ordre 1, 2, 3 caractérisant la forme des courbes de la figure 7A.2 (respectivement l'espérance du temps de percée, la largeur du pic, et la dissymétrie) peuvent

être tabulés en fonction du nombre de Péclet en intégrant $F(\widehat{t},1)$ donnée par [7A.14]. Cela permet de fonder sur des critères objectifs la confrontation des courbes de percée expérimentales avec le modèle théorique.

En pratique, l'identification des paramètres r et p se fait de la façon suivante. La courbe de percée expérimentale est présentée sous la forme adimensionnelle $\widehat{J}(\widehat{t})$ en utilisant les relations [7A.12] et [7A.13]. On vérifie que moment d'ordre 0 (aire sous la courbe) est unitaire. S'il n'en est pas ainsi, inutile d'aller plus loin. Les réponses théoriques correspondant aux différents Péclet sont sous la forme $\Phi(\tau)$. Notons M_i le moment d'ordre i de la réponse expérimentale et $N_i(p)$ celui de la réponse théorique, dépendant de p .

$$M_i = \int_0^{\infty} \widehat{t}^i \widehat{J} d\widehat{t} \qquad N_i(p) = \int_0^{\infty} \tau^i \Phi d\tau = \frac{M_i}{r^i}$$

En utilisant les moments d'ordre 1 et 2, on obtient deux équations qui permettent de déterminer les deux paramètres :

$$N_1(p) = \frac{M_1}{r} \qquad N_2(p) = \frac{M_2}{r^2}$$

r s'élimine facilement entre ces équations. La réponse théorique adéquate satisfait la relation :

$$\frac{N_1^2(p)}{N_2(p)} = \frac{M_1^2}{M_2}$$

qui détermine p moyennant la table des moments des réponses théoriques. p étant déterminé, on obtient $r = M_1 / N_1(p)$.

A.1.5 Équation de diffusion non linéaire

Lorsque la diffusivité n'est pas constante, il n'est plus justifié de l'intégrer dans la variable de Boltzmann, et on se contente de la définition suivante s'exprimant en $m s^{-1/2}$:

$$u = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

L'équation de diffusion non linéaire devient :

$$\frac{d}{du} \left[\alpha(f) \frac{df}{du} \right] = -\frac{u}{2} \frac{df}{du} \qquad \text{ou} \qquad \alpha(f) \frac{d^2 f}{du^2} + \frac{d\alpha}{df} \left[\frac{df}{du} \right]^2 + \frac{u}{2} \frac{df}{du} = 0 \quad [7A.15]$$

qui est intégrable par méthode numérique si on se donne la fonctionnelle $\alpha(f)$ et deux conditions aux frontières, par exemple $f(u=0)$ et $f(u=\infty)$.

Les solutions de la forme $f(u)$ donnent des répartitions spatiales instantanées qui se déduisent les unes des autres par affinité proportionnelle à \sqrt{t} (Fig. 7A.3). A l'instant initial, cette répartition spatiale dégénère en un échelon localisé à l'origine des abscisses. La valeur

$f(u = \infty)$ représente à la fois l'état initial uniforme du domaine et l'état qui règne à tout instant à l'infini. La valeur $f(u = 0)$ est maintenue à l'origine à tout instant positif. La fonction $f(u)$ qui donne la forme de ces courbes dépend à la fois de la fonctionnelle $\alpha(f)$ et des conditions $f(u = 0)$ et $f(u = \infty)$. Ces commentaires valent évidemment en particulier pour les solutions de l'équation linéaire données au paragraphe A.1.1.

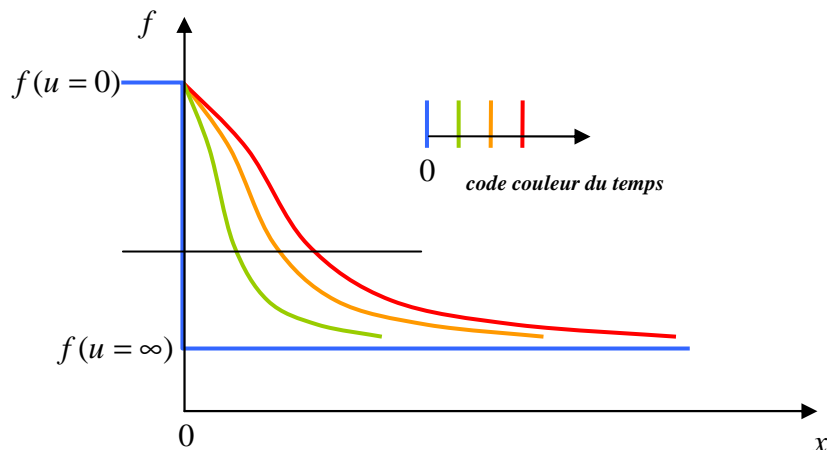


Fig. 7A.3 Solutions du type $f(u)$ de l'équation de diffusion non linéaire

A.2 INFILTRATION GRAVITAIRE

Dans ce paragraphe comme au paragraphe 1.2, le potentiel capillaire s'exprime en mètres colonne d'eau et la conductivité hydraulique en m s^{-1} . Ces grandeurs sont notées respectivement ψ et K , en omettant le « chapeau ».

A.2.1 Infiltration gravitaire stationnaire

L'exercice suivant consiste à déterminer les profils non uniformes de potentiel et de saturation pour l'infiltration gravitaire stationnaire. Le profil de potentiel est donné par l'intégration [7.8] et représenté sur la figure 7.3-b. Le poreux considéré a une caractéristique capillaire du type Van Genuchten (§ 3.6.3) et sa perméabilité relative au liquide varie avec la saturation normée θ^* selon une loi puissance.

EXERCICE

Un sol présente une caractéristique capillaire du type Van Genuchten [3.2], avec les exposants $n = 5$ et $m = 1 - 1/n = 0.8$. La pression capillaire de référence P_{c0} s'exprime en colonne de liquide par le potentiel capillaire $\psi_{ref} = -0.5 \text{ m}$. On définit le potentiel adimensionnel (positif) $Y = \psi / \psi_{ref}$. La conductivité hydraulique du sol saturé d'eau est notée K_s . Sa perméabilité relative varie avec la saturation normée θ^* selon une loi puissance d'exposant 3.

1) Programmer sur tableur le calcul du profil de potentiel non uniforme en infiltration gravitaire stationnaire et le profil de saturation normée correspondant pour deux valeurs du flux d'infiltration :

$$V_0 = 0.08 K_s \quad \text{et} \quad V_0 = 0.25 K_s$$

Utiliser les variables adimensionnelles Y , $\kappa = K / K_s$, et $\zeta = z / \psi_{ref}$.

2) Évaluer le diamètre de pore caractéristique du sol qui correspond au potentiel de référence. De quel type de sol s'agit-il? Proposer une évaluation grossière de sa conductivité hydraulique à saturation. À quelle intensité de pluie (en mm/heure) correspondent les flux de la question précédente ?

1) En vue de l'intégration [7.8], on a généré une colonne de valeurs de Y s'étendant entre 0 et 2 au pas de 0.01. La colonne voisine contient la saturation normée θ^* , et la suivante la perméabilité relative $\kappa = K / K_s$:

$$\theta^* = (1 + Y^n)^{-m} \quad \kappa(\theta^*) = \theta^{*3}$$

Il est à noter que l'exposant 3 correspond à la règle $\alpha = \frac{1}{2} + \frac{2}{m}$ proposée au paragraphe 3.6.3 de ce chapitre.

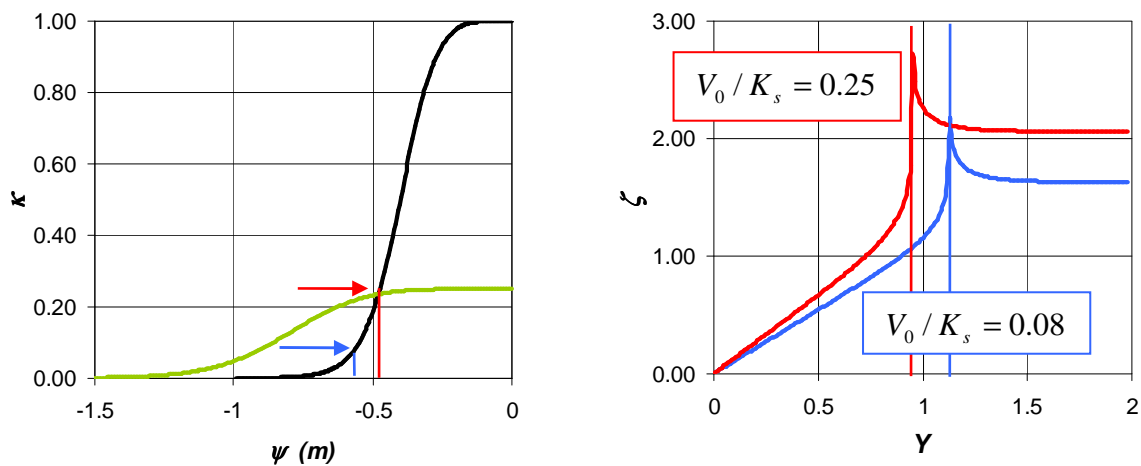


Fig. 7A.4 a Perméabilité relative

b Profils de potentiel

Sur la figure 7A.4-a, la courbe noire représente la perméabilité relative en fonction du potentiel capillaire. Les flèches bleue et rouge indiquent les points de cette courbe correspondant aux deux flux d'infiltration proposés dans l'énoncé. En abscisse, on trouve au droit de ces flèches le potentiel ψ_0 sous lequel se produit l'infiltration gravitaire uniforme.

La relation [7.8] (§ 1.2.1) se réécrit avec les variables adimensionnelles :

$$\zeta = \int_{y=0}^{y=Y} \frac{\kappa(y)}{\kappa(y) - (V_0 / K_s)} dy$$

Il est à noter que la variable adimensionnelle ζ varie en sens contraire de la profondeur z , puisqu'elle est normée par le potentiel de référence qui est négatif. Elle représente donc une *altitude* au dessus d'une profondeur arbitraire où règnerait le potentiel nul, compte tenu du choix des bornes d'intégration.

Pour des valeurs de y croissantes à partir de 0, la fonction à intégrer est positive, tend vers l'infini pour $\kappa(y) = (V_0 / K_s)$, et devient négative au delà. L'intégrale est croissante jusqu'à l'asymptote représentant l'infiltration à potentiel uniforme, puis décroissante. On obtient donc (fig. 7A.4-b) les deux branches prévues au paragraphe 1.2.2.

La fonction à intégrer a été programmée en colonne 4, et l'intégration selon la formule « des trapèzes » en colonne 5. Le même calcul est répété en colonnes 6 et 7 pour la seconde valeur du flux d'infiltration.

2) Le diamètre de pore de référence est lié au potentiel de référence par la relation de Laplace :

$$d_{ref} = -\frac{4\sigma}{\rho_l g \psi_{ref}} \approx 60 \mu\text{m}$$

Selon la figure 7.14 (§ 3.6.4), cela situe ce sol dans le domaine des sables. La distribution porométrique adimensionnelle est celle qui est représentée sur la figure 7.13 (§ 3.6.3) pour $n = 5$. C'est une distribution serrée autour du diamètre de référence. Sur la figure 7.14, on lit l'estimation correspondante de la conductivité hydraulique à saturation $K_s \approx 3 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Les flux d'infiltration proposés dans l'énoncé sont respectivement de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-6}$ et $7.5 \cdot 10^{-6}$ m/s, soit environ **10** et **30 mm/heure**. Ce sont des intensités très grandes dans les conditions naturelles qu'on peut à la limite observer sur des durées courtes, probablement insuffisantes pour qu'un régime stationnaire s'établisse sur une épaisseur appréciable. De tels flux s'infiltrant en régime stationnaire ne peuvent être observés que dans des expériences d'infiltration à débit contrôlé en colonne de laboratoire ou sur le terrain. On peut en conclure que les sables exposés à la pluviométrie naturelle restent en règle générale dans un état très éloigné de la saturation. Il n'en va pas de même évidemment pour les sols de porométrie plus fine.

A.2.2 Similitude morphologique. Infiltration gravitaire stationnaire en bicouche

EXERCICE

Le sol dont les caractéristiques ont été données dans l'exercice précédent est maintenant affecté de l'indice 1. Il constitue l'horizon supérieur d'un massif bicouche, d'épaisseur $h = 1$ m. L'horizon inférieur, indicé 2, est un sol présentant avec le sol 1 la similitude morphologique de rapport $\beta = \frac{1}{2}$.

Pour les deux valeurs précédentes du flux d'infiltration :

$$V_0 = 0.08 K_s^1 \quad \text{et} \quad V_0 = 0.25 K_s^1$$

tracer les profils d'infiltration stationnaire dans ce massif.

Le sol 2 présente une distribution pométrique deux fois plus fine que celle du sol 1. Sa caractéristique capillaire $\theta^*(\psi)$ se déduit de celle du sol 1 par dilatation de rapport $1/\beta = 2$ selon l'axe des potentiels :

$$\theta^*(\psi_2) = \theta^*\left(\frac{\psi_1}{\beta}\right)$$

Sa fonctionnelle $\kappa(\theta^*)$ est identique à celle du sol 1. Sa conductivité hydraulique à saturation est :

$$K_s^2 = \beta^2 K_s^1 = 0.25 K_s^1$$

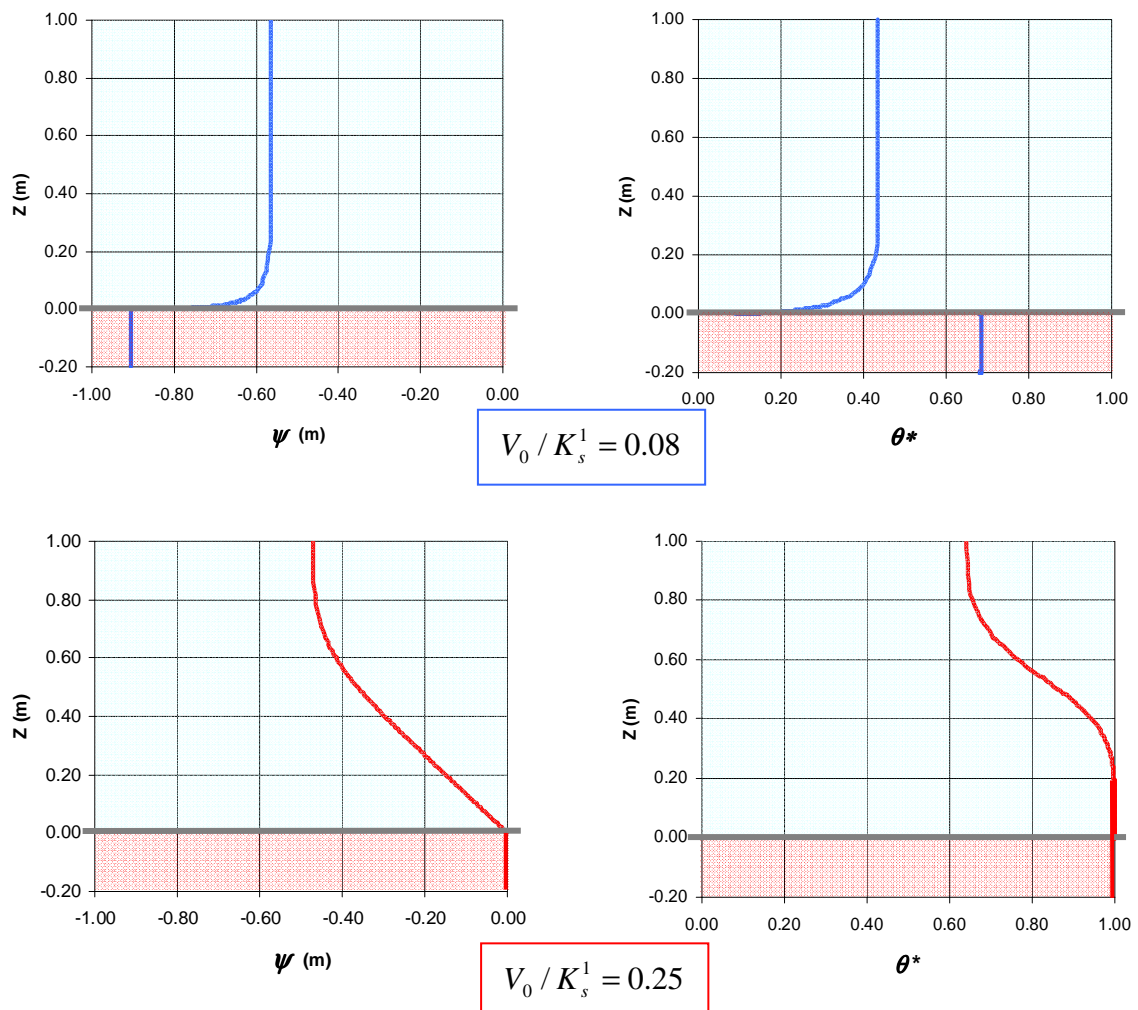


Fig. 7A.5 Profils de potentiel et de saturation pour deux régimes d'infiltration gravitaire

Sur la figure 7A.3-a, on a représenté en vert la conductivité hydraulique du sol 2 en fonction de son potentiel capillaire sous une forme qui permet la comparaison avec celle du sol 1 au même potentiel ψ , soit :

$$\frac{K_s^2}{K_s^1} \kappa(\theta_2^*) = \beta^2 \kappa[\theta^*(\psi / \beta)]$$

Ce tracé met en évidence le croisement des courbes en un point où la conductivité hydraulique du sol 2 est très proche de sa valeur à saturation. En se référant aux deux régimes d'écoulement gravitaire en bicouche mis en évidence au paragraphe 1.2.3, on voit que le second régime ne peut être observé que pour un flux presque égal à la conductivité à saturation du sol le moins perméable. Les flux proposés par l'énoncé représentent donc les deux régimes.

Le second de ces flux, égal ici à la conductivité hydraulique à saturation de l'horizon inférieur, entraîne la saturation complète de celui-ci. C'est le flux maximum admissible en régime stationnaire, avant « ponding » à l'interface entre les deux couches. Sous ce régime, le potentiel capillaire est nul à l'interface entre les deux couches, et par conséquent l'horizon supérieur est également saturé à l'interface, mais non sur toute son épaisseur.

La figure 7A.5 représente ces deux régimes d'infiltration. Rappelons (§ 1.2.3) que dans la couche inférieure, l'infiltration a lieu dans tous les cas sous potentiel uniforme. La perturbation du profil de potentiel par l'interface affecte seulement l'horizon supérieur. Le potentiel est continu à l'interface, tandis que la saturation présente en général une discontinuité (sauf dans le cas observé ici où l'interface est saturée).

L'altitude Z au dessus de l'interface qui est portée en ordonnée sur les quatre graphiques a été calculée par :

$$Z = (-\psi_{ref})[\zeta(Y) - \zeta(Y_0)]$$

La fonction $\zeta(Y)$ a été déterminée par intégration dans l'exercice précédent (fig. 7A.3-b). La constante Y_0 qui permet de caler les profils sur l'axe des altitudes est le potentiel adimensionnel qui règne à l'interface entre les deux couches. Celui-ci est déterminé par le fait que l'écoulement dans la couche inférieure a lieu sous un potentiel uniforme ψ_2 tel que le flux soit égal à la conductivité hydraulique :

$$V_0 = K_2(\psi_2) = K_s^2 \kappa[\theta^*(\psi_{ref} Y_0)]$$

Tout cela se lit facilement sur les tableaux de calcul.

Le second cas représente le régime limite avant « ponding ». L'interface est saturée, ainsi que tout l'horizon inférieur. On observe que, bien que le contraste entre les deux sols caractérisé par le facteur d'échelle $\beta = \frac{1}{2}$ soit très modéré au regard de l'étendue de l'échelle des diamètres de pore caractéristiques (fig. 7.14, § 3.6.4), le point de croisement des conductivités hydrauliques est très proche de la saturation du milieu le moins perméable. Dans les situations de terrain, les contrastes sont souvent encore plus accentués. L'infiltration stationnaire se produit donc toujours en pratique sous le premier régime, le second régime étant nécessairement très proche du « ponding ».

Plus généralement, il faut noter que ces deux exercices restent très académiques au regard des conditions naturelles. Le type de calculs proposés ne peuvent valablement décrire que des expériences en colonnes de laboratoire ou sur le terrain sous flux contrôlé artificiellement.

Dans les conditions de pluviométrie naturelle, les épisodes à flux constant, même approximativement, sont toujours trop courts pour qu'un tel régime stationnaire puisse s'établir. Le terrain est toujours soumis à l'alternance des épisodes pluvieux et des périodes de

perte évaporative. On peut songer à évaluer au moyen de ce type de calculs l'état de saturation moyen des différents horizons durant de longues périodes où le bilan est en faveur de la pluviométrie, permettant d'évaluer un flux d'infiltration moyen à long terme. La démarche est précaire en raison de la non linéarité du processus, et ne peut aboutir qu'à une estimation très grossière.

A.3 CHANGEMENT DE PHASE ET TRANSFERT THERMIQUE

Le problème des transferts simultanés de matière fluide et de chaleur en poreux fera l'objet du chapitre 8. Son traitement complet exige un réexamen de l'opération de macroscopisation qui conduira à mettre en évidence des effets de couplage importants entre les deux processus.

Dans l'immédiat, on peut se contenter d'une approche simplifiée qui permet de prendre en compte partiellement les effets thermiques liés au changement de phase, ou tout au moins d'en estimer l'importance afin de justifier ou d'invalider l'hypothèse du transport quasi isotherme retenue dans le présent chapitre. Les développements de ce paragraphe ne préjugent pas de la nature du transport de la vapeur du liquide interstitiel. Ils s'appliquent aussi bien à la diffusion de la vapeur dans un gaz inerte sous pression uniforme qu'à la filtration de la vapeur pure.

A.3.1 Sources thermiques volumique et surfacique

Admettons que les équations constitutives du transfert de chaleur en milieu poreux peuvent s'écrire :

$$C(\theta, T) \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div } \vec{q} + S_q \quad \vec{q} = -\Lambda(T, \theta) \vec{\nabla} T$$

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\Lambda \vec{\nabla} T) + S_q \quad [7A.16]$$

Les propriétés thermiques du poreux, capacité thermique volumique C ($\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$) et conductivité Λ ($\text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$) sont fonction de la température et de la saturation locales. La source thermique S_q sera supposée ici exclusivement due au changement de phase. C'est une source *volumique* ($\text{J s}^{-1} \text{m}^{-3}$), c'est dire qu'elle est *distribuée* dans le massif poreux.

On rencontre aussi des sources *surfiques* σ_q ($\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2}$) lorsque le changement de phase est totalement ou partiellement localisé sur une surface, par exemple à la frontière entre le poreux et son environnement, ou dans le plan du front de séchage mobile dans le schéma du « poreux échelon » (§ 2.1.3). Dans de tels cas, les équations [7A.16] doivent être écrites séparément pour les deux domaines de part et d'autre du front.

Dans le cas d'une source surfacique, la conservation de la composante normale du flux de chaleur de part et d'autre de la surface de changement de phase doit être explicitée, comme à une interface (chap. 6, § 2.1.3), mais en tenant compte de la source surfacique σ_q :

$$\vec{n} \vec{q}_2 = \vec{n} \vec{q}_1 + \sigma_q$$

A la traversée de la surface source, la composante normale du flux-masse global se conserve mais se redistribue entre le liquide et sa vapeur. Le taux de changement de phase ΔJ_{lv} , masse passant de l'état liquide à l'état de vapeur à la traversée de l'interface, et la source thermique associée σ_q s'expriment par :

$$\Delta J_{lv} = \vec{n} \vec{J}_2^v - \vec{n} \vec{J}_1^v = \vec{n} \vec{J}_1^l - \vec{n} \vec{J}_2^l \quad \sigma_q = -L_v \Delta J_{lv} \quad [7A.17]$$

Dans ces relations, certains des flux-masse normaux peuvent être nuls, par exemple \vec{J}_2^l après la traversée de l'interface entre le massif poreux et une ambiance gazeuse ou après un front d'évaporation interne au massif.

Le taux de changement de phase volumique et la source thermique associée s'obtiennent de façon analogue par bilan de masse appliqué au volume élémentaire unitaire. L'accumulation temporelle de la masse de fluide a lieu sous la forme liquide et sous la forme vapeur. La seconde étant négligeable (chap. 6, § 2.2.3), on obtient le taux de changement de phase C_{lv} et la source thermique associée S_q :

$$\frac{\partial(\rho_l \theta)}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_l = -C_{lv} \quad \frac{\partial}{\partial t} [\rho_v (\varepsilon - \theta)] + \text{div } \vec{J}_v \cong \text{div } \vec{J}_v = C_{lv} \\ S_q = -L_v C_{lv} = -L_v \text{div } \vec{J}_v \quad [7A.18]$$

L'équation différentielle thermique s'écrit dans ces conditions :

$$C(\theta, T) \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div } \vec{q} - L_v \text{div } \vec{J}_v \quad C \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (A \vec{\nabla} T) - L_v \text{div } \vec{J}_v \quad [7A.19]$$

A.3.2 Transfert thermique semi-stationnaire et quasi isotherme

Cette équation peut être utilisée avec divers degrés d'approximation selon les applications visées. L'hypothèse du transfert *semi-stationnaire* consiste à négliger le terme d'accumulation figurant au premier membre par rapport à la source due au changement de phase représentée par le second terme du second membre :

$$\text{div} [A(\theta, T) \vec{\nabla} T] = L_v \text{div } \vec{J}_v \quad \text{d'après [7A.19]}$$

Le flux de vapeur \vec{J}_v et sa divergence s'évaluent en première approximation au moyen de la loi du transport isotherme, avec en particulier les cas extrêmes où il est constant, nul, ou seul en jeu (§ 2.1.3 et exercices § A.5). Alors la source thermique peut être déterminée en tout point du massif, et on tire de l'équation [7A.19] un profil de température instantané déterminé par la répartition spatiale du changement de phase. Sur cette base, on évalue *a posteriori* la validité de l'approximation du transport isotherme.

L'équation [7A.19] pour le transfert semi stationnaire montre que, pour une distribution spatiale donnée de la source thermique, les gradients de température sont d'autant plus faibles que la conductivité est plus grande. À la limite, on atteint l'approximation de transfert *quasi isotherme*, c'est à dire ayant lieu sous gradient de température nul, retenue aux paragraphes 2 et 3 du présent chapitre. Rien n'empêche cependant d'évaluer le refroidissement uniforme du

massif provenant de la source thermique et de la condition d'échange à l'interface, son évolution temporelle, et ses effets sur le coefficient de transport et la cinétique de séchage.

A.4 SÉCHAGE : ÉVALUATIONS QUANTITATIVES

A.4.1 Propriétés physiques de l'eau, de sa vapeur, et de l'air

On trouve dans le tableau ci dessous, pour 5 températures positives, des données qui seront utilisées par la suite pour l'étude du séchage. Ces valeurs ont été obtenues de la façon suivante.

La **masse volumique et la pression de la vapeur d'eau saturante**, ρ_{vs} et P_{vs} sont relevées dans des tables.

La **viscosité de la vapeur d'eau** μ_v (saturante ou pas, puisqu'elle est indépendante de la pression), pour laquelle on ne dispose pas de tables, a été calculée sur la base de la théorie cinétique des gaz, comme indiqué au paragraphe A.3.2 du chapitre 6 (question 2 de l'exercice). Le **libre parcours moyen et la vitesse moléculaire moyenne** utilisés pour ce calcul, pourront servir également par la suite pour traiter l'effet Klinkenberg.

La **masse volumique de l'eau liquide** ρ_l et sa **tension interfaciale** σ sont tirées des tables, directement ou après ajustement.

°C	0	20	50	95	150
ρ_{vs} (kg/m ³)	4.84 10 ⁻³	0.0173	0.0831	0.505	2.55
P_{vs} (Pa)	6.10 10 ²	2.30 10 ³	1.23 10 ⁴	8.45 10 ⁴	4.76 10 ⁵
l_m^{vs} (m)	1.55 10 ⁻⁵	4.41 10 ⁻⁶	9.08 10 ⁻⁷	1.51 10 ⁻⁷	3.07 10 ⁻⁸
\bar{v} (m/s)	567	587	617	658	706
μ_v (Pa s)	1.42 10 ⁻⁵	1.49 10 ⁻⁵	1.55 10 ⁻⁵	1.67 10 ⁻⁵	1.84 10 ⁻⁵
ρ_l (kg/m ³)	1000	998	988	962	916
σ (N/m)	7.61 10 ⁻²	7.30 10 ⁻²	6.79 10 ⁻²	5.90 10 ⁻²	4.61 10 ⁻²
D_0 (m ² /s)	2.22 10 ⁻⁵	2.51 10 ⁻⁵	3.02 10 ⁻⁵	3.99 10 ⁻⁵	
l_m^{air} (m, pour $P = 10^5$ Pa)	7.43 10 ⁻⁸	7.98 10 ⁻⁸	8.79 10 ⁻⁸	1.00 10 ⁻⁷	1.15 10 ⁻⁷
λ_{air} (W m ⁻¹ K ⁻¹)	2.37 10 ⁻²	2.51 10 ⁻²	2.72 10 ⁻²	3.07 10 ⁻²	
$\alpha_{air} = \lambda_{air} / \rho C_p$ (m ² /s)	1.92 10 ⁻⁵	2.20 10 ⁻⁵	2.62 10 ⁻⁵	3.29 10 ⁻⁵	
λ_v (W m ⁻¹ K ⁻¹)	1.8 10 ⁻²	2.0 10 ⁻²	2.2 10 ⁻²	2.48 10 ⁻²	2.92 10 ⁻²

De même pour le **coefficient de diffusion de la vapeur d'eau** dans l'air à la pression de 1 bar. Pour le traitement de l'effet Knudsen, le tableau indique également le **libre parcours moyen moléculaire** dans l'air l_m^{air} sous la pression de 1 bar. Il a été calculé précédemment à 20°C (chap. 6, § A.2.3, question 4 de l'exercice), et ajusté proportionnellement à la température Kelvin pour les autres températures.

En ce qui concerne la **conductivité thermique de l'air** et sa **diffusivité thermique**, on trouve dans les tables les valeurs pour la pression de 1 bar. Pour la **conductivité thermique de la**

vapeur d'eau, les données manquent dans les tables pour les températures inférieures à 100°C. On a indiqué au chapitre 6 (§ A.2.2) que la théorie cinétique n'est pas fiable en ce qui concerne la conductivité en dehors des gaz monoatomiques. On a extrapolé grossièrement les données disponibles dans les tables. Par la suite, on admettra que la conductivité ne dépend pas de la pression, comme le prévoit la théorie cinétique¹.

Sont indiquées en bleu les données qui ont été déduites de la théorie cinétique des gaz ou estimées par extrapolation des données disponibles.

Le **coefficient de variation de la pression de vapeur saturante** est défini par :

$$\beta_{vs} = \frac{1}{P_{vs}} \frac{dP_{vs}}{dT}$$

Il se calcule au moyen de la relation de Clapeyron (chap. 2, § A.3.2) :

$$\frac{dP_{vs}}{dT} = \frac{L_v M P_{vs}}{RT^2} \qquad \beta_{vs} = \frac{L_v M}{RT^2} \qquad \text{rappel [2A.11]}$$

Le **coefficient de variation de la masse volumique** s'en déduit par dérivation logarithmique de la loi des gaz parfaits :

$$\rho_{vs} = P_{vs} \frac{M_v}{RT} \qquad \alpha_{vs} = \frac{1}{\rho_{vs}} \frac{d\rho_{vs}}{dT} = \frac{1}{P_{vs}} \frac{dP_{vs}}{dT} - \frac{1}{T} = \beta_{vs} - \frac{1}{T}$$

°C	0	20	50	100	150
L_v (kJ/kg)	2501	2453	2382	2257	2114
β_{vs} (K ⁻¹)	7.26 10 ⁻²	6.18 10 ⁻²	4.94 10 ⁻²	3.51 10 ⁻²	2.56 10 ⁻²
α_{vs} (K ⁻¹)	6.89 10 ⁻²	5.84 10 ⁻²	4.63 10 ⁻²	3.24 10 ⁻²	2.32 10 ⁻²

Pour l'étude du cryoséchage, les propriétés de la glace sont moins accessibles dans les tables. La masse volumique indiquée dans le tableau ci dessous y figure.

Pour la **pression de vapeur de sublimation**, on a eu recours à la relation de Clapeyron intégrée [2A.12] et à la pression de vapeur au point triple $P_{vs} = 611 \text{ Pa}$. Une valeur unique de la **chaleur de sublimation** (à 0°C) est disponible. C'est la somme de la chaleur de fusion et de

¹ Cette règle conduit à un résultat qui défie le bon sens le plus élémentaire : le vide absolu serait conducteur, et il ne servirait à rien de faire le vide dans la double paroi d'un vase Dewar. C'est que lorsqu'on diminue la pression dans un espace confiné, on finit par atteindre le stade où la théorie cinétique des phases gazeuses homogènes cesse de s'appliquer, le libre parcours moyen devenant plus grand que l'espace offert à l'agitation moléculaire. C'est le régime thermique de Knudsen, analogue au régime intermédiaire ou effusif pour le transport. Par ailleurs, même sous vide absolu, le transfert thermique a toujours lieu sous forme radiative.

la chaleur de vaporisation : $330+2500 = 2830 \text{ kJ/kg}$. ρ_{sub} est calculé ensuite par la loi des gaz parfaits.

La viscosité et le libre parcours moyen moléculaire sont calculés comme précédemment pour les températures positives

°C	0	-20	-50	-100
ρ_{sub} (kg/m ³)	$4.84 \cdot 10^{-3}$	$8.87 \cdot 10^{-4}$	$3.88 \cdot 10^{-5}$	$1.79 \cdot 10^{-8}$
P_{sub} (Pa)	$6.11 \cdot 10^2$	$1.04 \cdot 10^2$	4.00	$1.43 \cdot 10^{-3}$
l_m^{sub} (m)	$1.55 \cdot 10^{-5}$	$8.43 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-3}$	4.18
\bar{v} (m/s)	567	546	512	451
μ_v (Pa s)	$1.41 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-5}$	$1.13 \cdot 10^{-5}$
ρ_{gl} (kg/m ³)	917	920	924	928

A.4.2 Couche pariétale et coefficients d'échange

Le problème du coefficient d'échange entre un écoulement et une paroi solide a été largement étudié dans le domaine de la thermique, sur le plan théorique et expérimental. Les résultats sont exprimés à l'aide des nombres adimensionnels suivants :

$$\text{Reynolds : } Re = \frac{V_g d_h}{\nu} \quad \text{Prandtl : } Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad \text{Nusselt : } Nu = \frac{h_T d_h}{\lambda} = \frac{d_h}{E_T} \quad [7A.20]$$

Le transfert de l'énergie thermique dans l'écoulement au voisinage de la paroi a lieu par convection et conduction. C'est pourquoi interviennent dans la loi d'échange le nombre de Reynolds qui détermine le champ de la vitesse d'écoulement et le degré de turbulence, et le nombre de Prandtl, rapport de la viscosité cinématique (qui s'apparente à une diffusivité de la quantité de mouvement, chap. 6, § A.2.2) à la diffusivité de l'énergie thermique. Le nombre de Nusselt est la forme adimensionnelle du coefficient d'échange. d_h est le diamètre hydraulique de la section droite de l'écoulement ou à défaut une autre longueur de référence. Si le coefficient d'échange est caractérisé par une épaisseur équivalente E_T de fluide au repos comme dans la forme [7.18], le nombre de Nusselt apparaît comme le rapport du diamètre hydraulique à cette épaisseur.

Écoulements confinés laminaires et turbulents

Il faut distinguer les écoulements laminaires ($Re < 2000$ environ) et les écoulements turbulents. C'est déterminant pour la loi d'échange entre paroi et écoulement, pour deux raisons.

D'une part, les fluctuations de vitesse désordonnées qui constituent la turbulence confèrent à l'écoulement une capacité de diffusion de la chaleur par microconvection sans commune mesure avec celle de la conduction.

D'autre part le profil de vitesse dans la section d'écoulement (Fig. 7A.6), de type parabolique lorsque l'écoulement est laminaire (chap. 5, § A.8), présente en écoulement turbulent un noyau central quasi uniforme qui occupe la plus grande partie de la section dès que le nombre

de Reynolds dépasse 10^4 . Il en est de même de la distribution de la température dans la section.

La configuration turbulente est la plus facile à traiter car le processus d'échange d'énergie thermique est essentiellement contrôlé par la couche pariétale où règnent les plus forts gradients de température. Celle-ci se compose d'un mince film d'écoulement non turbulent où le profil de vitesse est linéaire et d'une région où, selon le modèle de Prandtl, la vitesse varie comme le logarithme de la distance à la paroi. Dans la couche pariétale, le transfert thermique est essentiellement transversal tandis que dans le noyau central de vitesse et température uniforme, c'est la convection longitudinale qui domine. C'est ce qui justifie la notion d'épaisseur équivalente de fluide stagnant E_T .

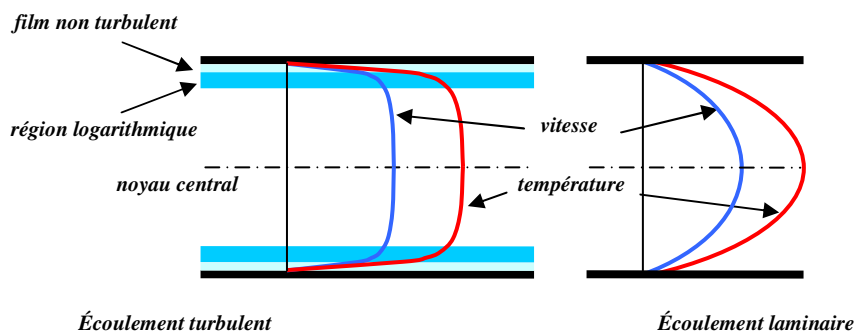


Fig.7A.6 Profils de vitesse et de température dans une section d'écoulement

La formule la plus utilisée pour les écoulements turbulents est la suivante :

$$Nu = 0.023 Pr^{1/3} Re^{0.8} \quad (Re > 10^4) \quad \text{avec } d_h = \frac{4S}{p} \quad [7A.21]$$

Le diamètre hydraulique est défini en fonction de l'aire S et du périmètre p de la section de façon à coïncider avec le diamètre dans le cas d'une section circulaire. Dans la configuration implicitement admise pour le séchage d'une plaque (fig. 7.8, § 2.1.1), le canal compris entre deux plans parallèles distants de b a pour diamètre hydraulique $2b$.

Pour l'écoulement laminaire, la notion de couche pariétale n'est pas justifiée dans la mesure où les gradients de vitesse et de température sont répartis dans toute la section. Cela complique le traitement du problème, interdisant en particulier de traiter séparément le transfert transversal et le transfert longitudinal. En revanche, le profil de vitesse est connu, et la conduction thermique est le seul facteur de transfert de chaleur non convectif, en l'absence de microconvection turbulente. Les termes conductif et convectif de la densité de flux de chaleur locale peuvent être explicités et donner lieu à une équation aux dérivées partielles du champ de température.

La solution obtenue analytiquement ou numériquement, fonction des variables d'espace transversale et longitudinale, dépend de la nature de la condition à la paroi. Ainsi par exemple, pour un canal de section circulaire où est imposée une densité de flux uniforme le long du canal (condition du type Neumann), la solution conduit à $Nu = 3.66$. Si c'est la température qui est uniformément imposée (condition du type Dirichlet), on obtient $Nu = 7.54$. Autrement dit, le coefficient d'échange d'un écoulement laminaire est mal défini,

n'étant pas une propriété intrinsèque de l'écoulement. C'est une réelle difficulté dans la pratique.

Une autre difficulté du même ordre apparaît dans la région d'entrée d'un canal échangeur thermique, même si l'écoulement est turbulent. L'évaluation [7A.21] du coefficient d'échange s'applique lorsqu'un profil de température du type représenté sur la figure 7A.6 est établi. Or ce n'est pas le cas à l'entrée de la zone d'échange puisque l'écoulement s'y présente à température uniforme. Des corrections empiriques existent pour prendre en compte la région d'entrée de l'échangeur. Avec la précision médiocre qu'on peut attendre dans le traitement du séchage, il serait superflu de les mettre en œuvre.

Coefficient d'échange de vapeur

Le transport de la vapeur d'eau ou d'un autre liquide volatil dans un écoulement gazeux est tout à fait analogue au transfert thermique, dans la mesure où fait intervenir les mêmes processus fondamentaux : convection, diffusion moléculaire et éventuellement microadvection turbulente. Le coefficient de diffusion moléculaire D_0 joue en phase libre à la fois le rôle de la conductivité et celui de la diffusivité. En effet, la concentration volumique de la masse de vapeur étant le potentiel de transport, la capacité est égale à 1. Tous les résultats concernant le coefficient d'échange ou sa représentation par une épaisseur équivalente peuvent donc être transposés à l'échange de vapeur entre la paroi d'un milieu poreux et l'écoulement, en notant E_ρ l'épaisseur équivalente, et en substituant D_0 à α dans le nombre de Prandtl et à λ dans le nombre de Nusselt.

Or la diffusivité thermique de l'air est proche du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau (§ A.4.1). Ce n'est pas un hasard, la théorie cinétique des gaz justifie dans une certaine mesure ce résultat expérimental, malgré les difficultés auxquelles se heurte cette théorie dans le traitement de la conduction et de la diffusion moléculaires (chap. 6, § A.2.2). Dans ces conditions, on peut admettre que le nombre de Prandtl est sensiblement égal à son analogue ν/D_0 , d'où découle l'égalité du nombre de Nusselt et de son analogue. Comme nous l'avons admis au paragraphe 2.1.4 de ce chapitre, les épaisseurs équivalentes E_T et E_ρ sont sensiblement égales.

Écoulements non confinés

L'échange thermique et hydrique entre la surface d'un massif poreux et un écoulement d'air non confiné dans un canal est évidemment d'une grande importance pour l'étude des interactions entre le sol ou les parois de bâtiment et l'atmosphère dans les conditions environnementales naturelles.

La principale difficulté vient de ce que la définition [7A.20] des nombres de Reynolds et Nusselt n'a plus de sens, le diamètre hydraulique n'étant pas défini en l'absence de canal délimitant l'écoulement. Il devient alors difficile de traiter la question par une expression du coefficient d'échange. On sort dans ces conditions du cadre de cet ouvrage où, ne l'oublions pas, on ne cherche qu'à expliciter la condition à la limite d'un massif poreux, pour entrer dans le domaine plus général des transferts atmosphériques. On se contentera donc de quelques indications.

Le modèle de Prandtl qui permet de formuler la loi logarithmique de la vitesse d'écoulement dans la région pariétale reste applicable aux écoulements turbulents non confinés forcés par le

vent, ainsi que tout ce qui en découle sur la microconvection turbulente de l'énergie thermique et de la vapeur dans cette région. Le couplage qui en découle entre les trois mécanismes de transfert de la quantité de mouvement, de la chaleur et de la vapeur, est mis à profit en *micrométéorologie*. En mesurant, en deux ou plusieurs points au voisinage de la surface, la vitesse du vent, la température et la concentration de vapeur, il est possible de paramétrer le profil logarithmique de vitesse et d'en déduire une estimation des flux de chaleur et de vapeur.

Convection naturelle

La méthode précédente est évidemment en défaut en l'absence de vent. En atmosphère calme, les mécanismes de la convection changent de nature. On passe de la *convection forcée* du fait d'un écoulement imposé à la *convection naturelle* qui se développe spontanément en présence d'une différence de température entre une surface solide et l'atmosphère ambiante. Le moteur de la convection naturelle combine la *dilatabilité thermique* de l'air caractérisée par le coefficient β (K^{-1}) et l'*effet gravitaire*. L'écoulement se développe en général sous la forme de rouleaux de convection combinant ascension d'air chaud et chute d'air froid. Dans un tel processus, le transfert convectif de la chaleur et l'écoulement lui-même sont indissociablement couplés, contrairement au cas de la convection forcée où le premier résulte unilatéralement du second. Selon les gradients de température imposés, la convection peut provoquer un écoulement laminaire assez régulièrement organisé en rouleaux, ou dégénérer en convection turbulente.

Le coefficient d'échange s'exprime par une relation entre le nombre de Nusselt déjà défini et le nombre de *Rayleigh*, construit notamment sur la constante gravitaire g , la dilatabilité β , et l'écart de température ΔT entre la surface solide et l'atmosphère ambiante :

$$Nu = \frac{h_T d}{\lambda} \quad Ra = \frac{g d^3 \beta \Delta T}{\nu \alpha} \quad Nu = A Ra^n \quad [7A.22]$$

d est un diamètre ou une taille typique de la surface le long de laquelle est imposée une température différente de celle de l'ambiance. Sa définition est problématique pour les surfaces quasi illimitées auxquelles on a affaire en micrométéorologie. D'autres formulations doivent être employées dans ce cas. L'exposant n adopté sur une base expérimentale est $1/3$ pour la convection turbulente, est $1/4$ pour la convection laminaire.

Quoi qu'il en soit, pour l'étude qui nous occupe, c'est à dire l'échange d'humidité entre une paroi poreuse et l'atmosphère, le problème majeur vient de ce que ces formulations ne peuvent en aucune façon être transposées au transport advectif de la vapeur dans l'atmosphère. Le couplage intégral entre le transfert de chaleur et le mouvement de l'atmosphère qui est à l'origine de la convection naturelle n'a pas d'équivalent pour le transfert de la vapeur, lequel n'a pas d'effet sensible de mise en mouvement de l'air.

À grande échelle, les méthodes *scintillométriques* peuvent être employées pour évaluer le spectre de la turbulence atmosphérique liée à la convection naturelle. Il s'agit de la perturbation optique de la transmission d'un faisceau micro-ondes du fait des fluctuations d'origine thermique de l'indice de réfraction de l'air. Au moyen de modèles sophistiqués, on peut parvenir à une évaluation des flux de diffusion turbulente, et en déduire une estimation des flux de chaleur et d'humidité associés.

A.4.3 Effet thermique en première phase du séchage

EXERCICE : refroidissement en première phase de séchage

On évalue le refroidissement spontané dans la première phase du séchage sous atmosphère ambiante sur la base de la relation [7.19]. Pour obtenir une évaluation maximale, on suppose que l'atmosphère ambiante est parfaitement sèche ($\varphi_a = 0$). Le calcul sera fait pour trois températures ambiantes : **30°C, 20°C, 10°C**, afin entre autre d'estimer l'éventualité du gel du matériau. On admet la loi exponentielle pour la variation de la masse volumique de la vapeur saturante. Les données numériques nécessaires seront prises au paragraphe A.4.1.

1) Établir à partir de [7.19] l'équation qui donne le refroidissement ΔT . Donner par ailleurs l'expression de ΔT qui découle de l'approximation linéaire pour la variation de la masse volumique de la vapeur saturante.

2) Programmer sur tableur la résolution de [7.19] et le calcul approché. Donner ces deux évaluations de ΔT pour les trois températures indiquées. À partir de quelle température le linge risque-t-il de geler sur l'étendage en hiver ?

3) Refaire ces calculs pour le séchage sous pression ambiante réduite, pour trois valeurs de la pression ambiante : **0.5, 0.2, 0.05 atm**. Peut-on réaliser un séchage par sublimation sans réfrigération, au moyen du refroidissement spontané ?

1) Avec $\rho_{vs} = \rho_{vs}^a \exp(-\alpha_{vs} \Delta T)$, $\varphi_a = 0$, et $\varphi_0 = 1$ en première phase de séchage, [7.19] se réduit à :

$$\Delta T \exp(\alpha_{vs} \Delta T) = \frac{D_0 \rho_{vs}^a L_v}{\lambda_g} = A$$

En tabulant la fonction de ΔT qui figure au premier membre, on obtient la valeur de ΔT qui réalise la valeur cible A .

En utilisant l'approximation linéaire pour l'exponentielle, la valeur de ΔT s'obtient directement :

$$\Delta T = A \exp(-\alpha_{vs} \Delta T) \cong A(1 - \alpha_{vs} \Delta T) \qquad \Delta T = \frac{A}{1 + A \alpha_{vs}}$$

2) On trouve au paragraphe A.4.1, pour la température de 20°C, $D_0 = 2.510^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\lambda_{air} = 2.51 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $L_v = 2.453 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$, $\alpha_{vs} = 5.84 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs, relativement peu variables pourront être conservées pour les deux autres températures. En revanche, ρ_{vs}^a qui varie fortement sera calculé au moyen de la loi exponentielle pour les deux autres températures. Voici les résultats :

T_a (°C)	ΔT exact	ΔT approx linéaire
30°C	22 K	14 K
20°C	16.5 K	12 K
10°C	11.5 K	10 K

L'approximation linéaire sous-estime le refroidissement d'autant plus que la température ambiante est forte.

Pour une température ambiante de 30°C, le matériau atteint 8°C. Le refroidissement excède la température Celsius ambiante à partir de 10°C. C'est là que le gel peut se produire. N'oublions pas cependant que le calcul est fait pour le cas extrême d'une ambiance parfaitement sèche, ce qui risque peu de se produire pour le linge étendu dehors en climat tempéré. C'est à voir au Sahara, où de toute façon il gèle souvent la nuit.

N'oublions pas non plus que le calcul concerne une plaque séchant symétriquement par ses deux faces. C'est un schéma acceptable pour le séchage du linge. Mais le calcul néglige aussi tout apport de chaleur autre que l'échange avec l'ambiance, en particulier les apports radiatifs.

3) A température donnée, le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air est inversement proportionnel à la pression. C'est la seule chose à modifier au calcul. Les résultats ci dessous sont obtenus par le calcul exact :

T_a (°C) \ P_g (atm)	0.5	0.2	0.05
30°C	28 K	38.5 K	55.5 K
20°C	22.5 K	32 K	48.5 K
10°C	17 K	25.5 K	41 K

Mis à part la première case du tableau, tous les refroidissements calculés dépassent la température Celsius ambiante. Selon ce calcul, le séchage par sublimation peut facilement être obtenu en procédant sous vide même modéré, sans avoir à faire appel à une réfrigération forcée. Une atmosphère très sèche peut être réalisée au moyen d'un dessiccateur tel que le gel de silice.

Il faut cependant garder en mémoire plusieurs éléments. Ce résultat est tributaire du fait que tous les apports de chaleur, notamment radiatifs sont négligés. Par ailleurs, le calcul concerne la première phase du séchage, durant laquelle l'humidité relative à la paroi est proche de l'unité. Pour les matériaux présentant un domaine de saturation hygroscopique étendu, le refroidissement diminuera en fin de séchage. Enfin, les matériaux à porométrie fine sont à la fois hygroscopiques et sujets à un abaissement appréciable de la température de congélation de l'eau dans les pores les plus fins (Chap. 2, § 3.1 et 3.2). La véritable lyophilisation est donc recommandée pour les matériaux à porométrie fine.

A.4.4 Cinétiques de séchage du poreux échelon

On compare, pour le poreux « échelon » défini au paragraphe 2.1.3, l'efficacité de quatre procédés de séchage :

- séchage sous pression atmosphérique standard pour les températures comprises entre 0°C et 95°C
- séchage sous vide partiel aux mêmes températures. La pression opératoire est choisie de façon à s'approcher de la pression de vapeur saturante, sans cependant descendre en dessous : $P_g = P_{vs} + \frac{1}{10}(P_{at} - P_{vs})$

- séchage sous vapeur pure, avec une pression opératoire considérée comme nulle par rapport à la pression de vapeur saturante, pour les mêmes températures et en outre pour le séchage en vapeur surchauffée à 150°C.

- lyophilisation, qui n'est autre qu'un séchage sous vapeur pure à température inférieure à 0°C, l'eau étant sous forme de glace. La pression opératoire est également considérée comme nulle par rapport à la pression de sublimation.

La cinétique de séchage pour les deux premiers procédés est décrite par la relation [7.17], dans laquelle le coefficient de diffusion de la vapeur est multiplié par le rapport P_{at} / P_g lorsqu'on opère sous vide partiel. Pour le séchage sous vapeur pure, la cinétique est décrite par la relation [7.24] pour les températures positives, et par la relation [7.25] pour la lyophilisation.

Pour rendre plus concrète la comparaison des procédés, on caractérise la cinétique par la durée t_s de séchage complet d'un plaque de demi-épaisseur donnée a (1 cm en l'occurrence) exposée sur ses deux faces. Cette durée est celle à laquelle le front d'évaporation atteint le plan médian, $X(t_s) = a$. Elle est explicitée ci dessous, avec les choix faits ici concernant les conditions ambiantes et des facteurs tel que le coefficient de tortuosité.

- Sous atmosphère sèche standard ou sous vide partiel :

$$t_s = \frac{a^2}{2 \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \tau \beta_D D_0 (\varphi_s - \varphi_a)} \quad \tau = 0.5, \varphi_a = 0, D_0 = D_{va} \frac{P_{at}}{P_g} \quad \text{d'après [7.17]}$$

- Sous vapeur pure (vide poussé) :

$$t_s = a^2 \left[\frac{2 \rho_{vs} P_{vs}}{\varepsilon \rho_l \mu_v} k \left(\frac{\varphi_s + \varphi_a}{2} + \frac{16 l_m^{vs}}{3 d_c} \right) (\varphi_s - \varphi_a) \right]^{-1}$$

$$k = 0.5 \varepsilon \frac{d_c^2}{32}, \varphi_a = 0 \quad \text{d'après [7.24]}$$

- Lyophilisation :

$$t_c = a^2 \left[\frac{2 \rho_{sub} P_{sub}}{\varepsilon \rho_{gl} \mu_v} k \left(\frac{1 + \varphi_a}{2} + \frac{16 l_m^{vs}}{3 d_c} \right) (1 - \varphi_a) \right]^{-1}$$

$$k = 0.5 \varepsilon \frac{d_c^2}{32}, \varphi_a = 0 \quad \text{d'après [7.25]}$$

Toutes les données nécessaires au calcul figurent au paragraphe A.4.1.

Les résultats pour quatre diamètres de pore caractéristiques sont portés sur la figure 7A.7. Le diamètre de pore d_c intervient dans l'expression de la durée de séchage par la valeur de l'humidité relative au front φ_s (qui est cependant ici presque toujours très proche de 1,

n'atteignant 0.9 environ que pour le diamètre 10 nm), par l'expression de la perméabilité intrinsèque et celle des facteurs correctifs de Knudsen et de Klinkenberg.

Pour tous les diamètres de pores, la température influe très sensiblement sur la durée de séchage. C'est dû principalement à l'influence de ρ_{vs} figurant dans [7.17] pour le séchage sous pression standard ou sous vide partiel, et au produit $\rho_{vs}P_{vs}$ figurant dans [7.24] ou [7.25] pour le séchage sous vide. Il est permis de s'interroger sur la validité du calcul qui aboutit parfois à une durée de séchage de l'ordre de la seconde (Fig. 7A.7-a et b). Il s'agit d'une véritable ébullition où le transport de la vapeur rencontre une résistance infime dans la partie sèche du poreux. L'ébullition s'accompagne probablement de processus de transport instables ou turbulents dont le concept de filtration ne rend pas compte.

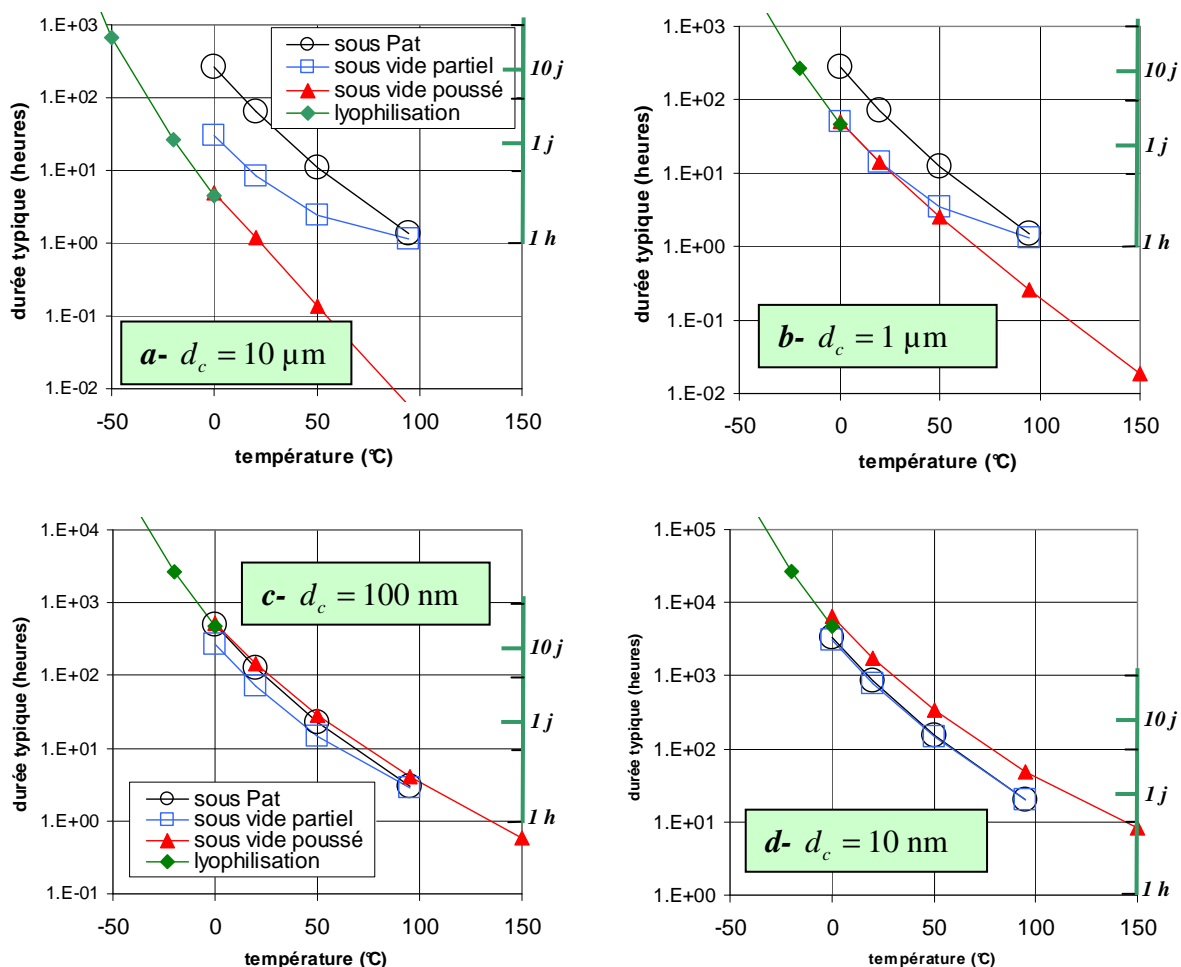


Fig. 7A.7 Durée typique de séchage, en heures, d'une plaque de demi-épaisseur 1 cm

Sous atmosphère standard, la durée de séchage n'est pratiquement pas affectée par le diamètre de pore tant que celui-ci ne s'approche pas du libre parcours moyen dans l'air, de l'ordre de 100 nm pour toutes les températures envisagées (§ A.4.1). Le vide partiel donne un gain sensible en durée de séchage pour les grands diamètres de pore et les basses températures. Cet effet diminue à plus haute température à mesure que la pression de vapeur saturante s'approche de la pression standard, laquelle peut de moins en moins être réduite sans passer au régime de filtration. Pour les diamètres de pores les plus fins, l'effet Knudsen déjà dominant sous la pression standard l'est à plus forte raison sous vide partiel, rendant

inefficace la réduction de la pression opératoire. Le vide partiel ne diminue pratiquement pas la durée de séchage (Fig. 7A.7-c et d).

Pour le séchage sous vapeur pure, les courbes relatives à la lyophilisation et au séchage sous vide poussé sont dans la continuité l'une de l'autre, avec à 0°C une légère rupture de pente en raison du changement de chaleur latente et une petite discontinuité due au remplacement de φ_s par 1. Pour chaque température, le diamètre de pore a une influence considérable sur la durée du séchage, qui s'accroît de plusieurs ordres de grandeur quand le diamètre passe de 10 μm à 10 nm. Les courbes relatives à la diffusion et à la filtration se rapprochent à mesure que l'effet Knudsen et l'effet Klinkenberg prennent de l'importance, et devraient se confondre pour le diamètre de pore 10 nm (Fig. 7A.7-d) où on est dans le domaine de l'effusion. La différence qui persiste, due aux approximations de la théorie cinétique des gaz, avait déjà été notée aux paragraphes A.2.6 et A.3.2-1) du chapitre 6.

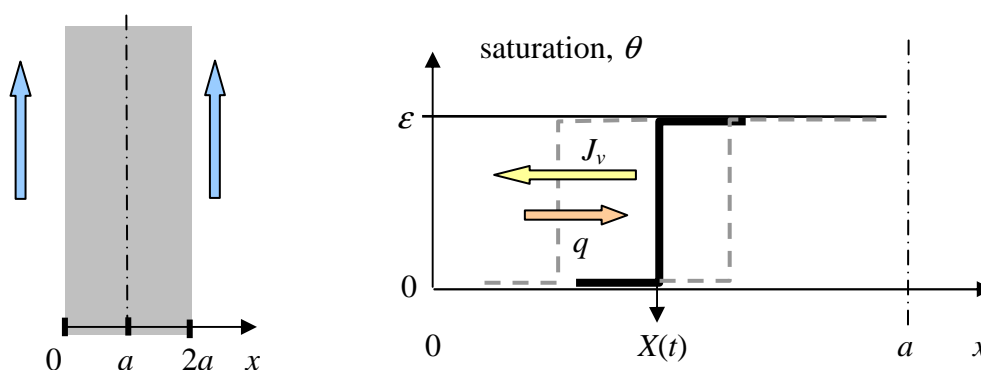
A.5 SÉCHAGE SOUS ATMOSPHÈRE AMBIANTE : EXERCICES

A.5.1 Séchage du « poreux échelon » : prise en compte de l'échange pariétal

Le séchage du « poreux échelon » sous atmosphère ambiante ventilée a été étudié au paragraphe 2.1.3 en admettant des conditions d'humidité relative et de température imposées à la limite (conditions de Dirichlet). Dans l'exercice qui suit, on montre que la prise en compte d'une condition d'échange d'humidité et de chaleur à la frontière ne modifie pas fondamentalement les résultats dans la mesure où le transfert thermique est supposé *semi-stationnaire* (§ A.3.2).

EXERCICE : Séchage du « poreux échelon » sous atmosphère isobare et condition d'échange

Le « poreux échelon » ne peut présenter que deux états de saturation. Pour $\varphi < \varphi_s$, le matériau est totalement sec ($\theta = 0$) et le coefficient de diffusion effectif de la vapeur, supposé indépendant de la température, est noté D_v . Pour $\varphi > \varphi_s$, il est saturé, $\theta = \varepsilon$. Dans ces conditions, les profils de saturation sont caractérisés par la progression du front de séchage localisé en $x = X(t)$ où règne l'humidité relative φ_s . La conductivité thermique du matériau est notée λ (qui peut présenter deux valeurs, mais seule la valeur dans l'état sec sera utilisée).



La plaque de matériau d'épaisseur $2a$ est ventilée sur ses deux faces (séchage symétrique) par de l'air d'humidité relative $\varphi_a < \varphi_s$ et de température T_a . On étudie la moitié $0 < x < a$ de la plaque. Le plan médian n'est traversé par aucun flux, ni d'humidité, ni de chaleur.

À la frontière ventilée, les lois d'échange de l'humidité et de la chaleur sont :

$$J_0 = h_\rho (\rho_v^0 - \rho_v^a) \quad q_0 = h_T (T_a - T_0)$$

où le taux de séchage $J_0 = -J_v(x=0)$ est positif.

Par ailleurs, le transfert de chaleur sera considéré comme *semi-stationnaire*. C'est à dire que dans l'équation de conservation de la chaleur, l'accumulation temporelle est négligeable.

On admet que dans la gamme des températures en jeu, la masse volumique de la vapeur saturante varie linéairement :

$$\rho_{vs}(T) = \rho_{vs}^a [1 + \alpha_{vs}(T - T_a)]$$

1) Montrer que dans la région $0 < x < X(t)$ les densités de flux instantanées de vapeur J_v et de chaleur q sont uniformes. Exprimer ces flux en fonction des masses volumiques et des températures en $x=0$ et $x=X$, notées $\rho_v^0, T_0, \rho_v^X, T_X$. Quelle est la relation entre les densités de flux J_0 et q_0 ?

2) Exprimer J_0 et q_0 au moyen des conditions d'échange en $x=0$. Éliminer ρ_v^0 et T_0 entre ces relations et celles de la question 1). Au moyen de la loi de variation de la masse volumique de la vapeur saturante et de la relation entre J_0 et q_0 , établir l'expression du flux de séchage J_0 faisant intervenir les humidités relatives φ_s et φ_a et la position instantanée du front $X(t)$.

3) Exprimer le flux J_0 en fonction de la vitesse de progression du front dX/dt . Établir l'équation différentielle à laquelle obéit $X(t)$:

$$(X + \xi) \frac{dX}{dt} = \beta$$

Expliciter les constantes ξ et β et donner leur valeur numérique.

4) Résoudre cette équation différentielle et donner la loi de progression du front de séchage $X(t)$. Exprimer la durée du séchage, et la calculer numériquement.

5) Comment évoluent au cours du temps :
 ▪ le taux de séchage J_0
 ▪ la température de surface T_0
 ▪ la température au front, T_X ? Évaluer numériquement le refroidissement initial et sa valeur en fin de séchage.

6) Comparer cette solution à celle qui a été établie dans l'approximation du séchage isotherme sous condition de Dirichlet (relation [7.17]) ? Évaluer la précision de cette approximation en comparant la durée de séchage calculée à la question 4 et la durée du séchage isotherme.

Données numériques

Propriétés de l'eau : ▪ $\rho_l = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ▪ ρ_{vs}^a (à 50°C) = $0,083 \text{ kg m}^{-3}$ ▪ $\alpha_{vs} = 0,05 \text{ K}^{-1}$
 ▪ $L_v = 2,4 \cdot 10^6 \text{ Joule kg}^{-1}$

Le matériau : ▪ $\varepsilon = 0,4$ ▪ demi épaisseur $a = 10$ mm ▪ Coefficient de diffusion effectif de la vapeur $D_v = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ▪ Conductivité à sec : $\Lambda = 0,5 \text{ Watt m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ▪ $\varphi_s = 1$ (non hygroscopique)

Les conditions ambiantes : ▪ $T_a = 50^\circ\text{C}$ ▪ $\varphi_a = 0,2$

Coefficients d'échange : ▪ $h_T = 100 \text{ Watt m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ▪ $h_p = 0,10 \text{ m s}^{-1}$

1) Dans la région sèche, la saturation est constamment nulle et le transport de l'humidité a lieu sous forme de vapeur. Selon la loi de conservation monodimensionnelle de la masse d'humidité, la densité de flux de vapeur J_v est uniforme dans l'espace, mais dépend du temps. Elle est négative, c'est l'opposé du taux de séchage J_0 .

Selon la loi de transport, le gradient de la concentration de la vapeur est uniforme dans la région $0 < x < X(t)$ d'où :

$$J_0 = -J_v = D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = D_v \frac{\rho_v^X - \rho_v^0}{X}$$

En ce qui concerne le transfert de chaleur, le terme d'accumulation étant négligé et la source associée au changement de phase étant localisée au front d'évaporation, la densité de flux q est uniforme de chaque côté de celui-ci. Dans toute la région $X(t) < x < a$, q est nulle, comme sur le plan médian. Dans la région $0 < x < X(t)$, la densité de flux q_0 est égale à la chaleur de vaporisation consommée au front : $q_0 = L_v J_0$. Elle est positive et s'exprime par :

$$q_0 = L_v J_0 = -\Lambda \nabla T = \Lambda \frac{T_0 - T_X}{X}$$

2) Ces mêmes flux s'expriment au moyen des lois d'échange à la frontière ventilée :

$$J_0 = h_p (\rho_v^0 - \rho_v^a) \quad q_0 = L_v J_0 = h_T (T_a - T_0)$$

Les valeurs intermédiaires ρ_v^0 et T_0 peuvent être éliminées entre ces relations et celles de la question précédente :

$$J_0 \left[\frac{X}{D_v} + \frac{1}{h_p} \right] = \rho_v^X - \rho_v^a \quad q_0 \left[\frac{X}{\Lambda} + \frac{1}{h_T} \right] = L_v J_0 \left[\frac{X}{\Lambda} + \frac{1}{h_T} \right] = T_a - T_X$$

Ces relations expriment que le flux de vapeur comme le flux de chaleur traversent deux résistances en série, l'épaisseur X de matériau poreux, et la couche d'échange pariétal.

La masse volumique de la vapeur s'exprime par $\rho_v^a = \varphi_a \rho_{vs}(T_a)$ et $\rho_v^X = \varphi_s \rho_{vs}(T_X)$. En utilisant la loi de variation linéaire de ρ_{vs} , on obtient en combinant ces deux relations :

$$J_0 \left[\left(\frac{X}{D_v} + \frac{1}{h_p} \right) + \rho_{vs}^a \varphi_s \alpha_{vs} L_v \left(\frac{X}{\Lambda} + \frac{1}{h_T} \right) \right] = \rho_{vs}^a (\varphi_s - \varphi_a)$$

Le taux de séchage J_0 est alimenté par la progression du front d'évaporation :

$$J_0 = \rho_l \varepsilon \frac{dX}{dt}$$

L'équation précédente peut alors se mettre sous la forme :

$$(X + \xi) \frac{dX}{dt} = \beta$$

avec :

$$\beta = \frac{\rho_{vs}^a D_v}{\rho_l \varepsilon} (\varphi_s - \varphi_a) \left[1 + \frac{\rho_{vs}^a \varphi_s D_v \alpha_{vs} L_v}{\Lambda} \right]^{-1}$$

$$\xi = \frac{D_v}{h_p} \left[1 + \frac{h_p}{h_T} \rho_{vs}^a \varphi_s \alpha_{vs} L_v \right] \left[1 + \frac{\rho_{vs}^a \varphi_s D_v \alpha_{vs} L_v}{\Lambda} \right]^{-1} \quad [7A.24]$$

Il est intéressant d'évaluer le facteur réducteur qui figure au dénominateur de β :

$$r = \left[1 + \frac{\rho_{vs}^a \varphi_s D_v \alpha_{vs} L_v}{\Lambda} \right] = \mathbf{1.12}$$

Ce facteur est peu différent de l'unité, bien que la conductivité choisie soit assez faible. C'est une première indication sur l'importance pratique des effets thermiques.

$$\beta = \mathbf{8.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} \quad \xi = \mathbf{0.587 \text{ mm}}$$

Pour le séchage des plaques dont l'épaisseur est grande par rapport à la valeur de ξ , on peut s'attendre à une faible influence de l'échange pariétal.

4) L'équation différentielle s'intègre facilement, donnant la loi de séchage et sa durée :

$$X^2 + 2\xi X = 2\beta t \quad X(t) = \sqrt{\xi^2 + 2\beta t} - \xi \quad t_s = \frac{a(a + 2\xi)}{2\beta} = \mathbf{17.5 \text{ heures}}$$

Cette durée excède de 75% environ celle qu'on lit pour la température de 50°C sur la figure 7A.7-a pour une plaque de même épaisseur faite d'un matériau non hygroscopique de même coefficient de diffusion effectif. C'est dû en partie à l'humidité relative ambiante de 0.2 au lieu de 0, mais aussi aux effets thermiques et à l'échange pariétal.

5) Des équations précédentes, on tire :

$$J_0(t) = \rho_l \varepsilon \frac{dX}{dt} = \rho_l \varepsilon \frac{\beta}{X + \xi} \quad T_a - T_x = \rho_l \varepsilon L_v \beta \left[\frac{(\Lambda/h_T) + X}{\Lambda(X + \xi)} \right] \quad [7A.25]$$

Contrairement au séchage sous condition de Dirichlet, le flux de séchage n'est pas infini à l'instant initial où $X = 0$. Le refroidissement initial est :

$$T_a - T_0 = T_a - T_x = \frac{\rho_l \varepsilon L_v \beta}{h_T \xi} = \mathbf{14.5 \text{ K}}$$

Avec les valeurs numériques retenues ici, X devient assez rapidement très supérieur à ξ et à Λ/h_T . Selon [7A.25], le refroidissement tend à se stabiliser à :

$$T_a - T_x = \frac{\rho_l \varepsilon L_v \beta}{\Lambda} = \mathbf{1.7 \text{ K}} \quad [7A.26]$$

6) Pour retrouver la *condition de Dirichlet*, il faut faire tendre les deux coefficients d'échange vers l'infini. La relation [7A.24] montre que cela annule ξ , ce qui rétablit la cinétique en \sqrt{t} , avec un taux de séchage initial infini. Dans l'expression [7A.25] du refroidissement, Λ/h_T tend également vers 0, de sorte que le refroidissement sous condition de Dirichlet, indépendant de X et par conséquent du temps, est donné par la relation [7A.26].

Le coefficient β donné par [7A.24] est cependant inchangé et dépend toujours de la conductivité thermique du matériau poreux. On voit que les effets thermiques et leurs conséquences sur la cinétique de séchage persistent avec la condition de Dirichlet. Le refroidissement dû à la source de chaleur localisée au front ne se manifeste plus à la frontière exposée à la ventilation, mais il affecte toujours la plaque dans son épaisseur.

Pour revenir au *séchage isotherme* tel que nous l'avons modélisé au paragraphe 2.1.3, il faut en outre supposer que la conductivité thermique du matériau est très grande, auquel cas l'expression [7A.24] du facteur β confirme la cinétique du séchage isotherme. En considérant une conductivité infinie, on obtient $\beta = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, et une durée de séchage de **14.5 heures**, modérément plus courte que celle qui a été obtenue à la question 4 pour une conductivité finie.

La conductivité choisie dans cet exercice est relativement faible, et nous avons noté précédemment que malgré cela, le facteur r n'est pas très différent de l'unité. Retenons de cet exercice que *les effets thermiques et ceux de l'échange pariétal, se traduisant entre autres par un ralentissement de la cinétique de séchage, se manifestent plus particulièrement pour les matériaux isolants.*

A.5.2 Séchage d'un poreux de structure bimodale

L'exercice qui suit est proche du précédent, mais il traite du cas d'un poreux moins schématique que le « poreux échelon ». La structure bimodale, en termes de distribution porométrique, s'apparente à celle des empilements de granules micro ou mésoporeuses où l'espace intergranulaire constitue un réseau macroporeux nettement distinct de l'espace poreux intragranulaire. Cette structure détermine une isotherme de sorption où on distingue deux régions, l'une hygroscopique et l'autre non hygroscopique.

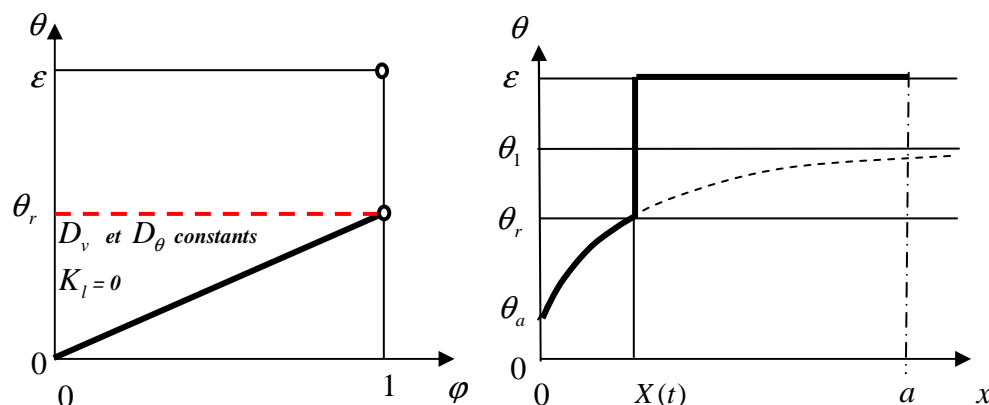
Du point de vue des propriétés de transport, on admet que l'état de saturation résiduelle est atteint lorsque l'espace intergranulaire est entièrement occupé par la phase gazeuse. C'est tout à fait raisonnable dans la mesure où dans un empilement, les granules ne sont en contact que ponctuellement, ce qui ne laisse aucune possibilité de contiguïté à la phase liquide qui y est confinée. On admet en outre que dans cet état de saturation, le transport a lieu exclusivement par diffusion en phase gazeuse, simplification plus contestable si on se réfère aux difficiles discussions du chapitre 6 (§ 1.3.2 et 1.3.3). Dans ces conditions, au cours du séchage,

l'élimination du liquide résiduel contenu dans les granules a lieu exclusivement par vaporisation et transport par diffusion gazeuse dans le réseau macroporeux. Le coefficient de diffusion D_v est supposé dans ce domaine indépendant de la saturation (chap. 6, § 1.3.3). La source thermique associée au changement de phase est répartie dans la région du massif qui est en état de saturation résiduelle, au lieu d'être concentrée au front de séchage comme dans le cas du « poreux échelon ».

EXERCICE : séchage sous atmosphère ambiante d'un poreux de structure bimodale

La distribution porométrique du corps étudié, dont la porosité totale est ε , comporte deux parties :

- une partie de volume poreux θ_r , qui donne lieu à une branche hygroscopique linéaire de l'isotherme de sorption
- un réseau de macropores, de volume $\varepsilon - \theta_r$, et de diamètre uniforme qui présente les caractères du « poreux échelon », ne pouvant présenter que deux états de saturation, sec ou saturé, séparés par l'humidité relative $\varphi_s \cong 1$.



Le domaine hygroscopique $\theta < \theta_r$ est aussi celui de l'état de saturation résiduelle, où la perméabilité au liquide est nulle et où le transport d'humidité a lieu exclusivement par diffusion isobare de la vapeur, avec un coefficient de diffusion effectif constant D_v .

Les données numériques sont les mêmes que pour l'exercice précédent, avec de plus $\theta_r = \varepsilon / 2$.

Étude du séchage isotherme

Comme dans l'exercice précédent, on étudie le séchage d'une plaque initialement saturée d'épaisseur $2a$ dans le domaine $0 < x < a$. Mais ici, la condition à la frontière exposée est du type Dirichlet, $\varphi = \varphi_a$ ou $\theta = \theta_a$.

Le comportement « échelon » à θ_r entraîne un front d'évaporation et une discontinuité du profil de saturation localisées en $X(t)$.

1) Montrer que dans le domaine $0 < x < X(t)$ la saturation $\theta(t, x)$ obéit à une équation de diffusion linéaire. Expliciter la diffusivité hydrique D_θ . Montrer que la solution est de la forme :

$$\theta = \theta_a + (\theta_1 - \theta_a) \operatorname{erf}(u) \text{ avec } u(t, x) = \frac{x}{2\sqrt{D_\theta t}} \text{ (variable de Boltzmann)}$$

Montrer que $u(t, X)$ est une constante U . Comment est-elle liée aux autres constantes ?

2) La seconde constante qui détermine le profil de saturation est θ_1 . Pour la déterminer, exprimer la densité de flux au front de deux façons : d'une part au moyen du gradient de saturation en $X(t)$; d'autre part au moyen de la vitesse de progression du front dX / dt .

Calculer numériquement U et θ_1 (résolution à programmer sur tableur).

3) A quelle date le front $X(t)$ atteint-il l'axe médian ?

Après cette date commence la phase asymptotique du séchage. Quelle est la forme mathématique de l'évolution du profil de saturation ?

Évaluation des effets thermiques

4) Exprimer les sources thermiques associées à la vaporisation : source surfacique localisée au front, et source volumique distribuée dans la région $0 < x < X(t)$. Expliciter l'équation différentielle en T du transfert *semi-stationnaire* [7.19]. Exprimer et évaluer numériquement la chute de température au front.

1) Dans le domaine de saturation résiduelle, le coefficient de diffusion effectif et la capacité hygroscopique du matériau étudié sont constantes, il en est de même de la diffusivité hydrique. Selon [6.27] et [6.28] (chap. 6) :

$$D_\theta = \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{D_v}{\Gamma_\varphi} = \frac{\rho_{vs}}{\rho_l} \frac{D_v}{\theta_r} = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

La solution :

$$\theta = \theta_a + (\theta_1 - \theta_a) \operatorname{erf}(u) \text{ avec } u(t, x) = \frac{x}{2\sqrt{D_\theta t}}$$

convient dans le domaine hygroscopique, avec $\theta = \theta_r$ en $X(t)$. On a donc au front :

$$\theta = \theta_r = \theta_a + (\theta_1 - \theta_a) \operatorname{erf}(U) \text{ avec } U = \frac{X(t)}{2\sqrt{D_\theta t}} \quad [7A.27]$$

Cette relation définit U comme une constante. Le front progresse donc selon la loi :

$$X(t) = 2U\sqrt{D_\theta t}$$

2) La progression de ce profil de saturation est alimentée par le réservoir d'eau constitué par la région saturée $X(t) < x < a$. C'est cette circonstance qui permet d'obtenir une solution fonction de la variable de Boltzmann bien que le domaine soit limité. L'eau de la région saturée n'est pas en mouvement puisque aucun flux ne traverse le plan médian $x = a$. Le flux s'évaporant au front est déterminé par la progression de celui-ci et par le saut de saturation au front :

$$-\frac{J_x}{\rho_l} = (\varepsilon - \theta_r) \frac{dX}{dt} = (\varepsilon - \theta_r) U \sqrt{\frac{D_\theta}{t}}$$

Ce flux s'exprime aussi par le gradient de saturation au front :

$$\begin{aligned} -\frac{J_x}{\rho_l} &= D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = D_\theta \frac{d\theta}{du} \frac{\partial u}{\partial x} = D_\theta (\theta_1 - \theta_a) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-U^2) \frac{1}{2\sqrt{D_\theta t}} \\ &= (\theta_1 - \theta_a) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-U^2) \sqrt{\frac{D_\theta}{t}} \end{aligned}$$

En rapprochant ces deux expressions, et en tenant compte de [7A.27] on obtient une équation en U :

$$\sqrt{\pi} U \exp(U^2) \operatorname{erf}(U) = \frac{\theta_r - \theta_a}{\varepsilon - \theta_r} = \frac{\theta_r - \varphi_a \theta_r}{\varepsilon - \theta_r} = \mathbf{0.80}$$

Cette équation peut se programmer sur tableur, y compris l'intégration qui donne $\operatorname{erf}(u)$. On obtient :

$$U = \mathbf{0.57} \quad \operatorname{erf}(U) = \mathbf{0.58} \quad \theta_1 = \mathbf{0.32}$$

3) Cette première phase se termine à l'instant t_1 , quand le front atteint le plan médian :

$$X(t_1) = a = 2U \sqrt{D_\theta t_1} \quad t_1 = \frac{a^2}{4U^2 D_\theta} = \mathbf{8.58 \text{ heure}}$$

C'est environ la moitié de la durée de séchage complet sous condition d'échange du « poreux échelon », qui présente les mêmes caractéristiques mis à part la région hygroscopique de l'isotherme (§ A.5.1, question 4).

Dans la phase suivante, l'équation de diffusion linéaire s'applique dans tout le domaine. Sa solution s'exprime par une série de Fourier dans le domaine $0 < x < 2a$ soumis à la même condition de Dirichlet à ses deux extrémités (§ A.1.3) :

$$\theta - \theta_{ini} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \sin(n\pi \tilde{x}) \quad \text{avec } \tilde{x} = \frac{x}{2a} \quad \tilde{t} = \frac{D_\theta(t-t_1)}{4a^2} \quad \text{d'après [7A.8]}$$

En tenant compte de [7A.25] (question 1), le profil initial pour la phase finale est donné par :

$$\theta_{ini} - \theta_a = (\theta_1 - \theta_a) \operatorname{erf}[u(t_1, x)] = (\theta_r - \theta_a) \frac{\operatorname{erf}[u(t_1, x)]}{\operatorname{erf}(U)}$$

$$\text{avec } u(t_1, x) = \frac{x}{2\sqrt{D_\theta t_1}} = 2U\tilde{x} \qquad \theta_{ini} - \theta_a = (\theta_r - \theta_a) \frac{\operatorname{erf}(2U\tilde{x})}{\operatorname{erf}(U)}$$

Le coefficients de la série sont donnés par :

$$A_n = 2 \int_0^1 [\theta_{ini}(\tilde{x}) - \theta_a] \sin(n\pi\tilde{x}) d\tilde{x} = \frac{2(\theta_r - \theta_a)}{\operatorname{erf}(U)} \int_0^1 \operatorname{erf}(2U\tilde{x}) \sin(n\pi\tilde{x}) d\tilde{x}$$

4) Comme dans le cas du poreux échelon, on a une source de chaleur surfacique localisée au front X , $q_x = -L_v J_x$. Dans le domaine $0 < x < X(t)$, on a une source thermique répartie, qui fait la différence avec le cas du poreux échelon. L'équation du transfert thermique semi-stationnaire [7A.19] pour le transfert monodimensionnel s'intègre en considérant la chaleur latente comme constante et en tenant compte des flux en X :

$$\frac{\partial q}{\partial x} + L_v \frac{\partial J_v}{\partial x} = 0 \qquad q + L_v J_v = 0 \qquad \Lambda(\theta, T) \frac{\partial T}{\partial x} + L_v D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial x} = 0$$

Pour obtenir la chute de température au front, on intègre cette équation entre 0 et X en introduisant la conductivité moyenne $\bar{\Lambda}$. En appliquant comme à l'exercice précédent la loi linéaire de variation de la masse volumique de la vapeur saturante, on trouve :

$$\bar{\Lambda}(T_X - T_a) = -L_v D_v (\rho_v^X - \rho_v^a)$$

$$T_X - T_a = - \left[1 + \frac{L_v D_v \rho_{vs}^a \alpha_{vs}}{\bar{\Lambda}} \right]^{-1} \frac{L_v D_v \rho_{vs}^a}{\bar{\Lambda}} (\varphi_s - \varphi_a) \quad [7A.28]$$

Le lecteur n'aura pas manqué de remarquer que [7A.28] est identique à la relation [7A.26] de l'exercice précédent, moyennant l'expression [7A.24] de β , à ceci près que Λ est surmonté d'une discrète barre. Sous condition de Dirichlet, le fait que le changement de phase et la source thermique associée soient en partie distribués ne change pas fondamentalement la nature et l'importance des effets thermiques, tout au moins dans le cadre des hypothèses retenues : loi de transport isotherme et transfert thermique quasi-stationnaire.

En assimilant la conductivité moyenne à la valeur à sec, on tend à majorer la chute de température. On retrouve naturellement la valeur obtenue à la question 6) de l'exercice précédent, $\Delta T = 1.7 \text{ K}$, valeur très modérée qui justifie l'emploi de l'approximation linéaire pour les variations de ρ_{vs} .

A.6 MESURE DE LA PERMÉABILITÉ AU GAZ

EXERCICE : Mesure de la perméabilité au gaz

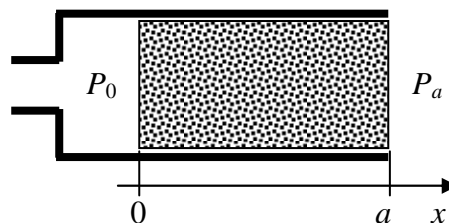
Dans un perméamètre à gaz, on utilise un échantillon de matériau cylindrique, de longueur a , dont la surface latérale est imperméabilisée. On réalise la filtration stationnaire et unidimensionnelle du gaz

selon l'axe de l'échantillon. Le gaz est injecté sous la pression P_0 dans la section $x = 0$ et sort librement à la pression ambiante, P_a dans la section $x = a$.

Comme on s'intéresse exclusivement à la filtration d'un gaz, l'indice g sera omis pour désigner sa pression P , la densité de flux-masse J , la perméabilité relative κ ; etc. L'un des problèmes de cette mesure est la compressibilité du gaz. Pour exprimer la conservation de la masse en tenant compte des variations de la masse volumique ρ , on utilisera la loi des gaz parfaits :

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{M}$$

la température T étant constante. On rappelle que la viscosité dynamique μ des gaz est indépendante de la pression.



Mesure dans un matériau à pores grossiers (sans effet Klinkenberg), à l'état sec

L'objectif de la mesure est d'accéder à la perméabilité intrinsèque k du matériau, en mesurant par un procédé quelconque le débit-masse par unité de section, J ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$), et connaissant la pression d'injection P_0 .

1) Écrire la loi de Darcy et exprimer la conservation de la masse. Intégrer l'équation différentielle en P obtenue. En déduire la relation donnant la perméabilité en fonction du débit mesuré J , de la différence $P_0^2 - P_a^2$, et des autres constantes.

Mesure dans un matériau sec avec effet Klinkenberg

Dans ce cas, la perméabilité effective au gaz est le produit de la perméabilité intrinsèque et du facteur majorateur β . Celui-ci dépend du libre parcours moyen moléculaire l_m , lequel est inversement proportionnel à la pression. On admettra que cette dépendance est analogue à celle qui intervient dans la loi de Poiseuille :

$$\beta = 1 + \frac{16}{3} \frac{l_m}{d_c} \quad \text{avec} \quad l_m = l_m^a \frac{P_a}{P} \quad \text{d'après [6.4]}$$

où d_c est un diamètre de pore caractéristique, et l_m^a le libre parcours moyen moléculaire à la pression atmosphérique ambiante.

2) Formuler dans ce cas l'équation différentielle en P et l'intégrer.

L'expérimentateur applique la relation de la question 1) et obtient une valeur k_{exp} de la perméabilité effective au gaz. Montrer que cette valeur correspond à la perméabilité effective $k_{ef} = k\beta_m$ du matériau sous la pression moyenne $P_m = (P_a + P_0)/2$.

Mesure dans un matériau partiellement saturé de liquide, sans effet Knudsen

Dans ce cas, $\beta = 1$ de nouveau, mais la perméabilité effective est $k_{ef} = k\kappa(\Theta)$, qui dépend du degré de saturation en liquide, $\Theta = \theta/\varepsilon$. La mesure est pratiquée sur un échantillon dont la saturation Θ_m est initialement uniformément répartie, et mesurable par pesée.

Durant la mesure, la distribution de la pression gazeuse le long de l'échantillon qui résulte de la filtration du gaz se répercute sur la pression capillaire P_c , entraînant la redistribution du liquide le long de l'échantillon selon un profil de saturation $\Theta(x)$, en régime stationnaire.

La caractéristique capillaire du matériau est donnée par la fonction $\Theta(U)$. La pression capillaire adimensionnelle, $U = P_c / P_{c0}$ est mesurée par référence à une pression capillaire P_{c0} , par exemple celle qui figure dans la formulation de Van Genuchten [3.2].

3) En régime stationnaire, le liquide ne filtrant pas, la pression du liquide P_l est uniforme. Exprimer la pression de gaz locale $P(x)$ en fonction de la pression capillaire adimensionnelle locale $U(x)$ et de la constante P_l dont la forme adimensionnelle sera notée λ . Établir l'équation différentielle à laquelle obéit U .

La solution ne peut pas cette fois s'exprimer de façon explicite. Donner son expression au moyen des fonctions suivantes :

$$F(U) = \int_0^U \kappa(u) du \quad G(U) = \int_0^U u \kappa(u) du$$

Donner de même l'expression de la densité de flux J sous une forme adimensionnelle γ .

4) Pour exploiter ce résultat en pratique, il faut établir l'expression de la saturation moyenne le long de l'échantillon, égale à la saturation avant redistribution Θ_m . Établir cette expression en substituant dans l'intégrale U à x . Utiliser pour cela l'équation différentielle obtenue à la question 3). On définira deux nouvelles fonctions :

$$H(U) = \int_0^U \Theta(u) \kappa(u) du \quad K(U) = \int_0^U u \Theta(u) \kappa(u) du$$

5) On adopte la forme de Van Genuchten pour la caractéristique capillaire : $\Theta = (1 + U^n)^{-m}$ avec $P_{c0} = 0.5$ bar, $n = 3$ et $m = 1 - 1/n$, et pour la perméabilité relative au gaz $\kappa = (1 - \Theta)^{3/2}$. Programmer sur tableur, dans l'intervalle $0 < U < 6$ au pas de 0.05, les fonctions Θ et κ , et les quatre intégrales F , G , H , K .

6) On traite d'une expérience réalisée avec les pressions d'air aux limites 2 bar et 1 bar. Étudier quelques cas en se donnant les valeurs de la pression capillaire U_a à la sortie et en calculant tout le reste : la pression du liquide, la pression capillaire à l'entrée, les saturations à l'entrée et à la sortie, la perméabilité relative mesurée, la densité de flux adimensionnelle, la saturation moyenne et la perméabilité relative correspondante.

État sec, sans effet Klinkenberg

1) Pour un écoulement unidimensionnel stationnaire, la loi de conservation de la masse gazeuse indique que le flux masse $J = \rho V$ est constant. La loi de Darcy et la loi des gaz parfaits donnent, pour l'état sec :

$$J = -\frac{k}{\mu} \frac{M}{RT} P \frac{dP}{dx} = \text{constante}$$

En intégrant entre les extrémités, on obtient l'expression de la perméabilité intrinsèque k en fonction des pressions d'entrée et sortie, tous les paramètres étant constants.

$$aJ = \frac{k}{\mu} \frac{M}{RT} \frac{P_0^2 - P_a^2}{2} \quad k = \frac{2aRT\mu}{M} \frac{J}{P_0^2 - P_a^2} \quad [7A.29]$$

État sec, avec effet Klinkenberg

2) Si le matériau est de porosité relativement fine et sujet à l'effet Klinkenberg, la loi de transport comporte le facteur correcteur β qui dépend de la pression :

$$J = -\frac{k}{\mu} \frac{M}{RT} \left[1 + \frac{16}{3} \frac{l_m^a}{d_c} \frac{P_a}{P} \right] P \frac{dP}{dx} = -\frac{k}{\mu} \frac{M}{RT} \left[P \frac{dP}{dx} + \frac{16}{3} \frac{l_m^a P_a}{d_c} \frac{dP}{dx} \right]$$

L'intégration devient :

$$aJ = \frac{k}{\mu} \frac{M}{RT} \left[\frac{P_0^2 - P_a^2}{2} + \frac{16}{3} \frac{l_m^a P_a}{d_c} (P_0 - P_a) \right] = \frac{k}{\mu} \frac{M}{RT} \left[1 + \frac{16}{3} \frac{l_m^a}{d_c} \frac{2P_a}{P_0 + P_a} \right] \frac{P_0^2 - P_a^2}{2}$$

$$aJ = \frac{k}{\mu} \frac{M}{RT} \left[1 + \frac{16}{3} \frac{l_m^a}{d_c} \frac{P_a}{P_m} \right] \frac{P_0^2 - P_a^2}{2} \quad \text{avec } P_m = \frac{P_0 + P_a}{2}$$

Dans cette dernière formulation du flux apparaît le facteur correctif de Klinkenberg β_m correspondant à la moyenne P_m des pressions d'entrée et de sortie. Cette relation est identique à [7A.29] établie pour un matériau ordinaire, à ceci près que k est remplacé par $(k\beta_m)$. La mesure est donc juste. Elle donne accès sans autre calcul à la perméabilité effective incluant l'effet Klinkenberg pour la pression moyenne P_m de l'essai.

De là découle la méthode proposée par ledit Klinkenberg pour caractériser la perméabilité effective au gaz des poreux et son comportement en fonction de la pression (§ 3.2.5). Rappelons à nouveau qu'elle est fondée sur l'hypothèse selon laquelle le diamètre

caractéristique d_c est indépendant de la pression. Cette hypothèse qui n'est pas rigoureusement justifiée en théorie est néanmoins le plus souvent assez bien vérifiée par l'expérience.

Saturation partielle en liquide, sans effet Klinkenberg

3) Une fois établi le régime stationnaire de filtration gazeuse, le liquide est redistribué dans l'échantillon et reste immobile. Cela implique, selon la loi de Darcy pour le liquide, une pression P_l uniforme. La pression gazeuse étant variable, il en est de même de la pression capillaire P_c et par conséquent de la saturation.

La loi de Darcy pour le gaz fait maintenant intervenir la perméabilité relative κ qui varie avec la saturation ou la pression capillaire locale. On peut l'exprimer au moyen de la pression gazeuse P , ou de préférence de la pression capillaire P_c qui n'en diffère que par la constante P_l .

$$J = -\frac{k M}{\mu RT} \kappa(\theta) P \frac{dP}{dx} = -\frac{k M}{\mu RT} \kappa(\theta) (P_c + P_l) \frac{dP_c}{dx}$$

En introduisant les variables adimensionnelles proposées et en définissant les formes adimensionnelles λ et γ de P_l et J :

$$\kappa(U)(U + \lambda) \frac{dU}{dx} = -\frac{\gamma}{a} \quad \text{avec } \lambda = \frac{P_l}{P_{c0}} \text{ et } \gamma = Ja \frac{\mu RTP_{c0}^2}{kM} \quad [7A.30]$$

La solution ne peut pas cette fois s'exprimer de façon explicite. Son expression implicite fait appel aux fonctions $F(U)$ et $G(U)$ qui dérivent des propriétés du poreux :

$$G(U) - G(U_a) + \lambda[F(U) - F(U_a)] = \gamma \left[1 - \frac{x}{a} \right]$$

avec $F(U) = \int_0^U \kappa(u) du$ et $G(U) = \int_0^U u \kappa(u) du$

La densité de flux s'en déduit :

$$\gamma = Ja \frac{\mu RTP_{c0}^2}{kM} = G(U_0) - G(U_a) + \lambda[F(U_0) - F(U_a)] \quad [7A.31]$$

4) Pour exploiter ces résultats et examiner la validité de la mesure pour des propriétés données du poreux, il faut relier les constantes qui y figurent à la seule donnée connue de l'expérimentateur en dehors des pressions d'entrée et de sortie du gaz : la saturation en liquide globale de l'échantillon θ_m , à laquelle il va affecter la valeur mesurée de la perméabilité effective. Celle-ci détermine en particulier la pression uniforme du liquide qui s'établit pendant la mesure à l'issue d'une phase transitoire. On va donc exprimer par intégration spatiale la saturation moyenne, en substituant à la variable d'espace x la variable U qui apparaît dans l'expression théorique du flux mesuré. On utilise pour cela l'équation différentielle [7A.30] :

$$-\frac{\gamma}{a}dx = \kappa(U)(U + \lambda)dU \quad \Theta_m = \frac{1}{a} \int_0^a \Theta(x)dx = -\frac{1}{\gamma} \int_{U_0}^a \Theta(U)[\kappa(U)(U + \lambda)dU]dU$$

Deux nouvelles fonctions $H(U)$ et $K(U)$ sont à définir pour expliciter le résultat :

$$\Theta_m = \frac{1}{\gamma} K(U_0) - K(U_a) + \lambda[H(U_0) - H(U_a)]$$

$$\text{avec } H(U) = \int_0^U \Theta(u)\kappa(u)du \text{ et } K(U) = \int_0^U u \Theta(u)\kappa(u)du$$

Soit, compte tenu de [7A.31] :

$$\Theta_m = \frac{K(U_0) - K(U_a) + \lambda[H(U_0) - H(U_a)]}{G(U_0) - G(U_a) + \lambda[F(U_0) - F(U_a)]} \quad [7A.32]$$

5) et 6) La tabulation des propriétés du matériau et des quatre fonctions associées ne pose pas de problème particulier. Pour exploiter le résultat obtenu, on se donne sous forme adimensionnelle la pression capillaire à l'entrée, U_a . On en déduit la pression du liquide, $\lambda = P_a / P_{c0} - U_a$ (soit ici $2 - U_a$) et $U_0 = P_0 / P_{c0} - \lambda$ (soit $4 - \lambda$). Les saturations correspondantes se lisent dans le tableau. On déduit aussi de U_a et U_0 la saturation moyenne Θ_m et la densité de flux adimensionnelle γ par les formules [7A.31] et [7A.32] établies aux questions 3) et 4).

On lit dans le tableau la perméabilité relative $\kappa(\Theta_m)$ qu'on mesurerait si l'expérience ne perturbait pas la distribution de la saturation dans l'échantillon. La valeur accessible à la mesure κ_{exp} , s'obtient par la relation [7A.29] :

$$k\kappa_{exp} = \frac{2aRT\mu}{M} \frac{J}{P_0^2 - P_a^2} \quad \kappa_{exp} = \frac{2\gamma}{(P_0 / P_{c0})^2 - (P_a / P_{c0})^2}$$

$$\left(\text{ici } \kappa_{exp} = \frac{2\gamma}{4^2 - 2^2} \right)$$

Voici les résultats pour cinq cas, par ordre décroissant de la saturation moyenne, et croissant du flux :

U_a	λ	U_0	Θ_a	Θ_0	Θ_m	$\kappa(\Theta_m)$	κ_{app}	γ	$\kappa_{exp} / \kappa(\Theta_m)$
0.050	1.950	2.050	1.000	0.221	0.368	0.495	0.312	1.87	0.63
0.350	1.650	2.350	0.972	0.172	0.312	0.569	0.453	2.72	0.80
0.500	1.500	2.500	0.924	0.154	0.288	0.597	0.508	3.05	0.85
1.000	1.000	3.000	0.630	0.108	0.212	0.700	0.671	4.02	0.96
2.000	0.000	4.000	0.231	0.062	0.107	0.847	0.848	5.09	1.00
2.500	-0.500	4.500	0.154	0.049	0.079	0.882	0.889	5.34	1.01
4.000	-2.000	6.000	0.062	0.028	0.039	0.941	0.950	5.70	1.01

Dans les quatre premières lignes, on observe en comparant les trois valeurs de θ que la saturation est loin d'être uniforme. Pourtant, la perméabilité relative $\kappa(\theta_m)$ pour la saturation moyenne n'est que modérément sous-estimée par la valeur « mesurée » κ_{exp} . Elle est très bien estimée pour les saturations moyennes inférieures à 0.2.

Il faut noter qu'en raison du pas choisi pour les valeurs de U , les saturations moyennes envisagées ici restent modérées, ce qui explique sans doute le résultat surprenant obtenu.

A.7 EXPLOITATION DE L'ÉQUATION DE DIFFUSION LINÉAIRE

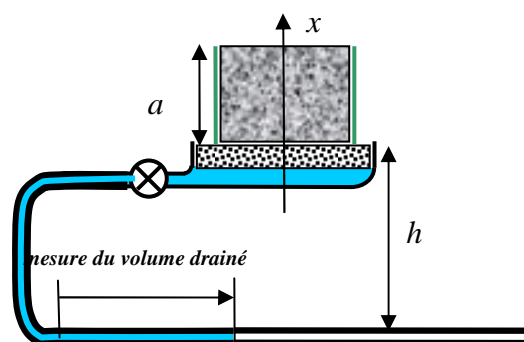
L'équation de diffusion linéaire monodimensionnelle peut être exploitée pour interpréter des mesures effectuées sur des échantillons cylindriques latéralement isolés, chaque fois que le processus de transfert est caractérisé par une diffusivité constante, rigoureusement ou approximativement. C'est le cas pour les essais en cellule de diffusion pour un soluté non adsorbable ou à isotherme linéaire (§ 3.5.1), ou pour les essais de sorption ou désorption, de drainage ou imbibition à condition qu'ils soient pilotés par incréments de potentiel suffisamment petits pour que les propriétés de transport soient peu variables dans l'intervalle de saturation balayé durant l'essai (§ 3.3.2). Pour déterminer le coefficient de diffusion et la capacité pour les solutés adsorbables à isotherme non constante, la même méthode des petits incréments de concentration peut être employée.

La solution théorique de ce type de problème fait appel à des séries de Fourier en sinus ou cosinus selon la nature des conditions aux limites appliquées, dont les coefficients se calculent en fonction de l'état initial de l'échantillon (§ A.1.3). Le facteur exponentiel $\exp(-n^2\pi^2\tilde{t})$ assure une convergence forte de la série dès que le temps est suffisant, de sorte que la solution peut être approchée avec une bonne précision au moyen d'un, deux ou trois termes, selon la date.

Les exercices qui suivent donnent trois exemples d'application de cette méthode.

A.7.1 Détermination de la diffusivité hydrique par drainage incrémental

EXERCICE : Drainage incrémental



Le dispositif de drainage gravitaire destiné à déterminer la caractéristique capillaire $\theta(h)$ d'un matériau de porométrie grossière (chap. 3, § 3.1.1) est reproduit ci dessus. L'épaisseur a de l'échantillon est suffisamment petite pour que le gradient de saturation à l'équilibre dû à la gravité soit

négligeable. Les incréments de potentiel capillaire Δh sont assez petits pour que la diffusivité hydrique D_θ du poreux soit pratiquement constante dans l'intervalle de saturation $\Delta\theta$ correspondant. Le tube capillaire horizontal sert en premier lieu à mesurer le volume drainé à chaque pas de potentiel. En outre, on détermine la cinétique de progression du liquide dans le tube capillaire et on en déduit l'évolution temporelle de la saturation moyenne $\bar{\theta}(t)$.

L'échantillon est initialement en équilibre sous un potentiel donné, la vanne est fermée. On abaisse le tube capillaire de Δh , puis on ouvre la vanne et on enregistre la progression du ménisque jusqu'à l'équilibre. On admet que le support poreux de l'échantillon oppose une résistance hydraulique négligeable. Dans ces conditions, la base de l'échantillon est soumise à un échelon de potentiel Δh auquel correspond l'échelon de saturation $\Delta\theta$, tandis que la face supérieure n'est traversée par aucun flux de liquide. En vue de traiter le problème au moyen d'une série de Fourier, il faut symétriser la condition à la frontière en étudiant le domaine fictif $0 < x < 2a$.

Le problème sera traité au moyen des variables d'espace et de temps adimensionnelles [7A.3]. La saturation sera normée de façon que l'état initial soit représenté par l'unité et la saturation imposée aux limites par 0.

- 1) Expliciter les coefficients A_n de la série de Fourier en sinus représentant l'évolution spatio-temporelle de la saturation.
- 2) Par intégration spatiale, déterminer l'évolution temporelle de la saturation moyenne sous forme de série.
- 3) Programmer sur tableur le calcul des premiers termes de cette série et leur somme pour différentes valeurs du temps adimensionnel. Tracer l'évolution temporelle de la saturation moyenne.
- 4) L'échantillon a un diamètre de 5 cm et une épaisseur de 5 cm. Le tube capillaire a un diamètre de 1.5 mm. On effectue un pas de potentiel $\Delta h = 10$ cm. 50 secondes après l'ouverture de la vanne, le ménisque est à 25 cm de sa position initiale et il se stabilise aux temps longs à 50 cm. Déterminer le saut de saturation $\Delta\theta$, la diffusivité hydrique et la conductivité hydraulique du poreux.

1) Le domaine fictif aux bornes duquel est supposée appliquée la condition de Dirichlet est de longueur $2a$. Les variables adimensionnelles sont :

$$\tilde{x} = \frac{x}{2a} \quad \tilde{t} = \frac{D_\theta t}{4a^2}$$

La saturation normée est définie de façon à passer de 1 à 0 durant le pas de drainage.

$$\tilde{\theta}(\tilde{t}, \tilde{x}) = \frac{\theta(t, x) - (\theta_{ini} - \Delta\theta)}{\Delta\theta}$$

Les séries de Fourier [7A.8] en sinus réalisent la condition $\tilde{\theta} = 0$ aux bornes du domaine. La saturation initiale étant uniformément égale à 1, les coefficients A_n donnés par [7A.9] sont :

$$A_n = 2 \int_0^1 \sin(n\pi\tilde{x}) d\tilde{x} \quad \text{nul si } n \text{ est pair et } = 2 \times \frac{2}{n\pi} \text{ si } n \text{ est impair}$$

$$\tilde{\theta}(\tilde{t}, \tilde{x}) = \frac{4}{\pi} \sum_{n \text{ impair}} \frac{1}{n} \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \sin(n\pi\tilde{x})$$

2) La saturation moyenne de l'échantillon à un instant donné est obtenue par intégration spatiale. Dans chaque terme, l'intégrale du sinus, donne de nouveau $2/n\pi$:

$$\bar{\theta}(\tilde{t}) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n \text{ impair}} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t})$$

3) Voici le résultat du calcul des 4 premiers termes non nuls de la série et de leur somme :

$t \setminus n$	1	3	5	7	Σ
0					1
0.001	0.803	0.082	0.025	0.010	0.921
0.010	0.734	0.037	0.003	0.000	0.774
0.030	0.603	0.006	0.000	0.000	0.609
0.050	0.495	0.001	0.000	0.000	0.496
0.100	0.302	0.000	0.000	0.000	0.302
0.200	0.113	0.000	0.000	0.000	0.113
0.300	0.042	0.000	0.000	0.000	0.042
0.400	0.016	0.000	0.000	0.000	0.016
0.500	0.006	0.000	0.000	0.000	0.006

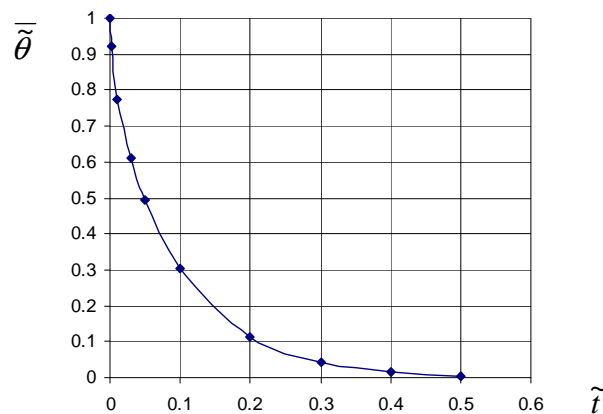


Fig. 7A.8 Cinétique de drainage

On constate que la série converge difficilement aux temps courts et très rapidement dès l'instant 0.01, se réduisant en pratique à son premier terme à partir de l'instant 0.05. Au delà, l'évolution de la saturation devient exponentielle.

4) Pour l'exemple donné, on calcule en premier lieu l'incrément de saturation en exprimant que le volume drainé se retrouve dans le tube capillaire. On en déduit ensuite la capacité capillaire γ_c :

$$\Delta\theta = \frac{d^2 \Delta X}{D^2 a} = \mathbf{0.0090} \quad \gamma_c = \frac{\Delta\theta}{\Delta h} = \mathbf{0.090 \text{ m}^{-1}}$$

La position du ménisque dans le tube atteint la moitié de la valeur finale (25 cm sur 50) quand la saturation normée atteint $\frac{1}{2}$, soit, selon le tableau de la question 2, au temps adimensionnel 0.05 environ. Par tâtonnement, on obtient plus précisément 0.049. On en déduit la diffusivité :

$$\frac{D_{\theta} t_{1/2}}{4a^2} = \tilde{t}_{1/2} \quad D_{\theta} = \frac{4a^2}{t_{1/2}} \tilde{t}_{1/2} = 9.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

et la conductivité hydraulique :

$$K = D_{\theta} \gamma_c = 8.8 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$$

Commentaires

Ces résultats permettent de situer grossièrement le matériau sur l'échelle de la figure 7.14 et de vérifier la cohérence des résultats. Supposons que le pas de drainage étudié est effectué au point d'inflexion de la caractéristique capillaire, soit vers la demi-saturation du matériau (Fig. 7A.13). La capacité capillaire nous indique qu'une porosité de 0.3 serait totalement drainée sous un potentiel de l'ordre de $h = \varepsilon / \gamma_c$ soit 3 m environ. Cela montre déjà qu'une bonne partie de la caractéristique capillaire peut être déterminée par le procédé gravitaire sans qu'on soit obligé d'installer la manip sous la coupole du Panthéon. Ensuite, cela situe, selon la figure 7.14 le domaine porométrique caractéristique du matériau au dessus du diamètre de pore $10 \mu\text{m}$, qui est celui des sables. Enfin, à demi-saturation, la perméabilité relative est, selon le comportement en $(\theta/\varepsilon)^3$ couramment admis, de l'ordre de $1/8$. Ce qui situe la conductivité hydraulique à saturation vers 10^{-5} m s^{-1} , valeur acceptable pour un sable.

A.7.2 Interprétation des mesures en cellule de diffusion

EXERCICE : diffusion en cellule : régime stationnaire et phase transitoire

On étudie la diffusion dans une cellule (§ 3.5.1, fig. 7.12) d'un composant adsorbable dont on suppose la capacité γ constante (chap. 6, § 2.6.1, relation [6.37]). On note D le coefficient de diffusion effectif en phase liquide et α la diffusivité.

Initialement, le solvant pur circule dans les deux compartiments. À partir de l'instant 0, on fait circuler dans le compartiment gauche une solution de concentration c_0 . Dans le compartiment droit, la circulation de solvant pur est maintenue, mais il s'enrichit légèrement au passage en soluté provenant du compartiment gauche après avoir diffusé dans l'échantillon. Cette faible concentration est néanmoins suffisante pour qu'on puisse en déduire la valeur instantanée de la densité de flux de soluté à la face $x = a$ de l'échantillon, sans que la condition de concentration nulle à la face $x = a$ soit sensiblement perturbée.

Après une phase de régime transitoire, la diffusion converge vers un régime stationnaire. On va montrer que la mesure effectuée durant le régime transitoire et durant le régime stationnaire permet de déterminer la diffusivité et le coefficient de diffusion en phase liquide, et d'accéder ainsi à la capacité. Le problème sera traité au moyen de l'équation de diffusion linéaire et des variables adimensionnelles ou normées habituelles.

1) Déterminer le profil de concentration stationnaire $\tilde{c}_\infty(\tilde{x})$.

2) La phase transitoire sera étudiée par référence au régime stationnaire en introduisant le déficit de concentration \tilde{c}_1 :

$$\tilde{c}(\tilde{t}, \tilde{x}) = \tilde{c}_\infty(\tilde{x}) - \tilde{c}_1(\tilde{t}, \tilde{x})$$

Montrer que \tilde{c}_1 obéit à l'équation de diffusion linéaire et qu'elle est soumise à une condition de valeur nulle aux bornes du domaine. Donner sa distribution spatiale initiale. Déterminer sous forme de série de Fourier la solution $\tilde{c}_1(\tilde{t}, \tilde{x})$.

3) Exprimer sous forme de série l'évolution temporelle de la densité de flux adimensionnelle en $\tilde{x} = 1$. Programmer sur tableur la sommation d'un nombre raisonnable de termes pour différentes dates. Représenter graphiquement l'évolution du flux en $\tilde{x} = 1$.

4) La section droite de l'échantillon est $S = 20 \text{ cm}^2$. Le débit volumique de solvant dans le compartiment aval est $Q = 5 \text{ cm}^3/\text{heure}$. À la sortie du compartiment droit, la concentration de soluté est $m(t)c_0$, m étant petit.

Quelle est la relation entre $m(t)$ et la densité de flux de soluté $j(t)$ à la face $x = a$ de l'échantillon ?

En régime stationnaire on mesure un rapport de concentrations $m_\infty = 0.040$. A la date $t = 75$ heures, on mesure $m = 0.020$. Déterminer le coefficient de diffusion et la capacité.

1) La diffusivité est $\alpha = D/\gamma$. C'est elle qui sert à définir le temps adimensionnel :

$$\tilde{x} = \frac{x}{a} \quad \tilde{t} = \frac{\alpha t}{a^2} \quad \tilde{c} = \frac{c}{c_0}$$

Nous aurons également besoin de la forme adimensionnelle de la densité de flux de soluté. On prendra pour cela comme référence la densité de flux en régime stationnaire :

$$j_\infty = \rho_1 D \frac{c_0}{a} \quad \tilde{j} = \frac{a}{\rho_1 c_0 D} j = \frac{a}{\rho_1 c_0 \gamma \alpha} j$$

Le profil de concentration stationnaire est, en variables adimensionnelles et normées :

$$\tilde{c}_\infty(\tilde{x}) = 1 - \tilde{x}$$

2) Toute combinaison linéaire de solutions est aussi solution d'une équation linéaire. Il en est ainsi du déficit $\tilde{c}_1(\tilde{t}, \tilde{x})$ qui est la différence $\tilde{c}_\infty(\tilde{x}) - \tilde{c}(\tilde{t}, \tilde{x})$. A l'instant initial, on a :

$$\tilde{c}_1(0, \tilde{x}) = \tilde{c}_\infty(\tilde{x}) - \tilde{c}(0, \tilde{x}) = 1 - \tilde{x}$$

Aux deux limites du domaine, la condition imposée à $\tilde{c}_1(\tilde{t}, \tilde{x})$ est d'être nulle. La relaxation de sa répartition initiale donnée ci dessus est donnée par une série de Fourier en sinus dont les coefficients sont :

$$A_n = 2 \int_0^1 (1 - \tilde{x}) \sin(n\pi\tilde{x}) d\tilde{x} = \frac{2}{n\pi}$$

résultat obtenu en intégrant par parties. La concentration normée est donnée par :

$$\tilde{c}(\tilde{t}, \tilde{x}) = 1 - \tilde{x} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi} \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \sin(n\pi\tilde{x})$$

3) La densité de flux s'obtient par dérivation spatiale :

$$\tilde{j} = -\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t}) \cos(n\pi\tilde{x})$$

et en $\tilde{x} = 1$:

$$\tilde{j}_1 = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tilde{t})$$

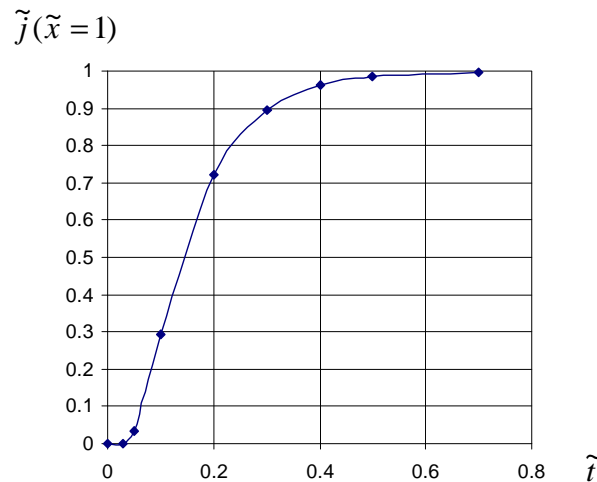


Fig. 7A.9 Densité de flux sortant en phase transitoire en cellule de diffusion

4) La concentration mc_0 de la solution extraite du compartiment droit est liée à la densité de flux de soluté j_a à la face $x = a$ de l'échantillon par :

$$j_a S = \rho_l Q m c_0 \quad m(t) = \frac{S}{\rho_l Q c_0} j_a(t) = \frac{DS}{Qa} \tilde{j}_1(\tilde{t})$$

En particulier, le rapport de concentration m_∞ mesuré en régime stationnaire donne accès au coefficient de diffusion :

$$\tilde{j}_1(\tilde{t} = \infty) = 1 \quad D = \frac{aQ}{S} m_\infty = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

La diffusivité s'obtient à partir de la date $t_{1/2}$ où m est égal à la moitié de sa valeur en régime stationnaire. Sa valeur adimensionnelle, pour laquelle $\tilde{j} = 1/2$ se lit sur la figure 7A.9, ou mieux se calcule par tâtonnement au moyen de la série de la question 4 : $\tilde{t}_{1/2} = \mathbf{0.139}$:

$$\alpha = \frac{a^2}{t_{1/2}} \tilde{t}_{1/2} = \mathbf{5.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} \qquad \gamma = \frac{D}{\alpha} = \mathbf{5.4}$$

Commentaires

- La valeur trouvée pour le coefficient de diffusion est très représentative de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion en phase liquide. Pour le chlorure de sodium diffusant dans l'eau par exemple, $D_0 = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Avec cette valeur, le matériau étudié ici serait caractérisé par $D/D_0 = \varepsilon\tau = 0.2$.
- Les coefficients de diffusion en phase liquide sont généralement de cet ordre de grandeur, inférieurs d'un facteur de l'ordre de 10^4 aux coefficients de diffusion en phase gazeuse. Les expériences de diffusion sont donc très lentes, d'autant plus que la capacité, liée à la fixation du soluté sur la matrice solide, est grande. Cela contraint à opérer sur des échantillons d'épaisseur assez faible, car la durée typique de diffusion croît comme le carré de l'épaisseur. Il sera difficile dans ces conditions de pratiquer des mesures spatialisées de la concentration après interruption de l'expérience (§ 3.5.1).
- Une autre conséquence de la faiblesse du coefficient de diffusion est qu'on doit adopter un débit de solvant très faible afin d'obtenir une concentration mesurable dans la solution extraite du compartiment de sortie. Un débit de l'ordre de 5 mL/heure adopté ici pour obtenir une concentration mesurable est difficilement contrôlable par pompe péristaltique. On préférera prélever périodiquement la totalité de la solution contenue dans le compartiment de sortie et la remplacer par du solvant pur.
- La mesure en régime stationnaire et la mesure en régime transitoire sont toutes deux nécessaires. La première ne donne accès qu'au coefficient de diffusion, tandis que la seconde ne fournit que la diffusivité. Par ailleurs, seule l'étude de la cinétique d'établissement du régime stationnaire permet d'apprécier dans quelle mesure l'approximation d'une capacité constante est acceptable. Le cas contraire se manifestera par une forte distorsion de la cinétique expérimentale par rapport à la courbe théorique de la figure 7A.9, indice d'une isotherme fortement non linéaire. Les résultats peuvent dans ce cas difficilement s'interpréter sur la base du modèle linéaire.
- La méthode exposée ici peut être adaptée à l'exploitation du régime transitoire dans l'« expérience de la coupelle » (§ 3.2.4). Le flux-masse d'humidité traversant la face externe de l'échantillon, mesuré par le taux de variation de la masse de l'ensemble, est la donnée exploitable pour identifier la diffusivité hydrique. Par ailleurs, la saturation initiale de l'échantillon ne correspond pas nécessairement à l'humidité relative imposée sur l'une des faces de l'échantillon comme il en était ici de la concentration en soluté imposée sur la face $x = a$. Le calcul des coefficients de la série de Fourier effectué à la question 2) est donc à reprendre en tenant compte de la saturation initiale de l'échantillon.

A.7.3 Mesure de la conductivité hydraulique sous pression interstitielle positive par méthode impulsionnelle

Cette méthode est employée en mécanique des sols pour mesurer la conductivité hydraulique \hat{K}_s (m s^{-1}) des matériaux argileux de très faible perméabilité sous pression interstitielle positive. Sur une face d'un échantillon cylindrique est appliquée une impulsion de pression interstitielle de quelques bars. La réponse en pression est enregistrée sur la face opposée.

Le processus de propagation de la sollicitation dans le matériau résulte de la résistance darcienne à l'écoulement, de l'expansion de la matrice et accessoirement de la compression du liquide sous l'effet des variations de pression interstitielle. Cette expansion se traduit par un coefficient d'emmagasinement γ sous l'effet des variations de pression, s'exprimant en m^{-1} si la pression interstitielle h est mesurée en colonne de liquide. Ce coefficient joue dans l'équation du processus le rôle d'une capacité. La propagation est régie par une équation de diffusion linéaire classique :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\hat{K}_s}{\gamma} \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$$

Le procédé n'est pas d'une grande précision et se heurte à plusieurs difficultés expérimentales, notamment le contrôle de la capacité d'emmagasinement des réservoirs ou est appliquée la sollicitation et enregistrée la réponse, ainsi que le confinement latéral de l'échantillon. Les conditions aux limites ne permettent pas d'obtenir une solution analytique simple. Malgré cela, ce procédé est préférable aux méthodes de régime stationnaire, extrêmement difficiles à mettre en œuvre pour les matériaux très peu perméables, en raison des débits infimes qu'il faut mesurer.

RÉCAPITULATION BIBLIOGRAPHIQUE

On récapitule ici, chapitre par chapitre, les ouvrages et articles mentionnés dans le manuel, en distinguant les ouvrages de référence de portée générale et les ouvrages et articles plus spécialisés. Cela ne prétend nullement être une revue bibliographie des sujets abordés. Le choix des travaux cités est surtout marqué par les collectifs de travail qui ont été l'environnement de l'auteur au cours de sa carrière.

Ouvrages de référence généraux

Pierre ADLER, *Porous media : geometry and transports*. Butterworth/Heinemann, 1992.

BEAR J. *Dynamics of Fluids in Porous Materials*, Elsevier, 1972.

Olivier COUSSY, Jean-Marie **FLEUREAU** (ed.) *Mécanique des sols non saturés*. Hermès Science, Lavoisier (2002)

DULLIEN F.A.L. *Porous media : fluid transport and pore structure*. Academic press, 1992.

Daniel HILLEL. *Fundamentals of soil physics*. Academic press, 1980.

LUIKOV A.V. *Heat and mass transfer in capillary porous bodies*. Pergamon Press, 1966.

C. MARLE, *Les Écoulements polyphasiques en milieu poreux*. Technip, 1972

Stephen WHITAKER, *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers (Collection : Theory and Applications of Transport in Porous Media). 1999

Chapitre 1

Chassery J.M. and Montanvert, A. *Géométrie Discrète en Analyse d'Images*. Hermès, Paris, 1991.

Coster M. and Chermant J.L. *Précis d'Analyse d'Images*. Presses du CNRS, Paris, 1989.

Dalla Costa Céline, Transferts d'un traceur en milieu poreux consolidé et en milieu fissuré : expérimentations et modélisations. *Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1*, (2007)

Gélard David. *Thèse de Doctorat, INPG Grenoble*, (2005)

http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=v6cu558jebk218ltmefufmsi37&view_this_doc=tel-00008287&version=1

Liang Z., Ioannidis M.A., Chatzis I. Geometric and topological analysis of three dimensional porous media : pore space partitioning based on morphological skeletonization. *J. Colloid Interface Sci.*, 221 : 13-24 (2000)

Pieritz Romeu André. Modélisation et Simulation de Milieux Poreux par Réseaux Topologiques. *Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble*, 1998.

Quiblier J.A. A new three dimensional modeling technique for studying porous media. *J. Colloid Interface Sci.*, 98 : 84-102, 1984.

Thovert J.F., Salles J. and Adler P.M. Computerized characterization of the geometry of real porous media : their discretization, analysis and interpretation. *Journal of Microscopy*, 170 : 65-79, 1993.

Henri Van Damme. L'eau et sa représentation in *Mécanique des sols non saturés* (Olivier Coussy et Jean-Marie Fleureau, ed.), Hermès Science, 2002.

Chapitres 2 et 4 (Thermodynamique, adsorption)

Ouvrages de référence:

G. BRUHAT, A. KASTLER, *Thermodynamique*, Masson ed., 1968.

R. DEFAY, I. PRIGOGINE, *Surface tension and adsorption*, Wiley (NY), 1966.

J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI, *Chimie-Physique des phénomènes de surface*. Masson ed, 1971.

S.J. GREGG & K.S.W. SING : *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 1982.

J.N. ISRAELASCHWILI, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press (London), 1992.

Ilya PRIGOGINE et Dilip KONDEPUDI, *Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Masson ed., 1999

Laurent **Bruckler**, Utilisation de micropsychromètres pour la mesure du potentiel hydrique du sol en laboratoire et in situ. *Agronomie*, 4 (2), 1984

Daniel **Maugis**, Mécanique et thermodynamique de la phase superficielle, *Cahiers du Groupe français de Rhéologie*, tome V, N°5, 1980

Rouquerol J. et al, A critical assessment of quasi-equilibrium gas adsorption techniques ... in *Characterization of porous solids*, 1988, Elsevier.

Chapitre 3

J.F. **Daïan**, Porométrie au mercure, le modèle XDQ (2007)
<http://lthel21.hmg.inpg.fr/LTHE/spip.php?article226>

Sidney **Diamond**, Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30(10), p. 1517-1525, 2000

K.-J. **Dunn**, D.J. Bergman, G.A. Latorraca : *Nuclear Magnetic Resonance. Petrophysical and logging applications*. Pergamon, 2002.

M. **Han**, S. Youssef, E. Rosenberg, M. Fleury, and P. Levitz, Deviation from Archie's law in partially saturated porous media : Wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. *Phys. Rev. E* 79, 031127 (2009)

R. **Lenormand**, C. Zarcone, A. Sarr : Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. *Journal of Fluid Mechanics*, 135:337-353, 1983.

G. Peter **Matthews**, Christophe F. Canonville, and Adam K. Moss : Use of a void network model to correlate porosity, mercury porosimetry, thin section, absolute permeability, and NMR relaxation time data for sandstone rocks. *Physical review E* 73, 031307 (2006)

http://www.pore-cor.com/downloads_41/Mathews_Canonville_PhysRevE.pdf

Luiz Antonio **Pereira dos Santos**, *Thèse de doctorat, UJF Grenoble 1*, 1997

Tsakiroglou C.D., Kolonis G.B., Roumeliotis T.C., Payatakes A.C., Mercury Penetration and Snap-off in Lenticular Pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 193, Number 2, 1997.

Van Genuchten M Th, A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society American Journal*, vol. 44, 1980.

Waldron L.J., Soil moisture characteristics by osmosis with polyethylene glycol ... *Soil Science*, vol. 110, N°6, (1970)

Rouquerol J. et al, A critical assessment of quasi-equilibrium gas adsorption techniques ... in *Characterization of porous solids*, 1988, Elsevier.

Théorie de la Percolation et application aux poreux

Ouvrages de référence:

SAHIMI M. *Applications of Percolation Theory*. Francis & Taylor, 1994.

STAUFFER D. & AHARONY A. *Intoduction to Percolation Theory* (2^{ème} ed.). Francis & Taylor, 1994

C.E. **Diaz**, I. Chatzis, F.A.L. Dullien, Simulation of capillary pressure curves using bond correlated site percolation on a simple cubic network, *Transport in porous media*, 2, pp 215-240 (1987).

Hinrichsen E.L. et al., A fast algorithm for estimating large scale permeabilities of correlated anisotropic media. *Transport in porous media*, 12 (N°1), 1993

Kirkpatrick S., Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.*45, 1973.

Chapitre 4 : voir chap. 2

Chapitres 5 et 6

Ouvrages de référence :

Jean-Louis AURIAULT, Claude BOUTIN, Christian GEINDREAU *Homogénéisation de phénomènes couplés en milieux hétérogènes - tome 2, quasi-statique et dynamique des milieux poreux*. Ed. Hermes-Lavoisier, 2009

Déjà cité : **BRUHAT & KASTLER**, *Thermodynamique*, Masson ed., 1968.

J. CHANU, Introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversibles in BRUHAT & KASTLER, 1968

Olivier COUSSY, *Mécanique des milieux poreux*, Ed. Technip, 1991

R.D. PRESENT, *Kinetic theory of gases* (McGraw-Hill, 1958)

Déjà cité : **PRIGOGINE ET KONDEPUDI**, *Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives* (Masson ed., 1999)

Stephen WHITAKER, *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers, Collection : Theory and Applications of Transport in Porous Media, 1999.

J. Bear & A. Verruijt, *Modelling groundwater flow and pollution*, D. Riedel pub. Comp., 1987

Jean-Claude **Benet** *Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase*, Doctorat d'état, USTL, 1981

De Boer J. H., *The dynamical character of adsorption*, Clarendon Press, 1968

D.A. De Vries, Thermal properties of soils in *Physics of plant environment*. Van Wijk, Amsterdam (1963)

Hinrichsen E.L. et al. A fast algorithm for estimating large scale permeabilities of correlated anisotropic media. *Transport in porous media*, 12 (N°1), 1993.

King P.R., The use of renormalization for calculating effective permeability. *Transport in porous media*, 4 (N°1), 1989.

Scot **Kirkpatrick**, Percolation and conduction, *Review of modern physics*, 45 N°4, 1973.

Klinkenberg L-J, The permeability of porous media to liquids and gas. *Drilling and production practice*, American Petroleum Institute, 1941

P-Y Lagree, cours ENSTA, <http://www.lmm.jussieu.fr/~lagree/COURS/ENSTA/>, cours N°1 et 7.

Roland **Lenormand**, Statistical physics and immiscible displacements through porous media, *AIP Conf. Proc.* March 25, 1987, Volume 154, pp. 98-115

<http://link.aip.org/link/?APCPCS/154/98/1>

Roland **Lenormand**, Eric Touboul, César Zarcone, Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media, *J. Fluid Mech.*, vol. 189, pp. 165-187, 1988.

Marc **Mainguy**, thèse de doctorat, ENPC, 1999

<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=198701>)

E.A. **Mason**, A.P. Malinaukas, R.B. Evans III, Flow and diffusion of gases in porous media, *The journal of chemical physics*, 46, 1967

C. **Moyne**, A. Degiovanni, Conductivité thermique des milieux poreux humides : évaluation théorique et possibilité de mesure. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 30, 2225-2245, 1987.

Ch. **Moyne**, D. Stemmelen, A. Degiovanni, Séchage dissymétrique de matériaux poreux à haute température. Analyse théorique et expérience. *Entropie*, N°141, 1988

L. **Paterson**, Diffusion-limited aggregation in two fluids displacements in porous media, *Phys. Rev. Let.*, 52, N°18, 1984.

J.R. **Philip** et D.A. de Vries, Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Trans. Am. Geophysical Union*, 38 (2) pp 222-232, 1957

Donald **Thorstenson** et David Pollock, Gas transport in unsaturated zones : multicomponents systems and the adequacy of Fick's law, *Water resources research*, vol.25 N° 3 pp 477-507, 1989.

Stephen **Whitaker**, Flow in porous media I : a theoretical derivation of Darcy's law, *Transport in porous media*, 1, pp 3-25, 1986.

Stephen **Whitaker**, The Forchheimer equation : a theoretical development, *Transport in Porous media*, 25, pp27-61, 1996.

Stephen **Whitaker**, Flow in porous media II : the governing equations for immiscible, two-phase flow, *Transport in porous media*, 1, pp 105-125, 1986.

Ulrich **Wolfseher** et Karl Gertis, Isothermer Gastransport in porösen Stoffen aus gaskinetischer Sicht, *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*, N°258, 1976

Chapitre 7

L. **Bruckler**, B.C. Ball, P. Renault, Laboratory estimation of gas diffusion coefficient and effective porosity of soils, *Soil Science*, vol. 147 N°1, pp 1-10 (1989)

Olivier **Francy**, Raoul François, Measuring chloride diffusion coefficients from non-steady-state diffusion tests, *Cement and concrete research*, vol 28, pp 947-953 (1998)

R. **Haverkamp**, P.J. Ross, K.R.J. Smetten, J.-Y. Parlange, Three-dimensional analysis of infiltration from disc infiltrometer. 2 : physically based infiltration equation. *Water Resources Research*, 30, pp 2931-2935, 1994

Déjà cité : **Hillel** *Fundamentals of soil physics*

L. **Lassabatère** *et al*, Beerkan Estimation of Soil Transfer Parameters through Infiltration Experiments—BEST, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 70 No. 2, p. 521-532 (2005)

Philip J.R., The theory of infiltration, *Soil Science*, 84, 1957.

A.H. **Thompson**, A.J Katz, C.E. Krohn, The microgeometry and transport properties of sedimentary rocks, *Adv. Phys.*, 36 (5), 1987.

Jean-Pierre **Vandervaere**, *Caractérisation hydrodynamique du sol in situ par infiltrométrie à disque ...* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1995

Déjà cité : **Van Genuchten**, A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society American Journal*, vol. 44, 1980.

Ole **Wendroth** *et al*, Reevaluation of the evaporation method for determining hydraulic functions in unsaturated soils, *Soil sci. soc. am. j.*, vol. 57, 1993.