



HAL
open science

Retrait et gonflement d'une particule biphasique échangeant de la matière avec l'extérieur

Vincent Richefeu

► **To cite this version:**

Vincent Richefeu. Retrait et gonflement d'une particule biphasique échangeant de la matière avec l'extérieur. 2001. hal-00132074

HAL Id: hal-00132074

<https://hal.science/hal-00132074>

Preprint submitted on 20 Feb 2007

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.

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC
ÉCOLE DOCTORALE INFORMATION, STRUCTURES, SYSTÈMES

D.E.A.

MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX ET DES MILIEUX COMPLEXES
DES STRUCTURES ET DES SYSTÈMES
OPTION Mécanique des milieux complexes

**RETRAIT ET GONFLEMENT
D'UNE PARTICULE BIPHASIQUE
ÉCHANGEANT DE LA MATIÈRE
AVEC L'EXTÉRIEUR**

Vincent RICHEFEU

Soutenu le 6 juillet 2001 devant le jury composé de :

MM. Jean-Claude BÉNET
André CHRYSOCHOOS
Saïd EL YOUSOUFI
Gilles FRAS
Robert PEYROUX

Table des matières

Nomenclature	3
Introduction	4
1 Cas d'une pression totale de la phase liquide uniforme	6
1.1 Équations de bilan	6
1.1.1 Description du milieu et choix des variables d'état	6
1.1.2 Bilan de matière	6
1.1.3 Bilan de quantité de mouvement	7
1.1.4 Bilan d'entropie	8
1.2 Relations phénoménologiques	8
1.2.1 Filtration de la phase liquide	8
1.2.2 Transport du solvant	9
1.2.3 Transport du soluté	10
1.3 Fermeture du modèle	10
1.3.1 Relation entre les flux de diffusion	10
1.3.2 Coefficient phénoménologique de diffusion dans le milieu poreux	11
1.3.3 Hypothèse supplémentaire	11
1.4 Conclusion	12
2 Prise en compte du couplage entre le transfert de matière et la déformation du squelette	13
2.1 Description du système	13
2.1.1 Hypothèses simplificatrices	13
2.1.2 Définitions des variables utilisées	14
2.1.3 Définitions des flux	15
2.1.4 Dérivée particulière par rapport au squelette	16
2.1.5 Dérivée matérielle	16
2.2 Équations de bilans	17
2.2.1 Bilan de masse	17
2.2.2 Bilan de quantité de mouvement	18
2.2.3 Bilan d'énergie totale	18
2.3 Équations d'état	20
2.3.1 Relation de Gibbs et choix des variables d'état	20
2.3.2 Potentiel énergie libre	21
2.3.3 Équations d'état	22
2.4 Détermination des coefficients	24
2.4.1 Détermination du coefficient $d_{n_i}^i$	24
2.4.2 Détermination du coefficient $d_{n_i}^e$	25

2.4.3	Détermination du coefficient $(d_\varepsilon^i)_{kj}$	26
3	Étude expérimentale du retrait d'une boule de gel d'agar placée dans des solutions de PEG	28
3.1	Matériel et méthodes	28
3.1.1	Préparation du milieu poreux modèle	28
3.1.2	Préparation des solutions concentrées	29
3.2	Observations et analyse des mesures	29
3.2.1	Influence de la concentration initiale de la solution	29
3.2.2	Influence de la taille du soluté	31
3.2.3	Quantification de la déshydratation et de la pénétration du soluté	31
3.2.4	Fissuration observée	32
	Conclusion	34
	Annexes	36
A	Bilan de la quantité de mouvement	36
B	Bilan d'énergie	38
B.1	Dérivée matérielle de l'énergie cinétique	38
B.1.1	Partie relative à la phase solide	38
B.1.2	Partie relative au solvant	39
B.1.3	Partie relative au soluté	40
B.1.4	Synthèse du calcul de la dérivée matérielle de l'énergie cinétique	41
B.2	Dérivée matérielle de l'énergie interne	41
B.3	Puissance des efforts extérieurs	41
C	La pression osmotique	43

Nomenclature

i	indice faisant référence au constituant	
αi	indice faisant référence au constituant i dans la phase α (s, ℓ ou g)	
*	exposant signifiant “spécifique” (variables microscopiques) pas d’astérix signifie “apparente” (variable est macroscopique)	
Ω	Volumes	m^3
$\partial\Omega$	Surface délimitant le volume Ω	m^2
$\rho_{\alpha i}$	Masses volumiques	$kg.m^{-3}$
θ_{α}	Fraction volumique d’une phase	$\in [0 : 1]$
s	indice faisant référence à la phase solide	
ℓ	indice faisant référence à la phase liquide	
e	indice faisant référence au constituant ‘solvant’ dans la phase liquide	
i	indice faisant référence au constituant ‘soluté’ dans la phase liquide	
v_{α}^k	Composantes de la vitesse barycentrique de la phase α	$m.s^{-1}$
$v_{\alpha i}^k$	Composantes de la vitesse barycentrique du constituant i dans la phase α	$m.s^{-1}$
J_{ℓ}^k	Composantes du flux de filtration du fluide par rapport au mouvement du squelette	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
\mathcal{J}_e^k	Composantes du flux de diffusion du solvant par rapport au mouvement du fluide	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
\mathcal{J}_i^k	Composantes du flux de diffusion du soluté par rapport au mouvement du fluide	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
σ	Source d’entropie	$J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}$
σ_e	Coefficient de Staverman	$\in [0 : 1]$

Introduction

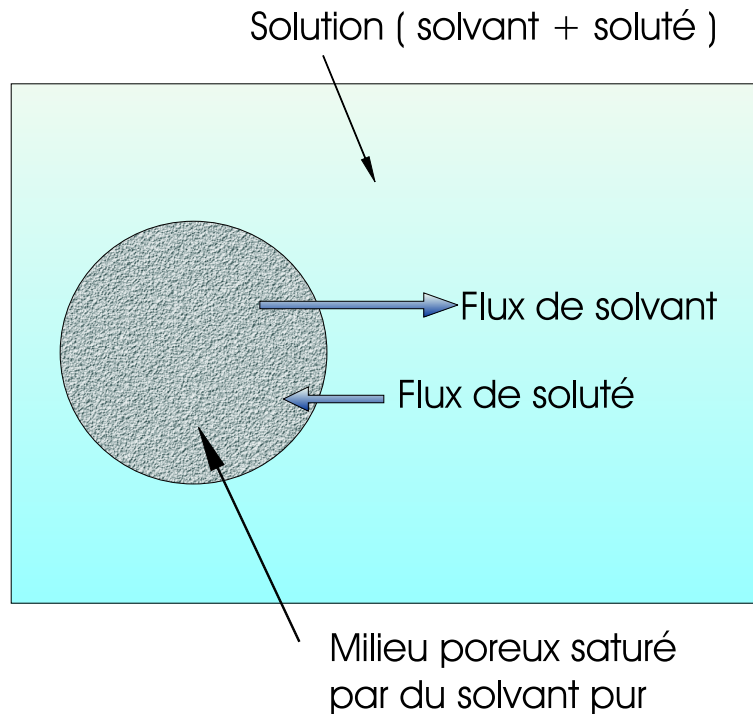


FIG. 1 – *Présentation schématique de la déshydratation osmotique.*

Lorsque l'on place un milieu poreux déformable saturé par une solution aqueuse dans une solution de concentration différente (mais de même composition que la solution se trouvant à l'intérieur du milieu), le milieu se déshydrate et se charge en soluté ou au contraire s'imprègne d'eau et se décharge en soluté : c'est le phénomène de déshydratation ou hydratation osmotique (figure). C'est ce procédé qui permet par exemple d'obtenir des fruits confits : le fruit se déshydrate et se charge en sucre. Ce mécanisme d'échange de matière est également très présent dans les systèmes vivants. Contrairement au séchage ordinaire, le "produit" ne peut être que partiellement déshydraté, et la migration d'eau du produit vers la solution s'accompagne forcément d'une entrée de soluté. Ceci peut être intéressant si on veut faire pénétrer certaines molécules (agents de texture, conservateurs, réhausseurs de goût) dans le produit (fruits, viandes, poissons).

Dans le cas de milieux d'origine biologique ou les gels, la déshydratation osmotique s'accompagne de fortes déformations. Le couplage entre transfert de matière et contraintes/déformations est l'objectif essentiel de l'étude. Ce rapport aborde la modélisation mathématique des mécanismes impliqués dans le procédé décrit précédemment. Il est structuré en 3 parties :

Dans un **premier chapitre**, on reprend le modèle du transport réactif et isotherme d'une solution en milieu poreux, proposé par Ruiz, en le simplifiant (pas de réactions chimiques, un seul soluté). Afin d'obtenir un modèle simple, on considère que la phase solide n'oppose pas de réaction mécanique et que le milieu reste constamment saturé. Cette approche s'avéra peu intéressante, les développements y seront donc rapides.

La modélisation proprement dite est présentée dans le **second chapitre**. Celle-ci s'appuie fortement sur le modèle de transport de matière en milieu biconstituant élastique que Mrani a validé. Ce modèle est étendu en remplaçant la phase liquide pure par une solution de deux constituants (solvant et soluté). D'autres phénomènes entrent alors en jeu, dont la variation des potentiels chimiques des constituants liquides avec leurs proportions. ceci se traduit par l'apparition de nouveaux coefficients dans le potentiel énergie libre.

Le **troisième chapitre** concerne les expérimentations réalisées sur des boules de gel d'agar. Il présente l'influence de quelques variables sur le phénomène de déshydratation osmotique.

Chapitre 1

Cas d'une pression totale de la phase liquide uniforme

1.1 Équations de bilan

1.1.1 Description du milieu et choix des variables d'état

Nous nous intéressons au transport d'une solution dans un milieu poreux déformable. La solution est constituée d'un solvant (noté e par référence à l'eau) et d'un seul soluté (noté i). Le squelette est perméable au solvant mais peut filtrer le soluté. Ceci induit un gradient de concentration de soluté. Les masses volumiques apparentes du solvant et du soluté sont donc des variables qui rendent compte de l'état du système. Le squelette solide pouvant se déformer, la masse volumique apparente de la phase solide (noté s) peut être choisie comme variable d'état.

Hypothèses simplificatrices :

- \mathcal{H}_1 : La température est uniforme, constante et localement identique dans les deux phases.
- \mathcal{H}_2 : Les 'grains' solides sont indéformables (pas le squelette).
- \mathcal{H}_3 : La solution est incompressible.
- \mathcal{H}_4 : Le milieu est constamment saturé par la solution.
- \mathcal{H}_5 : Il n'y a pas de précipitation ni de dissolution du solide ($m_s = \text{constante}$).

Compte tenu des hypothèses \mathcal{H}_2 , \mathcal{H}_3 et \mathcal{H}_4 , la masse volumique apparente du solide peut être déterminée [COU91] en connaissant la masse volumique apparente de la solution.

L'hypothèse \mathcal{H}_1 nous permet de ne pas considérer la variable température.

Avec ces hypothèses on peut décrire l'état du système avec les seules variables : ρ_e et ρ_i

1.1.2 Bilan de matière

On définit la vitesse apparente d'un constituant i de la phase α à partir de son flux en masse tel que : $\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k = (\text{Flux massique})_{\alpha i}$

La vitesse apparente moyenne de la phase liquide, notée v_ℓ^k , est définie comme étant la vitesse barycentrique massique du solvant et du soluté :

$$\rho_\ell v_\ell^k = \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k \quad (1.1)$$

En définissant les flux de diffusion des constituants e et i dans la phase liquide de la façon suivante :

$$\mathcal{J}_e^k = \rho_e(v_e^k - v_\ell^k) \quad \text{et} \quad \mathcal{J}_i^k = \rho_i(v_i^k - v_\ell^k) \quad (1.2)$$

on a :

$$\mathcal{J}^k = \mathcal{J}_i^k = -\mathcal{J}_e^k \quad (1.3)$$

et les bilans de matière “sur place” des constituants e et i prennent cette forme :

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = -(\rho_e v_\ell^k)_{,k} + \mathcal{J}_{,k}^k \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -(\rho_i v_\ell^k)_{,k} - \mathcal{J}_{,k}^k \quad (1.5)$$

Par sommation des équations (1.4) et (1.5) et avec la relation $\rho_\ell = \rho_e + \rho_i$, le bilan de matière de la phase liquide s’écrit :

$$\frac{\partial \rho_\ell}{\partial t} = -(\rho_\ell v_\ell^k)_{,k} \quad (1.6)$$

1.1.3 Bilan de quantité de mouvement

Pour les constituants de la phase liquide, la relation fondamentale de la dynamique s’écrit [RUI98, p.20] :

$$\rho_e \gamma_e^k = -P_{e,m}^{km} + \rho_e g^k - \lambda_e^k \quad (1.7)$$

$$\rho_i \gamma_i^k = -P_{i,m}^{km} + \rho_i g^k - \lambda_i^k \quad (1.8)$$

Où λ_e et λ_i sont les sources de quantité de mouvement.

Hypothèses :

- \mathcal{H}_6 : Toutes les forces volumiques sont négligeables.
- \mathcal{H}_7 : Les accélérations sont négligeables.
- \mathcal{H}_8 : Les vitesses sont faibles.
- \mathcal{H}_9 : La partie déviatorique des tenseurs de pression est négligeable.

Compte tenu des hypothèses \mathcal{H}_6 , \mathcal{H}_7 et \mathcal{H}_9 la relation précédente se réduit pour les constituants e et i à :

$$(P_e \delta^{km})_{,m} = -\lambda_e^k \quad \text{et} \quad (P_i \delta^{km})_{,m} = -\lambda_i^k \quad (1.9)$$

d’où :

$$P_{i,k} = -\lambda_i^k \quad \text{et} \quad P_{e,k} = -\lambda_e^k \quad (1.10)$$

Avec des petites vitesses (\mathcal{H}_8), c’est-à-dire en négligeant les pressions dynamiques devant les pressions statiques, la pression de la solution peut être décomposée ainsi :

$$P_\ell = P_e + P_i \quad (1.11)$$

Par sommation des équations (1.9) et (1.10) et avec la relation (1.11), on obtient :

$$P_{\ell,k} = -(\lambda_e^k + \lambda_i^k) = -\lambda_\ell^k \quad (1.12)$$

On a ainsi défini λ_ℓ la source de quantité de mouvement pour la solution.

1.1.4 Bilan d'entropie

En considérant les hypothèses simplificatrices, la source d'entropie massique relative aux phénomènes concernant la phase liquide s'exprime :

$$\sigma = v_\ell^k \left(\frac{\lambda_\ell^k}{T} \right) - \mathcal{J}_i^k \left(\frac{\mu_{i,k}}{T} \right) - \mathcal{J}_e^k \left(\frac{\mu_{e,k}}{T} \right) \quad (1.13)$$

Cette relation à été établie par Ruiz [RUI98, pp.25-26] en écrivant la relation de Gibbs pour chacune des phases et en utilisant le postulat de l'état local¹ toujours pour chacune des phases à l'échelle du volume élémentaire représentatif.

1.2 Relations phénoménologiques

1.2.1 Filtration de la phase liquide

D'après la TPI linéaire² et en ignorant les couplages entre filtration et diffusion, la relation phénoménologique de filtration de la phase liquide à travers la phase solide s'écrit [RUI98, p.26] :

$$v_\ell^k = \hat{F}_\ell^{km} \left(\frac{\lambda_\ell^m}{T} \right) = -\hat{F}_\ell^{km} \left(\frac{P_{\ell,m}}{T} \right) \quad (1.14)$$

Hypothèse supplémentaire :

– \mathcal{H}_{10} : Le milieu est isotrope.

Cette hypothèse entraîne : $\hat{F}_\ell^{km} = \tilde{F}_\ell \delta^{km}$

La relation de Gibbs-Duhem [RUI98, p.36], compte tenu des hypothèses \mathcal{H}_1 , \mathcal{H}_6 et \mathcal{H}_7 s'écrit :

$$P_{\ell,k} = \rho_e \mu_{e,k} + \rho_i \mu_{i,k} \quad (1.15)$$

et la relation (1.14) devient :

$$v_\ell^k = -\frac{1}{T} \tilde{F}_\ell (\rho_e \mu_{e,k} + \rho_i \mu_{i,k}) \quad (1.16)$$

Le potentiel chimique du solvant est donné par [RUI98, p.38] :

$$\mu_e = \mu_e^+(T) + \frac{P_\ell^*}{\rho_e^*} - \frac{\pi}{\rho_e^*} \quad (1.17)$$

où la pression osmotique (voir annexe C) est définie par $\pi = P_\ell^* - P_e^*$

¹L'évolution infiniment lente entre deux états peut être vue comme la superposition d'états d'équilibre, entièrement caractérisés par les valeurs successivement prises par les variables d'état. Le postulat de l'état local stipule que *l'état actuel d'un système homogène en évolution quelconque peut être caractérisé par les mêmes variables qu'à l'équilibre et qu'il est indépendant des vitesses d'évolution* [COU91, p.53]

²Thermodynamique des processus irréversibles linéaires : *on interprète la source d'entropie comme étant la somme des produits des forces thermodynamiques et des flux généralisés relatifs aux phénomènes pris en compte, et on considère que chaque flux est la conséquence directe des forces. Il existe une relation linéaire entre les termes de flux et de force de la source d'entropie.*

Le potentiel chimique du soluté est donné par [RUI98, p.39] :

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + \frac{RT}{M_i} \ln X_i \quad (1.18)$$

L'équation (1.16) devient :

$$\rho_\ell v_\ell^k = -F_\ell \frac{1}{T} \left(\rho_e \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^*} - \frac{\pi_{,k}}{\rho_e^*} \right) + RT \frac{\rho_i}{M_i} \frac{X_{i,k}}{X_i} \right) \quad (1.19)$$

avec $F_\ell = \rho_\ell \tilde{F}_\ell$

La pression osmotique de la solution est donnée par la loi de Van't Hoff [VDB94, p.194] :

$$\pi = RTC_i^* \quad (1.20)$$

On démontre [RUI98, p.40] à l'aide de la relation (1.20) que :

$$\frac{\rho_e}{\rho_e^*} \pi_{,k} = \rho_i \frac{RT}{M_i} \frac{X_{i,k}}{X_i} \quad (1.21)$$

En posant $K_\ell = gF_\ell/T$ et en considérant la masse volumique apparente du solvant égale à la masse volumique apparente du fluide, la relation phénoménologique de filtration de la phase liquide s'écrit :

$$v_\ell^k = -K_\ell \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} \right) \quad (1.22)$$

1.2.2 Transport du solvant

Avec la relation (1.22), le flux apparent de filtration du solvant (flux d'entraînement du solvant dans la filtration de la phase liquide) s'écrit :

$$\rho_e v_\ell^k = -\rho_e K_\ell \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} \right) \quad (1.23)$$

D'après la TPI linéaire, et sous l'hypothèse \mathcal{H}_{10} , la source d'entropie (1.13) nous conduit à la relation phénoménologique de diffusion du solvant à travers la phase liquide :

$$\mathcal{J}_e^k = -D_e \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} - \frac{\pi_{,k}}{\rho_e^* g} \right) \quad (1.24)$$

Le flux global de transport de solvant est la somme des flux apparents de filtration et de diffusion, donc en sommant les deux relations précédentes le flux de transport d'eau s'écrit :

$$\rho_e v_e^k = \rho_e v_\ell^k + \mathcal{J}_e^k = -(\rho_e K_\ell + D_e) \frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} + D_e \frac{\pi_{,k}}{\rho_e^* g} \quad (1.25)$$

En posant :

$$A_e = \rho_e K_\ell + D_e \quad (1.26)$$

et en définissant :

$$\sigma_e = \frac{D_e}{A_e} = \frac{D_e}{\rho_e K_\ell + D_e} \quad (1.27)$$

La loi de transport du solvant s'écrit :

$$\rho_e v_e^k = -A_e \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} - \sigma_e \frac{\pi_{i,k}}{\rho_e^* g} \right) \quad (1.28)$$

D_e et K_ℓ sont des coefficients positifs et de même dimension. La définition du coefficient σ_e implique donc que celui-ci soit sans dimension et compris entre 0 et 1. Ruiz [RUI98, pp.43-44] rapproche ce coefficient du coefficient de réflexion introduit par Staverman dans la loi de transport transmembranaire d'une solution aqueuse.

1.2.3 Transport du soluté

Avec la relation (1.22), le flux apparent de filtration du soluté s'écrit :

$$\rho_i v_\ell^k = -\rho_i K_\ell \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} \right) \quad (1.29)$$

D'après la TPI linéaire et sous l'hypothèse \mathcal{H}_{10} , la source d'entropie (1.13) nous conduit à la relation phénoménologique de diffusion du soluté à travers la phase liquide :

$$\mathcal{J}_i^k = -D_i \frac{RT}{M_i g} \frac{X_{i,k}}{X_i} \quad (1.30)$$

Le flux global de transport de soluté est la somme des flux apparents de filtration et de diffusion, donc en sommant les deux relations précédentes le flux de transport du soluté s'écrit :

$$\rho_i v_i^k = \rho_i v_\ell^k + \mathcal{J}_i^k = -\rho_i K_\ell \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} \right) - D_i \frac{RT}{M_i g} \frac{X_{i,k}}{X_i} \quad (1.31)$$

et en posant $R_i = D_i / (\rho_i K_\ell)$ il vient :

$$\rho_i v_i^k = -\rho_i K_\ell \left(\frac{P_{\ell,k}^*}{\rho_e^* g} + R_i \frac{RT}{M_i g} \frac{X_{i,k}}{X_i} \right) \quad (1.32)$$

1.3 Fermeture du modèle

1.3.1 Relation entre les flux de diffusion

La somme des flux de diffusion est par définition nulle. Partant de ce constat, on montre [RUI98, p.46] qu'il existe une relation entre les flux de diffusion. Si on a un seul soluté dans la solution et en considérant l'hypothèse H6 cette relation s'écrit :

$$\frac{(D_e - D_i) X_{i,k}}{M_i X_i} = 0 \quad (1.33)$$

donc,

$$D_e = D_i \quad (1.34)$$

1.3.2 Coefficient phénoménologique de diffusion dans le milieu poreux

Le coefficient de diffusion [MIG84] du soluté à travers un milieu poreux est donné par :

$$D_i = D_i^* \cdot f \cdot \theta$$

où D_i^* est le coefficient de diffusion en eau libre, f est un facteur d'impédance dont la valeur est fonction du milieu poreux et de la teneur en eau, θ est la teneur en eau volumique. Le facteur d'impédance tient compte de l'allongement du chemin suivi dû à la tortuosité du milieu poreux et de la diminution du gradient de concentration. Pour un milieu poreux assimilable à un mélange de sphères de différents diamètres, le facteur d'impédance est relié à la teneur en eau volumique par : $f = \theta^{0,5}$
soit :

$$D_i = \theta^{1,5} D_i^* \quad (1.35)$$

1.3.3 Hypothèse supplémentaire

– \mathcal{H}_{11} : La pression totale de la phase liquide est uniforme (forte perméabilité).

L'hypothèse \mathcal{H}_{11} implique qu'un gradient de pression ne peut pas apparaître dans le milieu, on a donc $P_{\ell,k}^* = 0$. Les relations phénoménologiques de transport du solvant et du soluté deviennent :

$$\rho_e v_e^k = A_e \sigma_e \frac{\pi_{i,k}}{\rho_e^* g} \quad (1.36)$$

et

$$\rho_i v_i^k = -\rho_i K_\ell R_i \frac{RT}{M_i g} \frac{X_{i,k}}{X_i} \quad (1.37)$$

Avec les relations :

$$R_i = \frac{D_i}{\rho_i K_\ell} \quad ; \quad R_e = \frac{D_e}{\rho_e K_\ell} \quad ; \quad \sigma_e = \frac{R_e}{1 + R_e} \quad ; \quad A_e = \rho_e K_\ell (1 + R_e)$$

les équations de transport (1.36) et (1.37) ont pour expression :

$$\rho_e v_e^k = \frac{\rho_e D_e (K_\ell + D_e)}{\rho_e K_\ell + D_e} \frac{\pi_{i,k}}{\rho_e^* g} \quad (1.38)$$

et

$$\rho_i v_i^k = -D_i \frac{RT}{M_i g} \frac{X_{i,k}}{X_i} \quad (1.39)$$

D'après l'équation (1.22) et l'hypothèse \mathcal{H}_{11} la vitesse barycentrique de la phase liquide est nulle. Cette hypothèse entraîne donc une absence de filtration. Pour qu'il y ait filtration, il faut que le coefficient phénoménologique de filtration soit infiniment grand ($K_\ell = \infty$) Dans ce cas on a :

$$\lim_{K_\ell \rightarrow \infty} \frac{\rho_e D_e (K_\ell + D_e)}{\rho_e K_\ell + D_e} = D_e \quad (1.40)$$

et l'équation (1.38) s'écrit :

$$\rho_e v_e^k = D_e \frac{\pi_{i,k}}{\rho_e^* g} \quad (1.41)$$

Les relations (1.21), (1.34), (1.39) et (1.41) permettent finalement d'écrire :

$$\rho_e v_e^k = -\frac{v_i^k}{\rho_e} = \frac{\rho_i}{\rho_e} D_i \frac{RT}{M_i g} \frac{X_{i,k}}{X_i} \quad (1.42)$$

1.4 Conclusion

On a essayé de décrire notre système avec les masses volumiques apparentes du solvant et du soluté comme seules variables d'état. On pensait ainsi, du fait que le milieu reste saturé en fluide, pouvoir déduire la déformation du squelette à partir de la variation de la masse volumique apparente du liquide. Afin de permettre la fermeture du modèle, on a fait une hypothèse trop forte impliquant que la pression du fluide à l'échelle des pores était la même dans tout le milieu. Cette hypothèse entraîne que seuls les phénomènes de diffusion du solvant et du soluté sont mis en jeu. La masse volumique apparente du fluide ne varie donc pas et aucune déformation ne peut être engendrée.

L'hypothèse de pression uniforme est incompatible avec le phénomène d'osmose. Cette hypothèse sera abandonnée dans le reste du document.

Chapitre 2

Prise en compte du couplage entre le transfert de matière et la déformation du squelette

2.1 Description du système

On considère un milieu poreux saturé par une solution. Cette solution contient un soluté et un solvant qui correspond au constituant majoritaire dans la phase liquide. Le squelette a un comportement rhéologique élastique, il est donc déformable. Ce n'est pas le cas du matériau constituant la matrice du milieu qui est considéré indéformable.

Le milieu peut échanger de la matière fluide (solvant et/ou soluté) avec l'extérieur mais la phase solide constitue un système fermé. Le déséquilibre initial est dû à une différence de concentration du soluté dans la solution entre l'intérieur et l'extérieur du milieu (voir figure 2.1).

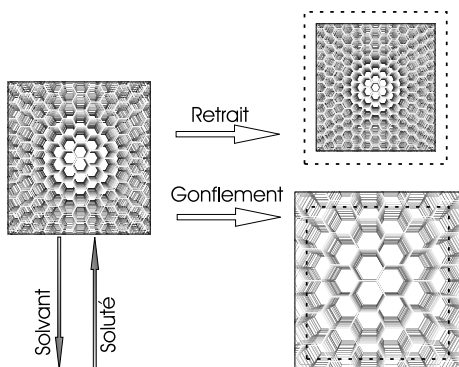


FIG. 2.1 – Schématisation du système étudié.

2.1.1 Hypothèses simplificatrices

Afin de simplifier la mise en équations du modèle, certaines hypothèses ont été adoptées. Elles sont résumées ci-après :

- \mathcal{H}_1 : Le milieu est biphasique (milieu saturé) isotrope.
- \mathcal{H}_2 : La phase solide est chimiquement inerte.

- \mathcal{H}_3 : La squelette est déformable avec un comportement élastique mais le matériau constituant la phase solide est incompressible.
- \mathcal{H}_4 : La phase liquide est constituée d'un soluté très dilué dans un solvant.
- \mathcal{H}_5 : Les constituants "solvant" et "soluté" occupent tout le volume de la phase liquide.
- \mathcal{H}_6 : Le soluté n'est pas ionique.
- \mathcal{H}_7 : La température est identique dans toutes les phases.
- \mathcal{H}_8 : La phase liquide est incompressible.

2.1.2 Définitions des variables utilisées

Fraction volumique θ_α

La fraction volumique d'une phase est définie ainsi :

$$\theta_\alpha = \frac{\Omega_\alpha}{\Omega} \quad (2.1)$$

avec Ω_α le volume occupé par la phase α dans un volume Ω représentatif du milieu poreux.

En faisant l'hypothèse que tous les constituants occupent le même volume que celui de leur phase (\mathcal{H}_5), que la phase liquide est incompressible (\mathcal{H}_8), et que les masses volumiques réelles des constituants ne varient pas (pas de dilatation thermique donc peu de fluctuation de la température), on a la relation suivante :

$$m_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} \Omega = \rho_{\alpha i}^* \Omega_{\alpha i} = \rho_{\alpha i}^* \Omega_\alpha \quad (\Omega_\alpha = \Omega_{\alpha i}) \quad (2.2)$$

On obtient alors, grâce à (2.1) et (2.2), cette nouvelle relation :

$$\theta_\alpha = \frac{\rho_{\alpha i}}{\rho_{\alpha i}^*} \quad (2.3)$$

Porosité ϕ

La porosité est définie comme étant le rapport du volume des "vides" au volume total. Elle se décompose en une porosité connectée et une porosité occluse, mais cette dernière ne nous intéresse pas pour le phénomène étudié. On pourra, si nécessaire, pondérer la masse volumique réelle du solide afin de prendre en compte les vides à l'intérieur des grains. Par la suite le terme de porosité signifiera "porosité connectée" qui sera définie comme suit (dans le cas d'un milieu saturé) :

$$\phi = \theta_\ell = \frac{\Omega_\ell}{\Omega} \quad (2.4)$$

Molarité

Molarité réelle $C_{\alpha i}^$*

La molarité réelle d'un constituant i dans sa phase α est définie comme étant le rapport du nombre de moles de ce constituant sur le volume occupé par celui-ci. Ayant fait l'hypothèse que les constituants occupent le même volume dans leur phase, il vient la définition suivante :

$$C_{\alpha i}^* = \frac{n_{\alpha i}}{\Omega_\alpha} \quad (2.5)$$

On définit la molarité réelle à l'échelle du V.E.R. en considérant que Ω_α est le volume de la phase α dans le volume élémentaire représentatif.

Molarité apparente $C_{\alpha i}$

La molarité apparente d'un constituant i dans sa phase α est définie comme étant le rapport du nombre de moles de ce constituant sur le volume total :

$$C_{\alpha i} = \frac{n_{\alpha i}}{\Omega} \quad (2.6)$$

La molarité apparente à l'échelle du V.E.R. est définie quand Ω est le V.E.R.

Relation entre la molarité apparente et la molarité réelle d'une solution

Des définitions (2.4), (2.5) et (2.6) nous déduisons facilement la relation suivante :

$$C_{\ell i} = \phi C_{\ell i}^* \quad (2.7)$$

Fraction molaire $X_{\alpha i}$

La fraction molaire du constituant i dans sa phase α est définie par :

$$X_{\alpha i} = \frac{C_{\alpha i}}{\sum_i C_{\alpha i}} \quad \text{avec} \quad \sum_\alpha \sum_i X_{\alpha i} = 1 \quad (2.8)$$

La définition (2.6) nous permet d'écrire la relation ci-dessous qui nous sera plus utile :

$$X_{\alpha i} = \frac{n_{\alpha i}}{\sum_i n_{\alpha i}} \quad (2.9)$$

On remarque, en introduisant la définition (2.5) dans la relation précédente, qu'il n'est pas nécessaire de définir une fraction molaire "réelle" ou "apparente". En effet, on obtiendrait :

$$X_{\alpha i}^* = \frac{C_{\alpha i}^*}{\sum_i C_{\alpha i}^*} = \frac{C_{\alpha i}}{\sum_i C_{\alpha i}} = X_{\alpha i} \quad (2.10)$$

2.1.3 Définitions des flux

Flux de filtration de la phase liquide par rapport au mouvement du squelette :

$$J_\ell^k = \rho_\ell (v_\ell^k - v_s^k) \quad (2.11)$$

Flux de diffusion du solvant par rapport au mouvement du fluide :

$$\mathcal{J}_e^k = \rho_e (v_e^k - v_\ell^k) \quad (2.12)$$

Flux de diffusion du soluté par rapport au mouvement du fluide :

$$\mathcal{J}_i^k = \rho_i (v_i^k - v_\ell^k) \quad (2.13)$$

avec \vec{v}_s la vitesse du squelette, \vec{v}_e et \vec{v}_i les vitesses apparentes moyennes des particules de solvant et de soluté, et \vec{v}_ℓ la vitesse apparente moyenne de la phase liquide définie comme étant la vitesse barycentrique massique des constituants e et i :

$$\rho_\ell v_\ell^k = \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k \quad (2.14)$$

2.1.4 Dérivée particulaire par rapport au squelette

Considérons un champs $f(\vec{x}, t)$ qui varie dans le temps et dans l'espace. La dérivée totale de f par rapport au temps est appelée *dérivée particulaire par rapport au squelette* de f , et à pour expression :

$$\frac{d_s f}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + f_{,k} v_s^k \quad (2.15)$$

Avec la relation : $(f v_s^k)_{,k} = f_{,k} v_s^k + f v_{s,k}^k$
on peut écrire :

$$\frac{d_s f}{dt} + f v_{s,k}^k = \frac{\partial f}{\partial t} + (f v_s^k)_{,k} \quad (2.16)$$

Cette écriture sera plus pratique à utiliser dans l'établissement des bilans.

2.1.5 Dérivée matérielle

Soit la quantité F d'une grandeur physique attachée à toute la matière contenue à l'instant t dans un élément de volume Ω , on a :

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\vec{x}, t) d\Omega \quad (2.17)$$

avec $f(\vec{x}, t)$ la densité volumique dans la configuration actuelle. f étant une grandeur extensive, on peut l'exprimer par la somme des densités volumiques attachées aux différentes particules de chaque constituant. On adoptera la décomposition suivante :

$$f = f_s + f_e + f_i \quad (2.18)$$

On appelle *dérivée matérielle*¹ de F (notée DF/Dt) la variation de la quantité F dans le temps infinitésimal dt . Compte tenu de la décomposition de f , la dérivée matérielle de F s'écrit :

$$\frac{DF}{Dt} = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial f_s}{\partial t} + (f_s v_s^k)_{,k} \right) d\Omega + \int_{\Omega} \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} + (f_e v_e^k)_{,k} \right) d\Omega + \int_{\Omega} \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} + (f_i v_i^k)_{,k} \right) d\Omega \quad (2.19)$$

La définition des flux de filtration et de diffusion nous conduit à l'expression ci-dessous de la dérivée matérielle de F :

$$\begin{aligned} \frac{DF}{Dt} &= \int_{\Omega} \left(\frac{\partial f}{\partial t} + (f v_s^k)_{,k} \right) d\Omega + \int_{\Omega} \left(f_\ell \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right)_{,k} d\Omega \\ &+ \int_{\Omega} \left(f_e \frac{J_e^k}{\rho_e} \right)_{,k} d\Omega + \int_{\Omega} \left(f_i \frac{J_i^k}{\rho_i} \right)_{,k} d\Omega \end{aligned} \quad (2.20)$$

¹O. COUSSY (1991)

2.2 Équations de bilans

2.2.1 Bilan de masse

Dans un volume Ω les masses respectives des constituants i des phases α sont définies par :

$$m_{\alpha i} = \int_{\Omega} \rho_{\alpha i} d\Omega$$

On suppose qu'il n'y a pas de création de masse de solvant, de soluté, ni d'élément solide (milieu inerte). De plus, aucune particule n'est arrachée au squelette par le fluide. Le milieu étant toujours saturé en fluide, on considère donc que le soluté reste dilué et ne se dépose pas sur le squelette. Contrairement aux autres procédés de séchage total, la déshydratation osmotique ne réalise qu'un séchage partiel. Le squelette n'est donc pas modifié par des dépôts de soluté formant des ponts de matière solide. Les équations de bilans de masses de solide, du solvant et du soluté sont pour notre système et compte tenu des hypothèses :

$$\frac{Dm_s}{Dt} = \frac{Dm_e}{Dt} = \frac{Dm_i}{Dt} = 0$$

On obtient les bilans de masses de liquide et totale par sommation.

Bilan de masse solide

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + (\rho_s v_s^k)_{,k} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d_s \rho_s}{dt} + \rho_s v_{s,k}^k = 0 \quad (2.21)$$

Bilan de masse du solvant

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + (\rho_e v_s^k)_{,k} + \left(\rho_e \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right)_{,k} + \mathcal{J}_{e,k}^k = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d_s \rho_e}{dt} + \rho_e v_{s,k}^k + \left(\rho_e \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right)_{,k} + \mathcal{J}_{e,k}^k = 0 \quad (2.22)$$

Bilan de masse du soluté

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + (\rho_i v_s^k)_{,k} + \left(\rho_i \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right)_{,k} + \mathcal{J}_{i,k}^k = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d_s \rho_i}{dt} + \rho_i v_{s,k}^k + \left(\rho_i \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right)_{,k} + \mathcal{J}_{i,k}^k = 0 \quad (2.23)$$

Bilan de masse liquide

$$\frac{\partial \rho_\ell}{\partial t} + (\rho_\ell v_s^k)_{,k} + J_{\ell,k}^k = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d_s \rho_\ell}{dt} + \rho_\ell v_{s,k}^k + J_{\ell,k}^k = 0 \quad (2.24)$$

Bilan de masse totale

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho v_s^k)_{,k} + J_{\ell,k}^k = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d_s \rho}{dt} + \rho v_{s,k}^k + J_{\ell,k}^k = 0 \quad (2.25)$$

2.2.2 Bilan de quantité de mouvement

La quantité de mouvement contenue dans le volume Ω est définie ainsi :

$$P^k = \int_{\Omega} (\rho_s v_s^k + \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k) d\Omega \quad (2.26)$$

Le principe de conservation de la quantité de mouvement se traduit par :

$$\frac{DP^k}{Dt} = \int_{\Omega} \rho F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} f^k dS \quad (2.27)$$

où ρF^k et f^k représentent respectivement les forces de volume et les actions de surface agissant sur Ω et $\partial\Omega$. Si \vec{n} est le vecteur unitaire sortant et normal à la surface $\partial\Omega$, on peut déduire l'existence du tenseur des contraintes de Cauchy σ^{kj} tel que :

$$\sigma^{kj} n^j dS = f^k dS \quad (2.28)$$

En utilisant la définition de la dérivée matérielle (2.20) et les bilans de masses, l'équation de bilan de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\underbrace{\sigma_{,j}^{kj} + \rho F^k}_{\text{termes classiques}} = \underbrace{\rho \frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s J_{\ell}^k}{dt} + J_{\ell}^k v_{s,j}^j + J_{\ell}^j v_{s,j}^k + \left(\frac{J_{\ell}^k J_{\ell}^j}{\rho_{\ell}} \right)_{,j}}_{\text{filtration / mvt du squelette}} + \underbrace{\left(\frac{\mathcal{J}_e^k \mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_i^k \mathcal{J}_i^j}{\rho_i} \right)_{,j}}_{\text{diffusions / mvt du fluide}} \quad (2.29)$$

2.2.3 Bilan d'énergie totale

Le bilan d'énergie est obtenu en appliquant le premier principe de la thermodynamique au système matériel contenu dans Ω à l'instant t .

PREMIER PRINCIPE² : *A chaque instant, pour tout sous domaine matériel Ω du système considéré et dans les évolutions réelles, la dérivée matérielle de l'énergie (ϵ) du système est égale à la somme de la puissance des efforts extérieurs (W) exercés sur le système et du taux de chaleur reçue par le système (Q).*

Par définition, l'énergie ϵ d'un système est la somme de son énergie cinétique K et son énergie interne E . Le premier principe de la thermodynamique s'écrit donc :

$$\frac{D}{Dt}(K + E) = W + Q \quad (2.30)$$

Dérivée matérielle de l'énergie cinétique

Pour notre système, l'énergie cinétique est définie ainsi :

$$K = \frac{1}{2} \int_{\Omega} (\rho_s v_s^k v_s^k + \rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) d\Omega \quad (2.31)$$

En utilisant la relation (2.20) la dérivée matérielle de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\begin{aligned} 2 \frac{DK}{Dt} &= \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s v_s^k v_s^k + \rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) d\Omega + \int_{\Omega} ((\rho_s v_s^k v_s^k + \rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) v_s^j)_{,j} d\Omega \\ &+ \int_{\Omega} ((\rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) \frac{J_{\ell}^j}{\rho_{\ell}})_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} (v_e^k v_e^k J_{\ell}^j)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} (v_i^k v_i^k J_i^j)_{,j} d\Omega \end{aligned} \quad (2.32)$$

²O. COUSSY (1991)

Le développement mathématique de cette expression nous conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{DK}{Dt} = & \int_{\Omega} (v_s^k (\rho \frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s J_{\ell}^k}{dt} + (\frac{J_{\ell}^j J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}})_{,j} + (\frac{\mathcal{J}_e^j \mathcal{J}_e^k}{\rho_e})_{,j} + (\frac{\mathcal{J}_i^j \mathcal{J}_i^k}{\rho_i})_{,j} + J_{\ell}^k v_{s,j}^j + J_{\ell}^j v_{s,j}^k) \\ & + (J_{\ell}^k \gamma_{\ell}^k + \mathcal{J}_e^k \gamma_e^k + \mathcal{J}_i^k \gamma_i^k) d\Omega \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dérivée matérielle de l'énergie interne

L'énergie interne E est définie par :

$$E = \int_{\Omega} (\rho e) d\Omega = \int_{\Omega} (\rho_s e_s + \rho_e e_e + \rho_i e_i) d\Omega \quad (2.34)$$

Le calcul de la dérivée matérielle (2.20) de l'énergie interne est immédiat :

$$\frac{DE}{Dt} = \int_{\Omega} (\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + (\rho e v_s^k)_{,k}) d\Omega + \int_{\Omega} ((\rho_e e_e + \rho_i e_i) \frac{J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}})_{,k} d\Omega + \int_{\Omega} ((e_e \mathcal{J}_e^k)_{,k} + (e_i \mathcal{J}_i^k)_{,k}) d\Omega \quad (2.35)$$

soit :

$$\frac{DE}{Dt} = \int_{\Omega} (\frac{d_s(\rho e)}{dt} + (\rho e) v_{s,k}^k) d\Omega + \int_{\Omega} ((\rho_e e_e + \rho_i e_i) \frac{J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}})_{,k} d\Omega + \int_{\Omega} ((e_e \mathcal{J}_e^k)_{,k} + (e_i \mathcal{J}_i^k)_{,k}) d\Omega \quad (2.36)$$

Puissance des efforts extérieurs

On décompose la puissance des efforts extérieurs (forces mécaniques et forces à distance) par la somme des puissances associées à chacun des constituants considéré :

$$W = W_s + W_e + W_i \quad (2.37)$$

et on adopte la décomposition suivante du tenseur de Cauchy :

$$\sigma^{kj} = \theta_s \sigma_s^{kj} + \theta_{\ell} \sigma_e^{kj} + \theta_i \sigma_i^{kj} \quad (2.38)$$

avec θ_{α} la fraction volumique ($\theta_{\alpha} = \rho_{\alpha}/\rho_{\alpha}^*$). σ_s , σ_e , et σ_i sont les tenseurs des contraintes moyennes associés respectivement aux éléments constitutifs du squelette, du solvant, et du soluté.

La puissance des efforts extérieurs pour chaque constituant s'écrit :

$$W = \int_{\Omega} \rho \vec{F} \vec{u} d\Omega + \int_{\partial\Omega} \vec{f} \vec{u} dS \quad (2.39)$$

avec $\vec{f} = \sigma^{kj} n^j$ (n^j étant le vecteur normal sortant du volume Ω), \vec{u} la vitesse apparente moyenne des particules du constituant considéré, et :

$$\rho = \rho_s + \rho_e + \rho_i \quad (2.40)$$

D'après (2.37), (2.38) , (2.39) et (2.40), la puissance des efforts extérieurs s'écrit :

$$\begin{aligned}
W &= \int_{\Omega} \rho_s v_s^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_s}{\rho_s^*} \sigma_s^{kj} v_s^k n^j dS + \int_{\Omega} \rho_e v_e^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_\ell}{\rho_\ell^*} \sigma_e^{kj} v_e^k n^j dS \\
&+ \int_{\Omega} \rho_i v_i^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_\ell}{\rho_\ell^*} \sigma_i^{kj} v_i^k n^j dS
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Le développement mathématique (annexes B.3) nous conduit à :

$$\begin{aligned}
W &= \int_{\Omega} (\rho v_s^k F^k + J_\ell^k F^k + (\sigma^{kj} v_s^k)_{,j}) d\Omega - \int_{\Omega} (\frac{J_e^j}{\rho_e^*} P_e^*)_{,j} d\Omega - \int_{\Omega} (\frac{J_i^j}{\rho_i^*} P_i^*)_{,j} d\Omega \\
&- \int_{\Omega} (\frac{P_\ell^*}{\rho_\ell^*} J_\ell^j)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} ((\Pi_e^{kj} + \Pi_i^{kj}) \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell^*})_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} (\Pi_e^{kj} \frac{J_e^k}{\rho_e^*})_{,j} d\Omega \\
&+ \int_{\Omega} (\Pi_i^{kj} \frac{J_i^k}{\rho_i^*})_{,j} d\Omega
\end{aligned} \tag{2.42}$$

où Π_ℓ^{kj} , Π_e^{kj} , et Π_i^{kj} sont les parties déviatoriques respectives des tenseurs de pression de la solution, du solvant et du soluté.

P_ℓ^{ast} , P_e^{ast} , et P_i^{ast} sont les pressions à l'échelle des pores respectivement de la phase liquide, du solvant et du soluté.

Taux de chaleur reçue

Le taux de chaleur reçue Q par le milieu s'exprime classiquement par le flux de chaleur par conduction à la surface $\partial\Omega$ du volume considéré :

$$Q = - \int_{\partial\Omega} q^k n^k dS = - \int_{\Omega} q_{,k}^k d\Omega \tag{2.43}$$

Bilan d'énergie totale

Dans l'équation du premier principe de la thermodynamique, en remplaçant l'énergie cinétique K , l'énergie interne E , la puissance des efforts extérieurs W , et le taux de chaleur reçue Q par leurs expressions précédemment déterminées, puis en simplifiant à l'aide du bilan de quantité de mouvement, il vient :

$$\begin{aligned}
& (J_\ell^k (\gamma_\ell^k - F^k) + \mathcal{J}_e^k (\gamma_e^k - \gamma_i^k)) - \sigma^{kj} v_{s,j}^k + q_{,k}^k + (\frac{d_s(\rho e)}{dt} - (\rho e) v_{s,k}^k) \\
& + ((\rho_e h_e + \rho_i h_i) \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell})_{,k} + (h_e \mathcal{J}_e^k)_{,k} + (h_i \mathcal{J}_i^k)_{,k} = 0
\end{aligned} \tag{2.44}$$

2.3 Équations d'état

2.3.1 Relation de Gibbs et choix des variables d'état

On fait l'hypothèse que l'entropie spécifique rapportée à l'unité de masse de squelette est complètement déterminée par :

- l'énergie interne spécifique e' rapportée à l'unité de masse de squelette,
- la déformation linéarisée $\bar{\bar{\epsilon}}$ du squelette,

- la teneur en solvant w_e ,
- et le nombre de moles n_i de soluté à l'intérieur d'un volume de masse unitaire du solide.

La relation de Gibbs s'écrit :

$$Tds' = de' - \frac{\sigma_{kj}}{\rho_s} d\varepsilon_{kj} - \mu_e dm_e - \mu_i dm_i \quad (2.45)$$

On définit la teneur en solvant ainsi :

$$w_e = \frac{m_e}{m_s} \quad (2.46)$$

et, en faisant l'hypothèse d'une absence de précipitation du soluté ($m_s = Cte$), on a :

$$dm_e = m_s dw_e \quad (2.47)$$

D'autre part :

$$m_i = M_i n_i \quad (2.48)$$

avec M_i la masse molaire du soluté, donc :

$$dm_i = M_i dn_i \quad (2.49)$$

Finalement, compte tenu des relations (2.45), (2.47) et (2.49), la relation de Gibbs s'écrit :

$$Tds' = de' - \frac{\sigma_{kj}}{\rho_s} d\varepsilon_{kj} - m_s \mu_e dw_e - M_i \mu_i dn_i \quad (2.50)$$

2.3.2 Potentiel énergie libre

Si les variables T , $\bar{\varepsilon}$, w_e , n_i suffisent pour décrire l'état du système, alors on peut exprimer l'énergie libre comme suit :

$$\Phi = \Phi(T, \bar{\varepsilon}, w_e, n_i) = e' - Ts' \quad (2.51)$$

La différentielle de Φ s'écrit :

$$d\Phi = de' - Tds' - s'dT = -s'dT + \frac{\sigma_{kj}}{\rho_s} d\varepsilon_{kj} + m_s \mu_e dw_e + M_i \mu_i dn_i \quad (2.52)$$

Toujours en supposant que ce jeu de variable soit bien choisi, $d\Phi$ étant une différentielle totale exacte, on a :

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{kj}} d\varepsilon_{kj} + \frac{\partial \Phi}{\partial w_e} dw_e + \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} dn_i \quad (2.53)$$

En identifiant terme à terme les équations (2.52) et (2.53) on définit les relations :

$$s' = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad ; \quad \sigma_{kj} = \rho_s \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon_{kj}} \quad ; \quad \mu_e = \frac{1}{m_s} \frac{\partial \Phi}{\partial w_e} \quad ; \quad \mu_i = \frac{1}{M_i} \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \quad (2.54)$$

Lors d'une petite transformation autour de l'état $(T^\circ, \bar{\varepsilon}^\circ, w_e^\circ, n_i^\circ)$, le développement limité au second ordre de l'énergie libre s'écrit :

$$\begin{aligned}
\Phi &= \Phi^\circ + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_\circ \Delta T + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon_{kj}}\right)_\circ \Delta\varepsilon_{kj} + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial w_e}\right)_\circ \Delta w_e + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_i}\right)_\circ \Delta n_i \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2} \Delta T^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon_{kj}^2} \Delta\varepsilon_{kj}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial w_e^2} \Delta w_e^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial n_i^2} \Delta n_i^2 \\
&+ \frac{\partial^2\Phi}{\partial T \partial\varepsilon_{kj}} \Delta T \Delta\varepsilon_{kj} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial T \partial w_e} \Delta T \Delta w_e + \frac{\partial^2\Phi}{\partial T \partial n_i} \Delta T \Delta n_i \\
&+ \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon_{kj} \partial w_e} \Delta\varepsilon_{kj} \Delta w_e + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon_{kj} \partial n_i} \Delta\varepsilon_{kj} \Delta n_i + \frac{\partial^2\Phi}{\partial w_e \partial n_i} \Delta w_e \Delta n_i
\end{aligned} \tag{2.55}$$

où :

$$\Delta T = (T - T^\circ) \quad ; \quad \Delta\varepsilon_{kj} = (\varepsilon_{kj} - \varepsilon_{kj}^\circ) \quad ; \quad \Delta w_e = (w_e - w_e^\circ) \quad ; \quad \Delta n_i = (n_i - n_i^\circ)$$

En s'aidant du développement de l'expression du potentiel énergie libre déterminé par Sih et al. [SM86, pp.144-145] et Mrani [MRA93, p.23] dans le cas d'une "solution" eau pure, on obtient :

$$\begin{aligned}
\rho_s \Phi &= \rho_s \Phi^\circ - \rho_s s'^\circ \Delta T + \sigma_{kj}^\circ \Delta\varepsilon_{kj} + \rho_s m_s \mu_e^\circ \Delta w_e + \rho_s \mu_i^\circ M_i \Delta n_i \\
&- \frac{C_\varepsilon}{2T^\circ} \Delta T^2 + \frac{\lambda}{2} \Delta\varepsilon_{kk}^2 + \mu \Delta\varepsilon_{kj} \Delta\varepsilon_{kj} + \frac{1}{2} d_w^e \Delta w_e^2 \\
&+ \frac{1}{2} d_{n_i}^i \Delta n_i^2 - 3K [\alpha_T \Delta T + \beta_e \Delta w_e] \delta_{kj} \Delta\varepsilon_{kj} + d_T^e \Delta T \Delta w_e \\
&+ d_T^i \Delta T \Delta n_i + (d_\varepsilon^i)_{kj} \Delta n_i \Delta\varepsilon_{kj} - d_{n_i}^e \Delta w_e \Delta n_i
\end{aligned} \tag{2.56}$$

Certains coefficients ont été introduits par Sih, ils sont détaillés dans le tableau 2.1. Les autres coefficients n'ont apparemment jamais été déterminés. Une expression de ces coefficients est proposée dans le même tableau.

2.3.3 Équations d'état

Les relations (2.54) nous permettent, avec l'expression (2.56) du potentiel énergie libre Φ , d'établir explicitement les relations d'état :

$$s' = s'^\circ + \frac{C_\varepsilon}{T^\circ \rho_s} \Delta T + \frac{3K \alpha_T}{\rho_s} \delta_{kj} \Delta\varepsilon_{kj} - \frac{d_T^e}{\rho_s} \Delta w_e - \frac{d_T^i}{\rho_s} \Delta n_i \tag{2.57}$$

$$\mu_e = \mu_e^\circ + \frac{1}{m_s \rho_s} \left(d_w^e \Delta w_e - 3K \beta_e \delta_{kj} \Delta\varepsilon_{kj} + d_T^e \Delta T - d_{n_i}^e \Delta n_i \right) \tag{2.58}$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \frac{1}{M_i \rho_s} \left(d_{n_i}^i \Delta n_i + d_T^i \Delta T + (d_\varepsilon^i)_{kj} \Delta\varepsilon_{kj} - d_{n_i}^e \Delta w_e \right) \tag{2.59}$$

$$\sigma_{kj} = \sigma_{kj}^\circ + \lambda \Delta\varepsilon_{ii} \delta_{kj} + 2\mu \Delta\varepsilon_{kj} - 3K (\alpha_T \Delta T + \beta_e \Delta w_e) \delta_{kj} + (d_\varepsilon^i)_{kj} \Delta n_i \tag{2.60}$$

Coefficient	Identification	Expression
α_T	Coefficient d'expansion thermique	
β_e	Coefficient d'expansion hydrique	
λ	Coefficient de Lamé	$\frac{E}{2(1 + \nu)}$
μ	Coefficient de Lamé	$\frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}$
K	Coefficient de compressibilité	$\frac{E}{3(1 - 2\nu)}$
C_ε	$-T^\circ \rho_s \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}$	$T^\circ \rho_s \left(\frac{\partial s'}{\partial T} \right)_{\varepsilon_{kj}, w_e, n_i}$
d_T^e	$\rho_s \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial w_e}$	$\rho_s m_s \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial T} \right)_{\varepsilon_{kj}, n_i}$
d_w^e	$\rho_s \frac{\partial^2 \Phi}{\partial w_e^2}$	$\rho_s m_s \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial w_e} \right)_{T, \varepsilon_{kj}, n_i}$
$d_{n_i}^i$	$\rho_s \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i^2}$	$\rho_s M_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T, \varepsilon_{kj}, w_e}$
$d_{n_i}^e$	$-\rho_s \frac{\partial^2 \Phi}{\partial w_e \partial n_i}$	$-\rho_s m_s \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial n_i} \right)_{T, \varepsilon_{kj}}$
$(d_\varepsilon^i)_{kj}$	$\rho_s \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon_{kj} \partial n_i}$	$\left(\frac{\partial \sigma_{kj}}{\partial n_i} \right)_{T, w_e} = \rho_s M_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \varepsilon_{kj}} \right)_{T, w_e}$
d_T^i	$\rho_s \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial n_i}$	$\rho_s M_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{\varepsilon_{kj}, w_e}$

TAB. 2.1 – Liste des coefficients

En faisant l'hypothèse supplémentaire que la température est constante, les équations précédentes se simplifient et s'écrivent :

$$s' = s'^\circ + \frac{3K\alpha_T}{\rho_s} \delta_{kj} \Delta \varepsilon_{kj} \quad (2.61)$$

$$\mu_e = \mu_e^\circ + \frac{1}{m_s \rho_s} \left(d_w^e \Delta w_e - 3K \beta_e \delta_{kj} \Delta \varepsilon_{kj} - d_{n_i}^e \Delta n_i \right) \quad (2.62)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \frac{1}{M_i \rho_s} \left(d_{n_i}^i \Delta n_i + (d_\varepsilon^i)_{kj} \Delta \varepsilon_{kj} - d_{n_i}^e \Delta w_e \right) \quad (2.63)$$

$$\sigma_{kj} = \sigma_{kj}^\circ + \lambda \Delta \varepsilon_{ii} \delta_{kj} + 2\mu \Delta \varepsilon_{kj} - 3K (\beta_e \Delta w_e) \delta_{kj} + (d_\varepsilon^i)_{kj} \Delta n_i \quad (2.64)$$

Il ne reste plus que les coefficients $d_{n_i}^e$, $d_{n_i}^i$, $(d_\varepsilon^i)_{kj}$, d_w^e et β_e à déterminer. Ce rapport propose une expression des 3 premiers coefficients. Les coefficients d_w^e et β_e sont à déterminer expérimentalement ou bien à rapprocher des coefficients d_w et β introduits par Mrani [MRA93].

2.4 Détermination des coefficients

2.4.1 Détermination du coefficient $d_{n_i}^i$

On a défini :

$$d_{n_i}^i = \rho_s M_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T, \varepsilon_{kj}, w_e} \quad (2.65)$$

Ce coefficient 'exprime' la variation du potentiel chimique du soluté par rapport à une variation infinitésimale de la quantité de ce soluté dans un volume de masse unitaire du solide. Le potentiel chimique massique d'un soluté dans une solution (i.e. l'enthalpie libre massique) est donné par la relation empruntée à Arnaud [ARN95, pp.355-358] :

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + \frac{RT}{M_i} \ln a_i \quad (2.66)$$

μ_i^+ est le potentiel chimique massique du constituant i à l'état pur. Il ne dépend que de la température. a_i est l'activité du soluté dans l'état actuel. C'est une variable intensive, définie par l'expression :

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (2.67)$$

où γ_i est le coefficient d'activité du soluté. On considère γ_i égal à 1 si la solution est idéale, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules. La valeur de γ_i est d'autant plus voisine de 1 que la concentration du soluté est faible (ainsi les interactions sont minimisées). Par contre, dans le cas de solution ionique, l'approximation $\gamma_i \simeq 1$ est discutable.

En considérant γ_i égal à 1, les relations (2.66) et (2.67) nous conduisent à l'expression suivante :

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + \frac{RT}{M_i} \ln X_i \quad (2.68)$$

et avec la définition de la fraction molaire X_i (2.9) il vient :

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + \frac{RT}{M_i} \ln \frac{n_i}{n_e + n_i} \quad (2.69)$$

En fixant les variables T , ε_{kj} et w_e la dérivée partielle du potentiel précédant par rapport au nombre de moles du soluté s'écrit :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = \frac{RT n_e}{M_i n_i (n_e + n_i)} \quad (2.70)$$

Ce qui nous conduit, grâce à l'équation (2.65), à l'expression du coefficient $d_{n_i}^i$:

$$d_{n_i}^i = \rho_s \frac{RT n_e}{n_i (n_e + n_i)} \quad (2.71)$$

Si on maintient constant le nombre de moles des constituants (sauf un), la température et la pression (pour nous c'est la déformation), Soustelle [SOU90, pp.123-124] prévoit la relation suivante :

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_{li}}{\partial n_{li}} = \frac{RT}{\sum_j n_{lj}} \left(\frac{\sum_j n_{lj}}{n_{li}} - 1 \right) \quad (2.72)$$

où lj représente tous les constituants d'une phase liquide, li le constituant dont la quantité varie, et $\tilde{\mu}_{li}$ le potentiel chimique molaire de ce constituant.

Dans le cas d'une solution de deux constituants (solvant et soluté), le potentiel chimique molaire varie avec la quantité de soluté de la façon suivante :

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial n_i} = \frac{RT}{n_e + n_i} \left(\frac{n_e + n_i}{n_i} - 1 \right) = \frac{RT n_e}{n_i (n_e + n_i)} \quad (2.73)$$

Les potentiels chimiques molaires et massiques d'un constituant sont égaux à sa masse molaire près : $\tilde{\mu}_i = M_i \mu_i$. L'équation précédente nous ramène donc, après simplification et en considérant la relation entre les potentiels chimiques molaire et massique, à la relation (2.70). La démarche entreprise pour déterminer le coefficient $d_{n_i}^i$ semble donc correcte.

Avec l'hypothèse d'une solution très diluée ($n_i \ll n_e$) la relation (2.70) se simplifie et s'écrit alors :

$$d_{n_i}^i(n_i) = \rho_s \frac{RT}{n_i} \quad (2.74)$$

2.4.2 Détermination du coefficient $d_{n_i}^e$

On a défini :

$$d_{n_i}^e = -\rho_s m_s \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial n_i} \right)_{T, \varepsilon_{kj}} \quad (2.75)$$

Ce coefficient 'exprime' la variation du potentiel chimique du solvant par rapport à une variation infinitésimale de la quantité de ce soluté dans un volume de masse unitaire du solide.

Soustelle [SOU90, pp.30-31] propose, pour caractériser un système, une matrice appelée *matrice caractéristique* et définie ainsi :

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_j} \right) \quad (2.76)$$

où X représente les variables extensives et Y les variables intensives conjuguées. Cette matrice a la particularité d'être symétrique (relation de Maxwell).

Pour le système 'phase liquide', en prenant comme variables extensives le nombre de moles des constituants et comme variables intensives conjuguées leurs potentiels chimiques molaires, la matrice caractéristique s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial n_i} & \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial n_i} \\ \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial n_e} & \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial n_e} \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

et la propriété de symétrie implique :

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial n_i} = \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial n_e} \quad \text{donc} \quad \frac{\partial \mu_e}{\partial n_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_e} \quad (2.78)$$

À partir de l'expression du potentiel chimique massique du soluté (2.69), on peut donc calculer la dérivée partielle du potentiel chimique massique du solvant par rapport au nombre de moles de soluté :

$$\frac{\partial \mu_e}{\partial n_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_e} = \frac{-RT}{M_i(n_e + n_i)} \quad (2.79)$$

Ce qui conduit, grâce à l'équation (2.75), à l'expression du coefficient $d_{n_i}^e$:

$$d_{n_i}^e = \rho_s m_s \frac{RT}{M_i(n_e + n_i)} \quad (2.80)$$

2.4.3 Détermination du coefficient $(d_\varepsilon^i)_{kj}$

On a défini :

$$(d_\varepsilon^i)_{kj} = \left(\frac{\partial \sigma_{kj}}{\partial n_i} \right)_{T, w_e} \quad (2.81)$$

Ce coefficient peut s'exprimer comme la variation du tenseur des contraintes (Cauchy) lorsque la quantité de soluté varie dans un volume donné. Ceci en considérant la température et la teneur en solvant fixées. Il est, dans notre cas, pratique de décomposer le tenseur des contraintes en deux tenseurs $\bar{\bar{\sigma}}_s$ et $\bar{\bar{\sigma}}_\ell$ respectivement associés à la phase solide et à la phase liquide. Ces tenseurs sont les tenseurs des contraintes moyennes de chacun des éléments 'squelette' et 'solution'. Le milieu poreux étant saturé en solution, Coussy [COU91, p.36] considère la décomposition suivante :

$$\bar{\bar{\sigma}} = (1 - \phi) \bar{\bar{\sigma}}_s + \phi \bar{\bar{\sigma}}_\ell \quad (2.82)$$

En faisant l'hypothèse que la solution n'est pas visqueuse (c'est-à-dire que le tenseur des contraintes moyennes $\bar{\bar{\sigma}}_\ell$ se réduit à un tenseur hydrostatique $\bar{\bar{\sigma}}_\ell = -P_\ell^* \bar{\bar{1}}$), la décomposition du tenseur des contraintes posée précédemment prend cette forme :

$$\bar{\bar{\sigma}} = (1 - \phi) \bar{\bar{\sigma}}_s - \phi P_\ell^* \bar{\bar{1}} \quad (2.83)$$

et, puisque le milieu est saturé, on peut exprimer la pression phénoménologique de la solution en fonction de sa pression à l'échelle des pores : $P_\ell = \phi P_\ell^*$, d'où :

$$\bar{\bar{\sigma}} = (1 - \phi) \bar{\bar{\sigma}}_s - P_\ell \bar{\bar{1}} \quad (2.84)$$

Compte tenu de l'hypothèse de solution diluée, on peut considérer que la quantité de soluté n'influence pas le tenseur des contraintes moyennes du solide. Ceci est d'autant plus vrai quand on considère que le matériau solide constituant le squelette est suffisamment rigide pour ne pas se déformer sous l'action des pressions engendrées par ce soluté.

Ainsi, on considère que toutes les déformations observables sont dues à des transferts de matière et non à des contraintes internes (les déformations sont assimilables à un simple retrait, ce qui signifie que les contributions des contraintes s'exerçant sur la phase solide par rapport aux transferts sont négligeables).

Ce raisonnement nous conduit à l'expression suivante de la dérivée du tenseur des contraintes totales :

$$\frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} (1 - \phi) \bar{\sigma}_s - \frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} \delta_{kj} = 0 - \frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} \delta_{kj} \quad (2.85)$$

Le coefficient $(d_\varepsilon^i)_{kj}$ s'écrit compte tenu de la définition (2.81) :

$$(d_\varepsilon^i)_{kj} = -\frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} \delta_{kj} \quad (2.86)$$

Dans une unité de volume, et à température constante ($dT = 0$), la relation de Gibbs-Duhem appliqué à la phase liquide s'écrit :

$$dP_\ell = m_e d\mu_e + m_i d\mu_i \quad (2.87)$$

En supposant que la pression phénoménologique du fluide soit fonction du nombre de moles de chacun de ses constituants, on a en particulier :

$$\frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} = m_e \frac{\partial \mu_e}{\partial n_i} + m_i \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \quad (2.88)$$

En exprimant les dérivées partielles dans l'équation précédente à l'aide des relations (2.70) et (2.79), il vient :

$$\frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} = m_e \left(\frac{-RT}{M_i(n_e + n_i)} \right) + m_i \left(\frac{RT n_e}{M_i n_i (n_e + n_i)} \right) = \frac{-RT m_e}{M_i(n_e + n_i)} + \frac{RT n_e}{(n_e + n_i)} \quad (2.89)$$

d'où :

$$\frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} = RT \left(\frac{n_e}{n_e + n_i} - \frac{m_e}{M_i(n_e + n_i)} \right) = RT \left(\frac{n_e}{n_e + n_i} - \frac{M_e n_e}{M_i(n_e + n_i)} \right) \quad (2.90)$$

et donc :

$$\frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} = RT \left(\frac{n_e}{n_e + n_i} \right) \left(1 - \frac{M_e}{M_i} \right) = RT X_e \left(1 - \frac{M_e}{M_i} \right) \quad (2.91)$$

Avec la relation de fermeture $X_e + X_i = 1$, il vient :

$$\frac{\partial P_\ell}{\partial n_i} = RT(1 - X_i) \left(1 - \frac{M_e}{M_i} \right) \quad (2.92)$$

On peut vérifier que si le liquide est l'espèce i pur ($X_i = 1$), on a $\partial P_\ell / \partial n_i = 0$ (si on ajoute par exemple de l'alcool dans un récipient contenant le même l'alcool la pression, à une distance donnée de la surface, ne varie pas).

Si la masse molaire du solvant et du soluté sont les mêmes, alors un apport en soluté (ou en solvant) ne modifiera pas la pression phénoménologique de la solution.

Chapitre 3

Étude expérimentale du retrait d'une boule de gel d'agar placée dans des solutions de PEG

Afin d'appréhender la déformation engendrée par le phénomène de déshydratation osmotique d'un milieu poreux, nous nous intéressons au retrait d'une boule de gel d'agar immergée dans une solution de Polyéthylène glycol (PEG). Le gel est initialement saturé d'eau pure ; la concentration en PEG est donc nulle à l'intérieur du milieu. Le but est ici d'étudier l'influence de certaines variables, telles que la concentration initiale de la solution et la taille des molécules de soluté, sur le retrait du gel et sur les transferts d'eau et de PEG.

3.1 Matériel et méthodes

3.1.1 Préparation du milieu poreux modèle

Un gel GA10 à 10% d'agar (rapport massique agar/[liquide+agar]) est préparé en mélangeant dans un bêcher 10 grammes de poudre d'agar E-406 et 90 grammes d'eau distillée (eau pur). On laisse gonfler le mélange pendant 2 heures environ, puis on le chauffe dans un bain-marie thermostaté jusqu'à 80°C. L'homogénéisation de la solution eau-agar est assurée par une agitation vigoureuse toutes les 10 minutes. On prend la précaution de recouvrir le bêcher d'un couvercle métallique afin de perdre un minimum d'eau par évaporation.

Une fois la température de 80°C atteinte, la préparation doit être moulée sans attendre. On utilise pour cela une seringue pouvant contenir un volume de 60 millilitres de notre préparation. Le moulage s'effectue comme indiqué sur la figure 3.1.

Le gel GA7 est plus facile à préparer et surtout à mettre en forme car il est liquide à 80°C contrairement au gel GA10 qui est pâteux. Pour accélérer la préparation de boules de gel, le gel GA7 est préparé sur une plaque chauffante dans un bêcher. Il est ainsi possible de fabriquer une boule en 15 minutes au lieu de 2 heures pour le gel GA10. Le mélange est remué en permanence pendant 10 minutes sur la plaque chauffante (Thermostat 3) puis versé dans le moule à l'aide d'une seringue.

Le respect des protocoles décrit précédemment a pour but d'obtenir le plus précisément possible un diamètre moyen des pores constant d'une préparation à l'autre. Sans observation microscopique systématique, on ne peut que faire l'hypothèse d'une porosité et d'un diamètre des pores contrôlés.

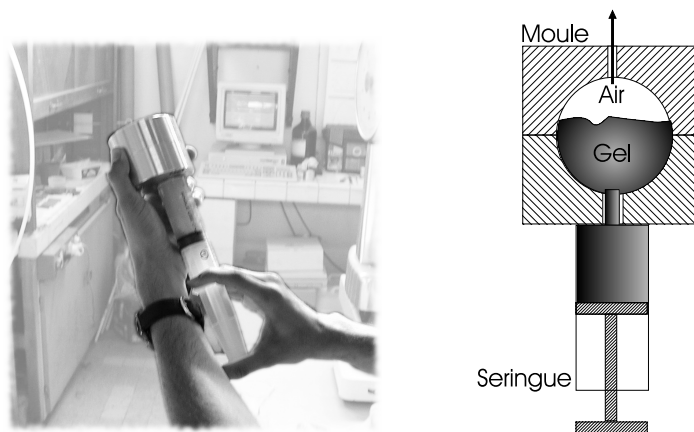


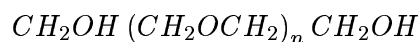
FIG. 3.1 – moulage d'une boule de gel d'agar.

3.1.2 Préparation des solutions concentrées

Les solutions de Polyéthylène glycol sont préparées en mélangeant du PEG solide à de l'eau distillée jusqu'à dissolution complète. Les concentrations sont exprimées en grammes de PEG solide par rapport à 100 grammes de solution. Il s'agit donc d'une concentration massique exprimée en pourcentage.

Pour réaliser nos expériences, des solutions de concentration massique 30%, 40%, 50% et 60% ont été préparées. On a aussi utilisé des molécules de PEG de tailles différentes.

Le PEG est une longue molécule organique ayant pour formulation



Selon la longueur de la chaîne, la masse molaire de la molécule change. On a à disposition du PEG1500, du PEG4000 et du PEG6000 (le chiffre correspond à la masse molaire moyenne des molécules en $g.mol^{-1}$).

3.2 Observations et analyse des mesures

3.2.1 Influence de la concentration initiale de la solution

L'évolution du diamètre (figure 3.2) nous montre bien qu'un gradient plus élevé de concentration, entre l'intérieur et l'extérieur du milieu, conduit à un retrait plus important de la boule. Cette évolution a été approchée par une courbe d'équation :

$$D(t) = D_{lim} + A.e^{-\tau.t} \quad (3.1)$$

où D_{lim} , A et τ sont les paramètres d'interpolation. La limite du diamètre peut être calculée à partir de l'équation précédente et à pour valeur D_{lim} . Bien entendu, on prend soin de vérifier que cette valeur limite est proche de la valeur du diamètre mesuré au bout de 24 heures d'immersion. On s'assure ainsi que l'approximation est "acceptable".

Il semblerait qu'il existe une relation linéaire entre la concentration initiale de la solution et le diamètre limite de la boule (figure 3.3). Cette relation linéaire existe à partir d'une certaine concentration qu'il nous est impossible de déterminer avec précision vu le petit nombre de mesures réalisées.

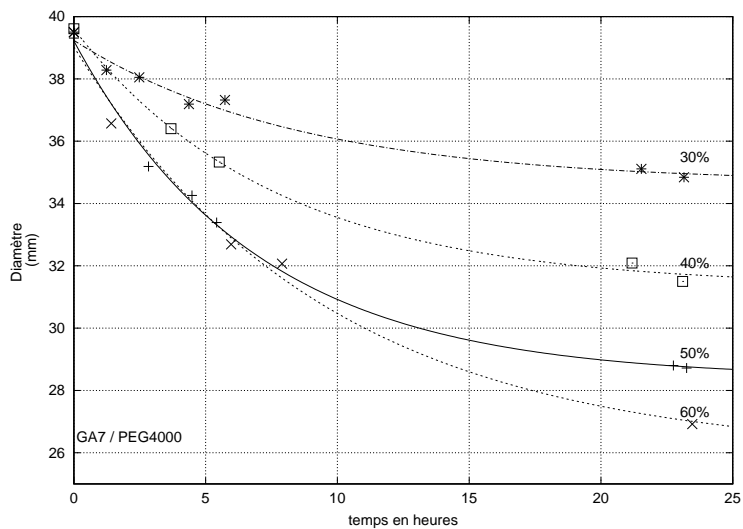


FIG. 3.2 – Cinétiques du diamètre d'une boule de gel d'agar GA7 pour différentes concentrations initiales d'une solution de PEG4000.

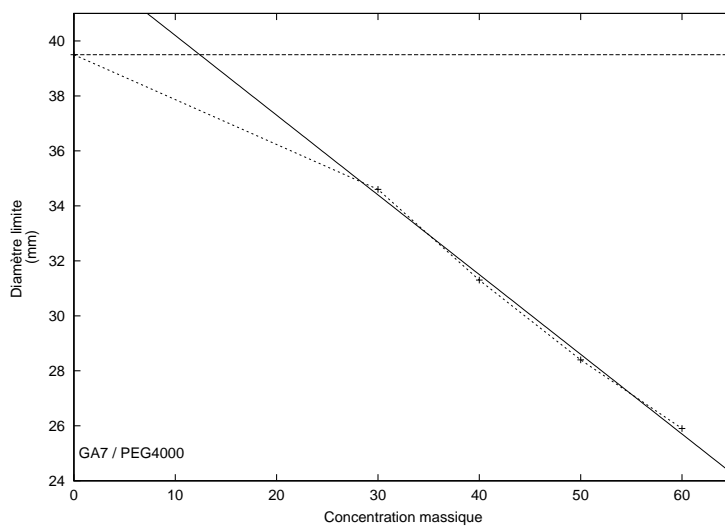


FIG. 3.3 – Diamètre limite de la boule de gel d'agar GA7 en fonction de la concentration initiale d'une solution de PEG4000.

3.2.2 Influence de la taille du soluté

La cinétique des diamètres (figure 3.4) nous montre qu'une augmentation de la masse molaire moyenne (donc de la taille moyenne) de la molécule de PEG, à concentration initiale fixée, conduit à un retrait plus important de la boule. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les plus grandes molécules ont plus de difficultés à pénétrer dans le milieu poreux. Une pression osmotique serait donc entretenue retardant ainsi le retour à l'équilibre et le transfert de solvant vers l'extérieur du milieu.

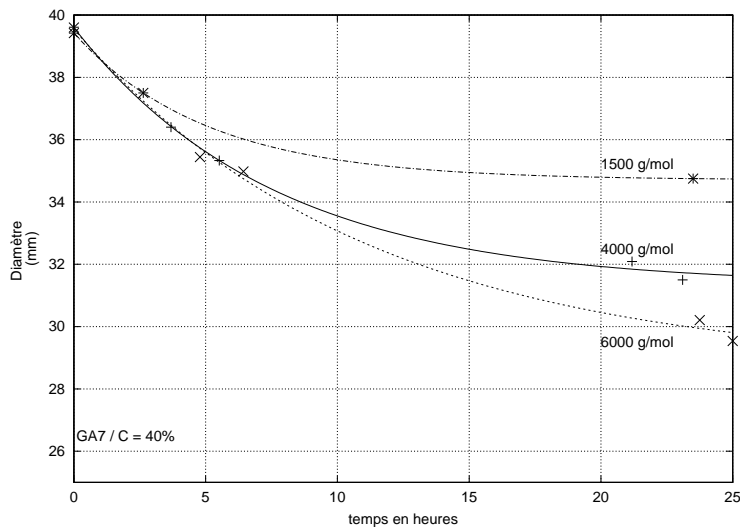


FIG. 3.4 – Cinétiques du diamètre d'une boule de gel d'agar GA7 pour différentes masses molaires de PEG concentrées à 40%.

3.2.3 Quantification de la déshydratation et de la pénétration du soluté

On a accès à la teneur en eau par la mesure de la masse totale (m_{tot}) du milieu si on connaît la masse sèche d'agar (m_{sa}). Cette dernière est considérée comme constante et ne doit pas être confondue avec la masse sèche après un passage du milieu à l'étuve, que l'on notera m_s^f . En effet, l'étuve est réglée à la température de 70°C ce qui ne suffit pas à évaporer les molécules de PEG mais permet quand même une déshydratation complète du milieu au bout de 24 heures.

La teneur finale en eau (w_e^f) s'exprime alors :

$$w_e^f = \frac{m_e^f}{m_{sa}} = \frac{m_{tot} - m_s^f}{m_{sa}} \quad (3.2)$$

on définit de façon analogue la teneur finale en soluté :

$$w_i^f = \frac{m_i^f}{m_{sa}} = \frac{m_s^f - m_{sa}}{m_{sa}} \quad (3.3)$$

En fixant la masse molaire moyenne des molécule de PEG à 4000 $g.mol^{-1}$ (figure 3.5), on s'aperçoit qu'une augmentation de la concentration initiale de la solution d'immersion n'influe quasiment pas sur l'élimination d'eau, par contre plus la solution est concentrée moins les molécules de PEG pénètrent. Cette observation a de l'importance car le phénomène va à l'encontre du bon sens : on s'attendrait plutôt que l'imprégnation du milieu par le soluté augmente

avec une concentration plus élevée, mais le transport de solvant vers l'extérieur du milieu "freine" la progression du soluté vers l'intérieur.

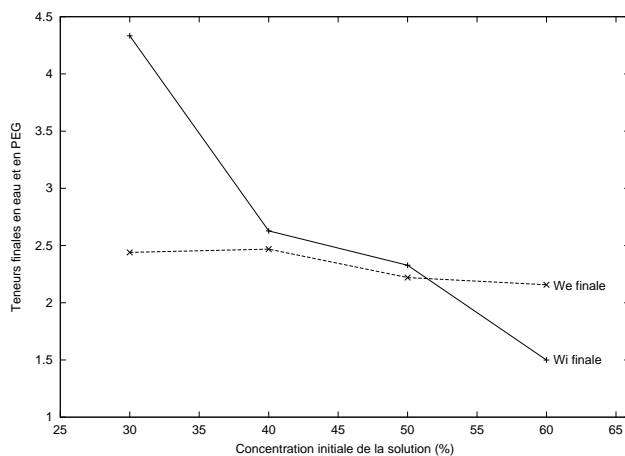


FIG. 3.5 – Teneurs en eau et en PEG4000, après environ 24 heures d'immersion, à 30°C, en fonction de la concentration initiale de la solution de PEG4000.

La concentration initiale de la solution étant fixée à 40% (figure 3.6), on observe qu'une augmentation de la taille des molécules ne provoque qu'une légère augmentation de l'élimination d'eau, par contre les molécules de PEG pénètrent d'autant plus que leurs masses molaires moyenne est faible.

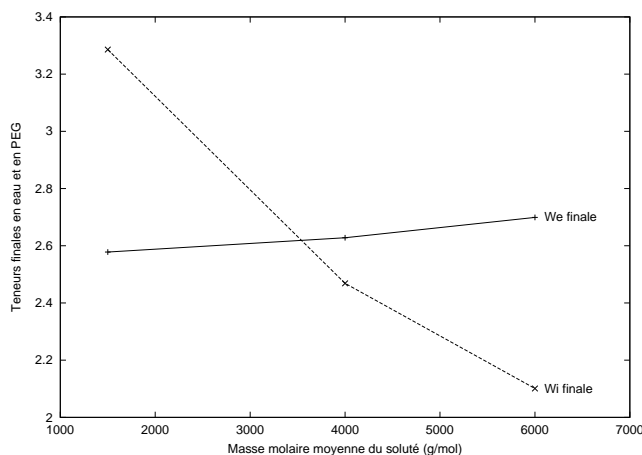


FIG. 3.6 – Teneurs en eau et en PEG4000, après environ 24 heures d'immersion, à 30°C, en fonction de la masse molaire moyenne du PEG (proportionnel à la taille de la molécule).

3.2.4 Fissuration observée

Des boules de gel GA10 étaient utilisées dans les premières manipulations. Ce gel présente un diamètre moyen de ses pores plus faible que celui du gel GA7. Une longue chaîne de molécule de PEG a donc plus de difficulté à pénétrer dans le gel GA10 que dans le gel GA7.

En considérant que la molécule ne pénètre pas à l'intérieur du milieu, le modèle proposé par Mrani [MRA93] prévoit une évolution des contraintes tangentielles telles que présenté sur la figure 3.7.

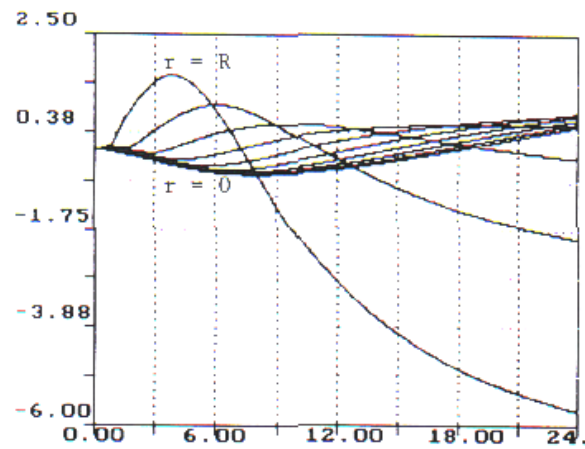


FIG. 3.7 – *Évolution de la contrainte tangentielle (MPa) pour différents rayons ($0 < r < R$) obtenue avec le modèle numérique de Mrani.*



FIG. 3.8 – *Apparition des fissures à la surface de la boule.*

En début de l'immersion, on s'aperçoit que les contraintes tangentielles proches de la surface de la boule sont positives (tractions) et qu'elles sont négatives (compression) à l'intérieur du milieu. Ceci explique l'apparition de fissures (figure 3.8) quand les conditions expérimentales (diamètre moyen des pores, concentration de la solution, taille du soluté) font générer des contraintes tangentielles au delà de la limite élastique du matériau constituant le squelette.

Au bout de quelques heures (environ 15), c'est l'inverse qui se produit, le milieu sphérique subit de contraintes tangentielles négatives vers la surface et des contraintes tangentielles positives à l'intérieur. Les fissures risquent cette fois-ci d'apparaître à l'intérieur de la boule.

Conclusion

Rappelons l'objectif exacte de cette étude : étendre les modèles de couplage entre transfert et contraintes/déformations au cas où un soluté pénètre dans le milieu. L'hypothèse d'une pression de la phase liquide uniforme dans le milieu s'est révélée trop forte, le modèle dégénère en un modèle purement diffusif et ne permet pas de coupler les transferts de matière aux déformations.

La seconde approche basée sur un développement au deuxième ordre du potentiel énergie libre s'est révélée positive. En effet ; il est possible par dérivation de ce potentiel de déduire les équations d'état des potentiels chimiques et des contraintes qui permettent de boucler le modèle. Ces fonctions d'état font apparaître des coefficients thermodynamiques, certain déjà analysés dans le cas de l'absence du soluté, et d'autres inconnus qui rendent compte de la présence du soluté ; nous avons donné des expressions de ces coefficients.

Comme perspective immédiate de l'étude, on peut proposer l'écriture des relations phénoménologiques de transport à partir de la source d'entropie. On devrait alors disposer d'un modèle numérique permettant de décrire l'ensemble des phénomènes :

- transfert de solvant
- transfert de soluté
- déformation du squelette
- contraintes dans le cas élastique

Les expériences ont montré la réalité et l'ampleur des phénomènes. Les effets des concentrations et de la taille des molécules de soluté sont très nettement mis en évidence. Ces expériences après amélioration des techniques de mesure devraient permettre de valider le modèle.

Annexes

Annexe A

Bilan de la quantité de mouvement

La k -ième composante de la quantité de mouvement contenue dans le volume Ω est définie ainsi :

$$P^k = \int_{\Omega} (\rho_s v_s^k + \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k) d\Omega \quad (\text{A.1})$$

Le principe de conservation de la quantité de mouvement se traduit par :

$$\frac{DP^k}{Dt} = \int_{\Omega} \rho F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} f^k dS \quad (\text{A.2})$$

où ρF^k et f^k représentent respectivement les forces de volume et les actions de surface agissant sur Ω et $\partial\Omega$.

Dans un premier temps on développera le premier membre de cette relation à l'aide de la définition de la dérivée matérielle (2.20) :

$$\begin{aligned} \frac{DP^k}{Dt} &= \int_{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s v_s^k + \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k) + ((\rho_s v_s^k + \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k) v_s^j)_{,j} \right) d\Omega \\ &+ \int_{\Omega} \left((\rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k) \frac{J_{\ell}^j}{\rho_{\ell}} \right)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} \left(\rho_e v_e^k \frac{\mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} \left(\rho_i v_i^k \frac{\mathcal{J}_i^j}{\rho_i} \right)_{,j} d\Omega \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

On peut écrire :

$$\rho_s v_s^k + \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k = \rho_s v_s^k + \rho_e (v_e^k - v_{\ell}^k + v_{\ell}^k - v_s^k + v_s^k) + \rho_i (v_i^k - v_{\ell}^k + v_{\ell}^k - v_s^k + v_s^k)$$

ainsi, en prenant en compte les définitions des flux de filtration et de diffusion et les relations entre les masses volumiques apparentes on obtient :

$$\rho_s v_s^k + \rho_e v_e^k + \rho_i v_i^k = \rho v_s^k + J_{\ell}^k$$

L'équation (A.3) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{DP^k}{Dt} &= \int_{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_s^k + J_{\ell}^k) + ((\rho v_s^k + J_{\ell}^k) v_s^j)_{,j} \right) d\Omega \\ &+ \int_{\Omega} (v_{\ell}^k J_{\ell}^j)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} (v_e^k \mathcal{J}_e^j)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} (v_i^k \mathcal{J}_i^j)_{,j} d\Omega \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

On peut l'écrire sous la forme $\int_{\Omega} Ad\Omega$ avec :

$$A = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_s^k + J_\ell^k) + ((\rho v_s^k + J_\ell^k)v_s^j)_{,j} + (v_\ell^k J_\ell^j)_{,j} + (v_e^k \mathcal{J}_e^j)_{,j} + (v_i^k \mathcal{J}_i^j)_{,j} \quad (\text{A.5})$$

En développant les différents termes puis en exprimant toutes les vitesses barycentriques en fonction de la vitesse barycentrique du squelette et des flux de filtration et de diffusion on abouti à :

$$A = \frac{\partial \rho}{\partial t} v_s^k + \rho \frac{\partial v_s^k}{\partial t} + (\rho v_s^k)_{,j} v_s^j + \rho v_s^k v_{s,j}^j + \frac{\partial}{\partial t} J_\ell^k + (J_\ell^k v_s^j)_{,j} + (v_s^k J_\ell^j)_{,j} \\ + \left(\frac{J_\ell^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^k \mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_i^k \mathcal{J}_i^j}{\rho_i} \right)_{,j} \quad (\text{A.6})$$

puis :

$$A = \overbrace{\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho v_{s,j}^j + J_{\ell,j}^j \right)}^{=0} v_s^k + \rho \overbrace{\left(\frac{\partial v_s^k}{\partial t} + v_s^j v_{s,j}^k \right)}^{\frac{d_s v_s^k}{dt}} + \overbrace{\left(\frac{\partial J_\ell^k}{\partial t} + (J_\ell^k v_s^j)_{,j} \right)}^{\frac{d_s J_\ell^k + J_\ell^k v_{s,j}^j}{dt}} \\ + J_{\ell}^j v_{s,j}^k + \left(\frac{J_\ell^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^k \mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_i^k \mathcal{J}_i^j}{\rho_i} \right)_{,j} \quad (\text{A.7})$$

et finalement :

$$A = \rho \frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s J_\ell^k}{dt} + J_\ell^k v_{s,j}^j + J_\ell^j v_{s,j}^k + \left(\frac{J_\ell^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^k \mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_i^k \mathcal{J}_i^j}{\rho_i} \right)_{,j} \quad (\text{A.8})$$

On s'intéresse maintenant au membre de droit de l'équation (A.2). Si \vec{n} est le vecteur unitaire sortant et normal à la surface $\partial\Omega$, on peut déduire l'existence du tenseur des contraintes de Cauchy σ^{kj} tel que :

$$\sigma^{kj} n^j dS = f^k dS \quad (\text{A.9})$$

donc :

$$\int_{\Omega} \rho F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} f^k dS = \int_{\Omega} \rho F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \sigma^{kj} n^j dS = \int_{\Omega} \rho F^k d\Omega + \int_{\Omega} \sigma_{,j}^{kj} d\Omega \quad (\text{A.10})$$

L'équation de bilan de la quantité de mouvement $\int_{\Omega} Ad\Omega = \int_{\Omega} (\rho F^k + \sigma_{,j}^{kj}) d\Omega$ s'écrit :

$$\sigma_{,j}^{kj} + \rho F^k = \rho \frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s J_\ell^k}{dt} + J_\ell^k v_{s,j}^j + J_\ell^j v_{s,j}^k + \left(\frac{J_\ell^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^k \mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_i^k \mathcal{J}_i^j}{\rho_i} \right)_{,j} \quad (\text{A.11})$$

Annexe B

Bilan d'énergie

Par définition, l'énergie ϵ d'un système est la somme de son énergie cinétique K et son énergie interne E . Le premier principe de la thermodynamique s'écrit donc :

$$\frac{D}{Dt}(K + E) = W + Q \quad (\text{B.1})$$

B.1 Dérivée matérielle de l'énergie cinétique

Pour notre système, l'énergie cinétique est défini ainsi :

$$K = \frac{1}{2} \int_{\Omega} (\rho_s v_s^k v_s^k + \rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) d\Omega \quad (\text{B.2})$$

En utilisant la relation (2.20) la dérivée matérielle de l'énergie cinétique s'écrit :

$$2 \frac{DK}{Dt} = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s v_s^k v_s^k + \rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) d\Omega + \int_{\Omega} ((\rho_s v_s^k v_s^k + \rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) v_s^j)_{,j} d\Omega \quad (\text{B.3})$$
$$\int_{\Omega} ((\rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) \frac{J_{\ell}^j}{\rho_{\ell}})_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} (v_e^k v_e^k \mathcal{J}_e^j)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} (v_i^k v_i^k \mathcal{J}_i^j)_{,j} d\Omega$$

Afin de faciliter les calculs, nous décomposerons cette équation de la façon suivante :

$$2 \frac{DK}{Dt} = \int_{\Omega} A_K + B_K + C_K + ((\rho_e v_e^k v_e^k + \rho_i v_i^k v_i^k) \frac{J_{\ell}^j}{\rho_{\ell}})_{,j} d\Omega \quad (\text{B.4})$$

où A_K , B_K et C_K sont les parties respectivement associés à la phase solide, au solvant et au soluté.

B.1.1 Partie relative à la phase solide

$$A_K = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s v_s^k v_s^k) + ((\rho_s v_s^k v_s^k) v_s^j)_{,j} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s v_s^k) v_s^k + \rho_s v_s^k \frac{\partial v_s^k}{\partial t} + (\rho_s v_s^k v_s^k)_{,j}$$

En développant on obtient :

$$A_K = 2\rho_s v_s^k \frac{\partial v_s^k}{\partial t} + v_s^k v_s^k \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + (\rho_s v_s^j)_{,j} \right) + 2\rho_s v_s^j v_s^k v_{s,j}^k$$

Avec l'aide de l'équation de bilan de masse solide, A_K se réduit à :

$$A_K = 2\rho_s v_s^k \frac{d_s v_s^k}{dt} \quad (\text{B.5})$$

B.1.2 Partie relative au solvant

$$B_K = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_e v_e^k v_e^k) + ((\rho_e v_e^k v_e^k) v_e^j)_{,j} + (v_e^k v_e^k \mathcal{J}_e^j)_{,j}$$

En développant on obtient :

$$B_K = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_e v_e^k) v_e^k + (\rho_e v_e^k) \frac{\partial v_e^k}{\partial t} + (v_e^k v_e^k)_{,j} (\rho_e v_s^j) + (v_e^k v_e^k) (\rho_e v_s^j)_{,j} + (v_e^k v_e^k)_{,j} \mathcal{J}_e^j + (v_e^k v_e^k) \mathcal{J}_{e,j}^j$$

$$B_K = 2(\rho_e v_e^k) \frac{\partial v_e^k}{\partial t} + (v_e^k v_e^k)_{,j} (\rho_e v_s^j + \mathcal{J}_e^j) + (v_e^k v_e^k) \left(\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + (\rho_e v_s^j)_{,j} + \mathcal{J}_{e,j}^j \right)$$

Toujours en développant et en utilisant l'équation de bilan de masse du solvant on a :

$$B_K = 2(\rho_e v_e^k) \frac{\partial v_e^k}{\partial t} + 2\rho_e v_s^j v_e^k v_{e,j}^k + 2\mathcal{J}_e^j v_e^k v_{e,j}^k - (v_e^k v_e^k) \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j}$$

Maintenant, on exprime les vitesses barycentriques du solvant en fonction de la vitesse barycentrique du squelette et des flux de filtration du fluide et de diffusion du solvant :

$$B_K = 2(\rho_e v_e^k) \frac{\partial v_e^k}{\partial t} + 2\rho_e \left(\frac{-\mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} - \frac{\mathcal{J}_e^j}{\rho_e} + v_e^j \right) v_e^k v_{e,j}^k + 2\mathcal{J}_e^j v_e^k v_{e,j}^k - (v_e^k v_e^k) \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j}$$

$$B_K = 2(\rho_e v_e^k) \left(\frac{\partial v_e^k}{\partial t} + v_e^j v_{e,j}^k \right) - \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j}$$

$$B_K = 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} + v_s^k \right) \left(\frac{\partial v_e^k}{\partial t} + v_e^j v_{e,j}^k \right) - \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j}$$

$$B_K = 2\rho_e v_s^k \left(\frac{\partial v_e^k}{\partial t} + v_e^j v_{e,j}^k \right) + 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \left(\frac{\partial v_e^k}{\partial t} + v_e^j v_{e,j}^k \right) - \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j}$$

En considérant la définition des accélérations phénoménologiques du solvant on a :

$$B_K = 2\rho_e v_s^k \left(\frac{\partial v_e^k}{\partial t} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^j}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} + v_s^j \right) v_{e,j}^k \right) + 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \gamma_e^k - \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j}$$

$$B_K = 2\rho_e v_s^k \left(\frac{d_s v_e^k}{dt} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^j}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} \right) v_{e,j}^k \right) + 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \gamma_e^k - \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j}$$

On décompose $\frac{d_s v_e^k}{dt}$ en $\frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s}{dt} \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \right) + \frac{d_s}{dt} \left(\frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} \right)$

$$B_K = 2\rho_e v_s^k \left(\frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s}{dt} \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \right) + \frac{d_s}{dt} \left(\frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \right) + 2\rho_e v_s^k \left(\frac{\mathcal{J}_e^j}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} \right) \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} + v_s^k \right)_{,j} + 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{\mathcal{J}_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \gamma_e^k - \left(\frac{\rho_e \mathcal{J}_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j}$$

Dérivés des flux :

$$2\rho_e v_s^k \frac{d_s}{dt} \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \right) = \frac{2v_s^k}{\rho_e} \left(\frac{d_s \mathcal{J}_e^k}{dt} \rho_e - \mathcal{J}_e^k \frac{d_s \rho_e}{dt} \right)$$

$$2\rho_e v_s^k \frac{d_s}{dt} \left(\frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right) = \frac{2\rho_e v_s^k}{\rho_\ell^2} \left(\frac{d_s J_\ell^k}{dt} \rho_\ell - J_\ell^k \frac{d_s \rho_\ell}{dt} \right)$$

donc :

$$\begin{aligned} B_K &= 2\rho_e v_s^k \left(\frac{d_s v_s^k}{dt} \right) + 2v_s^k \left(\frac{d_s \mathcal{J}_e^k}{dt} - \frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \frac{d_s \rho_e}{dt} + \frac{\rho_e}{\rho_\ell} \frac{d_s J_\ell^k}{dt} - \frac{\rho_e J_\ell^k}{\rho_\ell^2} \frac{d_s \rho_\ell}{dt} \right) \\ &+ 2\rho_e v_s^k \left(\frac{\mathcal{J}_e^j}{\rho_e} + \frac{J_\ell^j}{\rho_\ell} \right) \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} + v_s^k \right)_{,j} + 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \gamma_e^k - \left(\frac{\rho_e J_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j} \end{aligned}$$

En utilisant les équations de bilan de masses du solvant et de la phase liquide on abouti à :

$$\begin{aligned} B_K &= 2v_s^k \left(\frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s \mathcal{J}_e^k}{dt} + \frac{\rho_e}{\rho_\ell} \frac{d_s J_\ell^k}{dt} \right) + 2v_s^k \frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \left(\rho_e v_{s,j}^j + \left(\frac{\rho_e J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + J_{e,j}^j \right) + 2v_s^k \frac{\rho_e J_\ell^k}{\rho_\ell^2} \left(\rho_\ell v_{s,j}^j + J_{\ell,j}^j \right) \\ &+ 2v_s^k \left(\mathcal{J}_e^j + \rho_e \frac{J_\ell^j}{\rho_\ell} \right) \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} + v_s^k \right)_{,j} + 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \gamma_e^k - \left(\frac{\rho_e J_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j} \end{aligned}$$

En poursuivant le développement et en remarquant que :

$$\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \left(\rho_e \frac{J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \rho_e \frac{J_\ell^j}{\rho_\ell} \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \right)_{,j} = \left(\frac{\mathcal{J}_e^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j}$$

$$\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} J_{e,j}^j + \mathcal{J}_e^j \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \right)_{,j} = \left(\frac{\mathcal{J}_e^k \mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j}$$

$$\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \left(\rho_e \frac{J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \rho_e \frac{J_\ell^j}{\rho_\ell} \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} \right)_{,j} = \left(\frac{\mathcal{J}_e^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j}$$

et finalement on obtient :

$$\begin{aligned} B_K &= 2v_s^k \left(\rho_e \frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s \mathcal{J}_e^k}{dt} + \frac{\rho_e}{\rho_\ell} \frac{d_s J_\ell^k}{dt} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_e^k \mathcal{J}_e^j}{\rho_e} \right)_{,j} + \frac{\rho_e}{\rho_\ell} \left(\frac{J_\ell^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} \right) \\ &+ 2v_s^k \left(\mathcal{J}_e^k v_{s,j}^j + \mathcal{J}_e^j v_{s,j}^k + \frac{\rho_e}{\rho_\ell} J_\ell^k v_{s,j}^j + \frac{\rho_e}{\rho_\ell} J_\ell^j v_{s,j}^k \right) + 2v_s^k \mathcal{J}_e^j \left(\frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right)_{,j} \\ &+ 2\rho_e \left(\frac{\mathcal{J}_e^k}{\rho_e} + \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \gamma_e^k - \left(\frac{\rho_e J_\ell^j}{\rho_\ell} v_e^k v_e^k \right)_{,j} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

B.1.3 Partie relative au soluté

$$C_K = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i v_i^k v_i^k) + ((\rho_i v_i^k v_i^k) v_i^j)_{,j} + (v_i^k v_i^k \mathcal{J}_i^j)_{,j}$$

De façon analogue au développement effectué pour B_K , on démontre que :

$$\begin{aligned} C_K &= 2v_s^k \left(\rho_i \frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s \mathcal{J}_i^k}{dt} + \frac{\rho_i}{\rho_\ell} \frac{d_s J_\ell^k}{dt} + \left(\frac{\mathcal{J}_i^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} + \left(\frac{\mathcal{J}_i^k \mathcal{J}_i^j}{\rho_i} \right)_{,j} + \frac{\rho_i}{\rho_\ell} \left(\frac{J_\ell^k J_\ell^j}{\rho_\ell} \right)_{,j} \right) \\ &+ 2v_s^k \left(\mathcal{J}_i^k v_{s,j}^j + \mathcal{J}_i^j v_{s,j}^k + \frac{\rho_i}{\rho_\ell} J_\ell^k v_{s,j}^j + \frac{\rho_i}{\rho_\ell} J_\ell^j v_{s,j}^k \right) + 2v_s^k \mathcal{J}_i^j \left(\frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right)_{,j} \\ &+ 2\rho_i \left(\frac{\mathcal{J}_i^k}{\rho_i} + \frac{J_\ell^k}{\rho_\ell} \right) \gamma_i^k - \left(\frac{\rho_i J_\ell^j}{\rho_\ell} v_i^k v_i^k \right)_{,j} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

B.1.4 Synthèse du calcul de la dérivée matérielle de l'énergie cinétique

En insérant dans la relation (B.4) les résultats (B.5), (B.6) et (B.7) obtenus précédemment, et après simplifications, la dérivée matérielle de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{DK}{Dt} = \int_{\Omega} (v_s^k (\rho \frac{d_s v_s^k}{dt} + \frac{d_s J_{\ell}^k}{dt} + (\frac{J_{\ell}^j J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}})_{,j} + (\frac{\mathcal{J}_e^j \mathcal{J}_e^k}{\rho_e})_{,j} + (\frac{\mathcal{J}_i^j \mathcal{J}_i^k}{\rho_i})_{,j} + J_{\ell}^k v_{s,j}^j + J_{\ell}^j v_{s,j}^k) \\ + (J_{\ell}^k \gamma_{\ell}^k + \mathcal{J}_e^k \gamma_e^k + \mathcal{J}_i^k \gamma_i^k)) d\Omega \end{aligned} \quad (B.8)$$

B.2 Dérivée matérielle de l'énergie interne

L'énergie interne E est défini par :

$$E = \int_{\Omega} (\rho_s e_s + \rho_e e_e + \rho_i e_i) d\Omega \quad (B.9)$$

La dérivée matérielle (2.20) de l'énergie interne est :

$$\frac{DE}{Dt} = \int_{\Omega} (\frac{d_s(\rho e)}{dt} + (\rho e) v_{s,k}^k) d\Omega + \int_{\Omega} ((\rho_e e_e + \rho_i e_i) \frac{J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}})_{,k} d\Omega + \int_{\Omega} ((e_e \mathcal{J}_e^k)_{,k} + (e_i \mathcal{J}_i^k)_{,k}) d\Omega \quad (B.10)$$

B.3 Puissance des efforts extérieurs

$$W = W_s + W_e + W_i \quad (B.11)$$

Décomposition du tenseur de Cauchy :

$$\sigma^{kj} = \theta_s \sigma_s^{kj} + \theta_{\ell} \sigma_e^{kj} + \theta_i \sigma_i^{kj} \quad (B.12)$$

avec la fraction volumique $\theta_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_{\alpha}^*}$

La puissance des efforts extérieurs est :

$$W = \int_{\Omega} \rho \vec{F} \cdot \vec{u} d\Omega + \int_{\partial\Omega} \vec{f} \cdot \vec{u} dS \quad (B.13)$$

avec $\vec{f} = \sigma^{kj} n^j$ (où n^j est le vecteur normal sortant du volume Ω)

de plus on a :

$$\rho = \rho_s + \rho_e + \rho_i \quad (B.14)$$

D'après (B.11), (B.12) , (B.13) et (B.14), la puissance des efforts extérieurs s'écrit :

$$\begin{aligned} W = \int_{\Omega} \rho_s v_s^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_s}{\rho_s^*} \sigma_s^{kj} v_s^k n^j dS + \int_{\Omega} \rho_e v_e^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_e}{\rho_e^*} \sigma_e^{kj} v_e^k n^j dS \\ + \int_{\Omega} \rho_i v_i^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_i}{\rho_i^*} \sigma_i^{kj} v_i^k n^j dS \end{aligned} \quad (B.15)$$

En prenant en compte les définitions des flux et après simplifications il vient :

$$\begin{aligned}
W &= \int_{\Omega} \rho v_s^k F^k d\Omega + \int_{\Omega} J_{\ell}^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \sigma^{kj} v_s^k n^j dS + \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \frac{J_e^k}{\rho_e} \sigma_e^{kj} n^j dS \\
&+ \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \frac{J_i^k}{\rho_i} \sigma_i^{kj} n^j dS + \int_{\partial\Omega} \frac{J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}^*} (\sigma_e^{kj} + \sigma_i^{kj}) n^j dS
\end{aligned} \tag{B.16}$$

Dans le cas d'un fluide au repos, le tenseur des contraintes peut être décrit ainsi :

$$\sigma_{\alpha i}^{kj} = -P_{\alpha i}^* \delta^{kj} + \Pi_{\alpha i}^{kj}$$

avec $P_{\alpha i}^*$ la pression hydrostatique à l'échelle des pores, et δ^{kj} le symbole de Kronecker. De ce fait, il vient :

$$\begin{aligned}
W &= \int_{\Omega} \rho v_s^k F^k d\Omega + \int_{\Omega} J_{\ell}^k F^k d\Omega + \int_{\partial\Omega} \sigma^{kj} v_s^k n^j dS \\
&+ \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \frac{J_e^k}{\rho_e} (-P_e^* \delta^{kj} + \Pi_e^{kj}) n^j dS \\
&+ \int_{\partial\Omega} \frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \frac{J_i^k}{\rho_i} (-P_i^* \delta^{kj} + \Pi_i^{kj}) n^j dS \\
&+ \int_{\partial\Omega} \frac{J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}^*} (-P_e^* \delta^{kj} + \Pi_e^{kj} - P_i^* \delta^{kj} + \Pi_i^{kj}) n^j dS
\end{aligned} \tag{B.17}$$

En remarquant que $J_{\alpha i}^k \delta^{kj} n^j = J_{\alpha i}^j n^j$ (de même pour les flux de diffusions) que $P_e^* + P_i^* = P_{\ell}^*$, et en appliquant de théorème de la divergence on obtient :

$$\begin{aligned}
W &= \int_{\Omega} (\rho v_s^k F^k + J_{\ell}^k F^k + (\sigma^{kj} v_s^k)_{,j}) d\Omega - \int_{\Omega} \left(\frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \frac{J_e^j}{\rho_e} P_e^* \right)_{,j} d\Omega \\
&- \int_{\Omega} \left(\frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \frac{J_i^j}{\rho_i} P_i^* \right)_{,j} d\Omega - \int_{\Omega} \left(\frac{P_{\ell}^*}{\rho_{\ell}^*} J_{\ell}^j \right)_{,j} d\Omega \\
&+ \int_{\Omega} \left((\Pi_e^{kj} + \Pi_i^{kj}) \frac{J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}^*} \right)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} \left(\frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \Pi_e^{kj} \frac{J_e^k}{\rho_e} \right)_{,j} d\Omega \\
&+ \int_{\Omega} \left(\frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} \Pi_i^{kj} \frac{J_i^k}{\rho_i} \right)_{,j} d\Omega
\end{aligned} \tag{B.18}$$

D'autre part, on a par définition : $\frac{\rho_{\alpha i}}{\rho_{\alpha i}^*} = \frac{m_{\alpha i}}{\frac{m_{\alpha i}}{\Omega_i}}$ pour les constituants de la phase liquide,

et $\frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} = \frac{m_{\ell}}{\frac{m_{\ell}}{\Omega_{\ell}}}$ pour la phase liquide. Ceci implique que :

$$\frac{\rho_{\ell}}{\rho_{\ell}^*} = \frac{\rho_e}{\rho_e^*} = \frac{\rho_i}{\rho_i^*} = \frac{\Omega}{\Omega_{\ell}} \tag{B.19}$$

Avec cette nouvelle relation, la puissance des efforts extérieurs s'écrit :

$$\begin{aligned}
W &= \int_{\Omega} (\rho v_s^k F^k + J_{\ell}^k F^k + (\sigma^{kj} v_s^k)_{,j}) d\Omega - \int_{\Omega} \left(\frac{J_e^j}{\rho_e^*} P_e^* \right)_{,j} d\Omega - \int_{\Omega} \left(\frac{J_i^j}{\rho_i^*} P_i^* \right)_{,j} d\Omega \\
&- \int_{\Omega} \left(\frac{P_{\ell}^*}{\rho_{\ell}^*} J_{\ell}^j \right)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} \left((\Pi_e^{kj} + \Pi_i^{kj}) \frac{J_{\ell}^k}{\rho_{\ell}^*} \right)_{,j} d\Omega + \int_{\Omega} \left(\Pi_e^{kj} \frac{J_e^k}{\rho_e^*} \right)_{,j} d\Omega \\
&+ \int_{\Omega} \left(\Pi_i^{kj} \frac{J_i^k}{\rho_i^*} \right)_{,j} d\Omega
\end{aligned} \tag{B.20}$$

Annexe C

La pression osmotique

La figure C.1 représente une cuve à deux compartiments, dans lesquels ont été placés une solution et du solvant pur. Ils sont séparés par une cloison poreuse semi-perméable, laissant passer les molécules du solvant mais pas celles du soluté. On constate que le solvant pur a tendance à migrer dans le compartiment de la solution. Les variations de volume dans chaque compartiments se traduisent par une variation du niveau dans les deux tubes : il baisse du côté du solvant et monte du côté de la solution, et il en résulte une différence de pression entre les deux faces de la cloison. C'est le phénomène de l'**osmose**.

Ce phénomène s'arrête lorsque la différence de niveau entre les deux compartiments crée une surpression hydrostatique suffisante pour s'opposer à l'entrée du solvant dans le compartiment de la solution. On appelle cette pression *pression osmotique* π de la solution. Elle est proportionnelle à la concentration molaire (molarité) de la solution et à la température absolue :

$$\pi = RT \frac{n}{\Omega} \quad (\text{loi de Van't Hoff})$$

(n = nombre de moles dissoutes dans le volume Ω ; R = constante des gaz parfaits).

La pression osmotique peut être considérée comme la pression qu'il faudrait initialement exercer sur la solution pour résister à la migration du solvant et empêcher l'osmose. Cette pression peut être très forte : elle vaut 2,46 atm ($2,49 \cdot 10^5$ Pa) à 300 K (environ 25°C) pour une

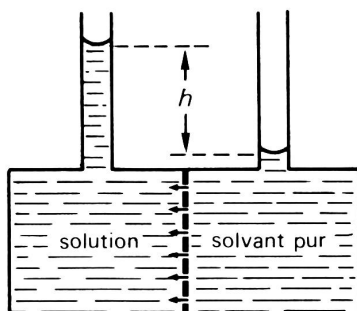


FIG. C.1 – Mise en évidence et mesure de la pression osmotique d'une solution – *Lorsque l'équilibre est atteint dans le compartiment de la solution une surpression ρgh , qui s'oppose à la migration du solvant. Cette surpression donne la mesure de la pression osmotique de la solution.*

solution contenant 0,1 moles de soluté par litre (par exemple, 18 g de glucose), ce qui signifie que la dénivellation h (figure C.1) atteindrait environ 24 mètres. Des solutions qui sont à la même pression osmotique, quelle que soit la nature de leurs solutés, sont *isoatomiques*.

La pression osmotique joue un rôle très important dans les mécanismes biologiques d'échanges à travers les parois des cellules vivantes. En particulier, la pression osmotique des solutions présentes dans les tissus ne doit pas varier (un globule rouge, en équilibre osmotique avec le sang, éclate dans l'eau pure, sous l'effet de l'eau qui y pénètre de force).

Si l'on exerce sur une solution, séparée de son solvant pur par une membrane semi-perméable, une pression supérieure à la pression osmotique, on peut réaliser l'*osmose inverse* : le solvant de la solution passe dans le compartiment du solvant pur. Un procédé de désalinisation de l'eau de mer a été conçu sur ce principe.

La mesure de la pression osmotique constitue un procédé de détermination des masses molaires, utilisé en particulier pour les composés à haute masse molaire (polymères, en particulier les PEG ; voir la partie des expériences). La relation ci-dessus peut en effet être mise sous la forme $\pi\Omega = nRT = (m/M)RT$, où m est la masse du composé dissoute dans le volume Ω de solvant et M sa masse molaire, d'où $M = mRT/\pi\Omega$.

Bibliographie

- [ARN95] Paul ARNAUD. *Cours de chimie-physique*. DUNOD, 1995.
- [COU91] Olivier COUSSY. *Mécanique des milieux poreux*. Editions Technip, 1991.
- [MIG84] Eric MIGNARD. *Contribution à l'étude des transferts en milieux poreux par la thermodynamique ; cas de la diffusion et de la dissolution des gaz dans les sols*. Thèse de Doctorat, 1984.
- [MRA93] Ibrahim MRANI. *Transport de matière en milieu biconstituant élastique*. Thèse de Doctorat, 1993.
- [RUI98] Thierry RUIZ. *Éléments de modélisation et contribution expérimentale à l'étude du transport réactif dans un sol non saturé*. Thèse de Doctorat, 1998.
- [SM86] G.C. SIH and J.C. MICHOPoulos. *Hygrothermoelasticity*. Martinus Nijhoff publishers, 1986.
- [SOU90] M. SOUSTELLE. *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*. MASSON, 1990.
- [VDB94] Christian VIDAL, Guy DEWEL, and Pierre BORCKMANS. *Au-delà de l'équilibre*. Hermann-éditeur des sciences et arts, 1994.