



HAL
open science

Equilibre et transferts en milieux poreux I- Etats d'équilibre

Jean-François Daïan

► **To cite this version:**

Jean-François Daïan. Equilibre et transferts en milieux poreux I- Etats d'équilibre. 2010. hal-00452876v1

HAL Id: hal-00452876

<https://hal.science/hal-00452876v1>

Preprint submitted on 4 Feb 2010 (v1), last revised 28 Mar 2014 (v5)

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

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

EQUILIBRE ET TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX

Première partie :

Etats d'équilibre

Jean-François Daïan

Ex Maître de conférences
à l'Université Joseph Fourier
Chercheur bénévole au LTHE

Janvier 2010

SOMMAIRE

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

NOMENCLATURE.....	8
-------------------	---

Les milieux poreux et tout ce qui peut s’y passer 11

S’IL FAUT ABSOLUMENT DEFINIR LES POREUX.....	11
Y A-T-IL UNE SCIENCE SPECIFIQUE DES POREUX ?	12
DE L’HETEROGENE A L’HOMOGENE	13
TOUT EST POREUX OU PRESQUE.....	15
DE QUOI PARLERONS NOUS ?.....	16

Chap. 1 Les fluides à l’équilibre dans l’espace poreux. Le comportement capillaire 20

1 L’ESPACE POREUX ET SA REPRESENTATION21

1.1 COMPLEXITE DE L’ESPACE POREUX	21
1.2 LA DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE	22
1.3 LA « DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORES ». LE SCHEMA DES PORES CYLINDRIQUES. .	23

2 LA PRESSION CAPILLAIRE ET L’EQUILIBRE MECANIQUE INTERFACIAL.

LOI DE LAPLACE.....24

2.1 L’OCCUPATION DIPHASIQUE DE L’ESPACE POREUX	24
2.2 LA CAPILLARITE : MOUILLAGE ET TENSION INTERFACIALE	24
2.3 LA LOI DE LAPLACE. LA PRESSION CAPILLAIRE.....	25
2.4 LA SATURATION. LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES	27
2.5 LES FLUIDES ET LA COHESION DES MILIEUX GRANULAIRES	29

3 L’EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR : LA LOI DE

KELVIN.....31

3.1 LE COUPLE CAPILLAIRE LIQUIDE VOLATIL-GAZ INERTE.....	31
3.2 LA PRESSION PARTIELLE DE LA VAPEUR. LA LOI DE KELVIN	32
3.3 LES ISOTHERMES DE SORPTION. LE DOMAINE CAPILLAIRE ET CELUI DE L’ ADSORPTION	34
3.4 VARIABLES D’ETAT ET VARIABLES « CONTINGENTES »	35

Chap. 2 Interfaces, équilibre des solutions, gel en poreux : aspects thermodynamiques..... 36

1 INTERFACES, ADSORPTION39

1.1 FILMS INTERFACIAUX.....	39
1.2 L’INTERFACE CAPILLAIRE	39
1.3 FILMS DE MOUILLAGE ET ADSORPTION	41
1.4 INTERSECTION DES INTERFACES, ANGLE DE MOUILLAGE.....	44
1.5 THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ET DE L’ ADSORPTION	45

2 LES SOLUTIONS EN POREUX : POTENTIEL CAPILLAIRE ET POTENTIEL OSMOTIQUE	55
2.1 L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS	55
2.2 LES BARRIERES OSMOTIQUES	56
3 LE GEL DU LIQUIDE INTERSTITIEL	57
3.1 L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE	57
3.2 LE PROCESSUS DE GEL. THERMOPOROMETRIE	59
ANNEXE. REPERES DE THERMODYNAMIQUE	62
A.1 LA PRESSION DANS LES FLUIDES	62
A.2 LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE, LES FONCTIONS D'ETAT	68
A.3 EQUILIBRE DIPHASIQUE D'UN CORPS PUR	72
A.4 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES	73
A.5 L'EXPRESSION DES FONCTIONS D'ETAT	75

Chap. 3 Comportement capillaire et porométrie : investigations expérimentales

80

1 LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES	82
1.1 CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES ET MORPHOLOGIE DE L'ESPACE POREUX	82
1.2 DEPLACEMENTS DE LIQUIDES IMMISCIBLES	90
1.3 LE COUPLE LIQUIDE-GAZ	96
1.4 LA FORME VAN GENUCHTEN	97
1.5 ORDRES DE GRANDEUR	98
1.6 LE CAS DES MATERIAUX DEFORMABLES	99
2 METROLOGIE DE LA CAPILLARITE	100
2.1 MESURE DE LA PRESSION CAPILLAIRE. TENSIOMETRE	100
2.2 MESURE DE LA SATURATION	102
2.3 CHOIX ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	110
3. DETERMINATION EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES.....	117
3.1 DRAINAGE ET IMBIBITION A L'AIR LIBRE	117
3.2 LA PLAQUE DE PRESSION (DE RICHARDS)	120
3.3 LA POROMETRIE AU MERCURE	122
3.4 IMAGERIE DE L'ESPACE POREUX ET DES FLUIDES INTERSTITIELS	127

ANNEXES ET EXERCICES	129
A.1 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE ET HYDROSTATIQUE	129
A.2 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE D'UN MATERIAU A POROMETRIE GROSSIERE	130
A.3 EGOUTTAGE ET CENTRIFUGATION	132
A.4 DISTRIBUTIONS POROMETRIQUES ET EQUILIBRE HYDROSTATIQUE SUR SITE	136
A.5 BARRIERE CAPILLAIRE	139
A.6 LE DEVENIR DE L'AIR OCCLUS DURANT L'IMBIBITION	140
A.7 LA NUCLEATION AU DRAINAGE	144
A.8 NOTIONS ELEMENTAIRES DE LA THEORIE DE LA PERCOLATION	146

Chap. 4 Sorption et porométrie : investigations expérimentales

150

1 METROLOGIE DE LA SORPTION	152
1.1 MESURE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR	152

1.2 CONTROLE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ISOTHERMES DE SORPTION.....	156
2 ISOTHERMES DE SORPTION : INTERPRETATION	160
2.1 COMPORTEMENT CAPILLAIRE ET ADSORPTION.....	160
2.2 ADSORPTION PURE : L'INTERPRETATION BET ET LA SURFACE SPECIFIQUE.....	161
2.3 CONDENSATION CAPILLAIRE : L'INTERPRETATION BJH.....	164
3 EFFETS THERMIQUES, CHALEUR D'ADSORPTION, EFFETS OSMOTIQUES	168
3.1 L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	168
3.2 LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	168
3.3 L'INFLUENCE DES ESPECES DISSOUTES.....	168
ANNEXES ET EXERCICES	169
A.1 SECHAGE A L'ETUVE D'UN MATERIAU HYGROSCOPIQUE : ETUDE SIMPLIFIEE	169
A.2 CINETIQUE D'EQUILIBRAGE DANS UNE ENCEINTE A CONDITIONNEMENT OSMOTIQUE.....	171
A.3 POROMETRIE BJH.....	173
A.4 POROMETRIE MERCURE ET MODELE BJH.....	174
A.5 DETERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	177
RECAPITULATION BIBLIOGRAPHIQUE	181

La suite de l'ouvrage sera consacrée aux phénomènes de transfert. Le sommaire prévisionnel des chapitres suivants est donné ci-après. Une bonne partie est traitée dans un document provisoire :

Transferts en poreux II provisoire.pdf

téléchargeable sur <http://www.lthe.fr/LTHE/spip.php?article543>

Les références notées Chap. dans le texte de la présente première partie se rapportent à ce document.*

Sur les notions élémentaires relatives à la Théorie de la Percolation (futur chapitre 9) qui sont mentionnées à plusieurs reprises dans cette première partie, consulter l'annexe A.8 du chapitre 3.

SOMMAIRE PREVISIONNEL

DE LA DEUXIEME PARTIE

Chap. 5. Les lois du transport des fluides interstitiels

1 LA DIVERSITE DES PHENOMENES DE TRANSFERT ET DES APPROCHES

2 TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX, MACROSCOPISATION

3 FILTRATION DES LIQUIDES

3.1 LA LOI DE DARCY

3.2 FILTRATION DIPHASIQUE. PERMEABILITES RELATIVES.

4 TRANSPORT DANS LES GAZ

4.1 LES MECANISMES DE TRANSPORT DANS LES GAZ

4.2 FILTRATION DES GAZ. L'EFFET KLINKENBERG

4.3 DIFFUSION DE VAPEUR. LA LOI DE FICK. L'EFFET KNUDSEN.

5 TRANSPORT SIMULTANE DU LIQUIDE ET DE SA VAPEUR

6 DIFFUSION ET DISPERSION DES MATIERES DISSOUTES, COUPLAGES

6.1 DIFFUSION LIBRE ET DISPERSION EN PHASE LIQUIDE

6.2 LE COUPLAGE AVEC LE TRANSPORT D'HUMIDITE

6.3 LA DIFFUSION EMPECHEE : FILTRATION OSMOTIQUE

Chap. 6 Transport isotherme des fluides interstitiels. Équations constitutives et applications, mesure des coefficients de transport

1 LES EQUATIONS CONSTITUTIVES

1.1 LA CONSERVATION DE LA MASSE

1.2 ÉQUILIBRE LOCAL ET COUPLAGE DES MODES DE TRANSPORT

1.3 FILTRATION ISOTHERME D'UN LIQUIDE ET DIFFUSION DE LA VAPEUR DILUÉE
SOUS PRESSION GAZEUSE CONSTANTE

2 CONDITIONS AUX FRONTIERES ET AUX INTERFACES

3 MODELES ELEMENTAIRES DE LA PERMEABILITE

3.1 LE MODELE DE KOZENY KARMAN

3.2 LE MODELE DE MUALEM

3.3 IMBIBITION SPONTANEE

4 APPLICATIONS

4.1 IMBIBITION ET SECHAGE ISOTHERME EN MILIEU SEMI INFINI

4.2 LE SCHEMA GREEN & AMPT AVEC GRAVITE

4.3 LES PHASES DU SÉCHAGE QUASI ISOTHERME

4.4 LE SECHAGE SOUS VIDE

4.5 LA LIOPHILISATION

- 4.6 EQUATIONS CONSTITUTIVES LINEARISEES. APPLICATIONS
- 4.7 LE TRANSPORT D'HUMIDITE COUPLE AVEC LA
DIFFUSION-DISPERSION LIBRE DES MATIERES EN SOLUTION

5 MESURE DES COEFFICIENT DE TRANSPORT

- 5.1 PERMEAMETRE A L'EAU
- 5.2 LES PERMEAMETRES A GAZ
- 5.3 LES METHODES DE REGIME TRANSITOIRE

EXERCICES

Chap. 7 Transfert thermique couplé au transport d'un liquide volatil interstitiel

1 CONDUCTION EN MILIEU POREUX

2 L'ORIGINE FONDAMENTALE DU COUPLAGE

3 TRANSFERT DE CHALEUR COUPLE AVEC LA FILTRATION DE LA VAPEUR

4 TRANSFERT DE CHALEUR COUPLE AVEC LA DIFFUSION DE VAPEUR

5 CONDUCTIVITE APPARENTE ET CONDUCTIVITE « PURE »

Chap. 8 Les équations constitutives du transfert couplé de masse et de chaleur. Les conditions aux frontières

1 LES EQUATIONS CONSTITUTIVES DES PROCESSUS COUPLES

- 1.1 CONSERVATION DE LA MASSE FLUIDE ET DE LA CHALEUR
- 1.2 LES CAPACITES
- 1.3 LES EQUATIONS CONSTITUTIVES

2 LES CONDITIONS AUX FRONTIERES ET INTERFACES

ANNEXES

- A.1 LA MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE
- A.2 LE SECHAGE DES POREUX
 - A.2.1 *Le séchage symétrique*
 - A.2.2 *Le séchage asymétrique*
 - A.2.3 *Le séchage sous vapeur surchauffée*
- A.3 CALODUC
- A.4 LE GEL DES SOLS

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

NOMENCLATURE

Notation	Unité SI	Nom	Référence chap.§, [Equation]
A, B, C, \dots		Constantes indéfinies	
A	m^2	Aire d'une interface *	II.1.5.1
A	$\text{m}^{-1} (\text{m}^2/\text{m}^3)$	Surface spécifique d'un poreux *	IV.2.2.1
$A(d)$	$\text{m}^{-1} (\text{m}^2/\text{m}^3)$	Distribution de la surface spécifique *	IV.2.3.1, [4.9]
a	-	Activité chimique	II.A.5.4
c_v	$\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$, $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$	Chaleur spécifique à volume constant (molaire, massique)	II.A.2.4
c_p	$\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$, $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$	Chaleur spécifique à pression constante (molaire, massique)	II.A.2.4
d	m	Diamètre de pore	
e	m	Épaisseur du film adsorbé	IV.2.2.1, [4.5]
F	J	Énergie libre	II.A.2.3, [2A.6]
G	J	Enthalpie libre	II.A.2.3, [2A.7]
g	J mole^{-1} , J kg^{-1}	Enthalpie libre spécifique *	
g	m s^{-2}	accélération gravitaire *	
H	J	Enthalpie	II.A.2.3, [2A.5]
L_v	J kg^{-1}	Chaleur de vaporisation massique	II.A.3.2
L_π	J kg^{-1}	Chaleur d'adsorption à pression bidimensionnelle constante	II.1.5.7, [2.13]
L_{n_s}	J kg^{-1}	Chaleur d'adsorption isostère	II.1.5.7, [2.14]
L_{sl}	J kg^{-1}	Chaleur de fusion massique	II.3.1
M	kg mole^{-1}	Masse molaire	
N, N_i	mole	Nombre de moles	II.A.2.1, II.A.4.1
n	moles m^{-3}	Concentration molaire d'un gaz	II.A.1.1, II.A.1.2
n_s	moles m^{-2}	Concentration molaire surfacique d'une interface	II.1.5.1, [2.5]
P	Pa	Pression	II.A.1
P_c	Pa	Pression capillaire	I.2.3, [1.1]
P_{int}	Pa	Pression interne	II.A.1.2, [2A.3]
Q	J	Chaleur	II.A.2.2
R	$\text{J mole}^{-1} \text{K}^{-1}$	Constante des gaz parfaits	
R_c	m	Rayon de courbure	I.2.3, [1.1]
S	J K^{-1}	Entropie	II.A.2.2, [2A.4]
s	$\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$, $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$	Entropie spécifique (molaire, massique)	
T	K	Température Kelvin	

U	J	Energie interne	II.A.1.1 ; II.A.2.2 [2A.4] II.A.4.1, [2A.13]
u	J mole ⁻¹ , J kg ⁻¹	Energie interne spécifique (molaire, massique)	
V	m ³	Volume	
v	m ³ mole ⁻¹ , m ³ kg ⁻¹	Volume spécifique (molaire, massique)	
W	J	Travail	II.A.2.2
x, x_i	-	Fraction molaire	II.A.4.1
α	-	Angle de mouillage *	I.2.2 ; II.1.4
α	K ⁻¹	Coefficient de variation thermique *	IV.1.1.1
ε	-	Porosité	I.2.4.2
$\eta(d)$	-	Distribution porométrique cumulative	III.1.1.2
Φ	J kg ⁻¹	Potentiel thermodynamique	I.3.2 ; II.2.1.2, [2.16], [2.17]
φ	-	Taux de saturation de la vapeur	I.3.2, [1.4]
μ	J mole ⁻¹	Potentiel chimique *	II.A.4.1, [2A.13]
π	N m ⁻¹	Pression bidimensionnelle....	II.1.3.3, [2.3], II.1.5.6
θ	-	Fraction volumique liquide, saturation volumique	I.2.4.2
ρ	kg m ⁻³	Masse volumique, concentration massique	
σ	N m ⁻¹	Tension interfaciale (capillaire en part.)	I.2.3, [1.1] ; II.1.2 II.1.5.1
Ψ	Pa	Potentiel capillaire	I.2.3, [1.1]
Ψ_{ls}	Pa	Dépression cryogénique	II.3.1, [2.21]

Indices

a : air, ambiance c : capillaire g : gaz l : liquide lv : liquide-vapeur
 os : osmotique s : solide * (glace II.3) sl : solide-liquide
 sv : solide-vapeur v : vapeur * vs : vapeur saturante

** Les notations dont le nom est marqué * peuvent être employées avec des significations différentes. En général, il n'y a pas de risque de confusion.*

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

S'IL FAUT ABSOLUMENT DEFINIR LES POREUX

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DE L'HETEROGENE A L'HOMOGENE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

TOUT EST POREUX OU PRESQUE

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

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

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

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

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

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

DE QUOI PARLERONS NOUS ?

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DULLIEN, ouvrage cité.

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

1 L'ESPACE POREUX ET SA REPRESENTATION	21
1.1 COMPLEXITE DE L'ESPACE POREUX	21
1.2 LA DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE	22
1.3 LA « DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORES ». LE SCHEMA DES PORES CYLINDRIQUES ..	23
2 LA PRESSION CAPILLAIRE ET L'EQUILIBRE MECANIQUE INTERFACIAL. LOI DE LAPLACE.....	24
2.1 L'OCCUPATION DIPHASIQUE DE L'ESPACE POREUX	24
2.2 LA CAPILLARITE : MOUILLAGE ET TENSION INTERFACIALE	24
2.3 LA LOI DE LAPLACE. LA PRESSION CAPILLAIRE.....	25
2.4 LA SATURATION. LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES	27
2.4.1 <i>La capillarité à l'échelle de l'élément de volume représentatif (EVR)</i>	27
2.4.2 <i>La saturation volumique</i>	27
2.4.3 <i>Les caractéristiques capillaires</i>	28
2.5 LES FLUIDES ET LA COHESION DES MILIEUX GRANULAIRES	29
3 L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR : LA LOI DE KELVIN.....	31
3.1 LE COUPLE CAPILLAIRE LIQUIDE VOLATIL-GAZ INERTE.....	31
3.2 LA PRESSION PARTIELLE DE LA VAPEUR. LA LOI DE KELVIN	32
3.3 LES ISOTHERMES DE SORPTION. LE DOMAINE CAPILLAIRE ET CELUI DE L' ADSORPTION	34
3.4 VARIABLES D'ETAT ET VARIABLES « CONTINGENTES »	35

1 L'ESPACE POREUX ET SA REPRESENTATION

1.1 COMPLEXITE DE L'ESPACE POREUX

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

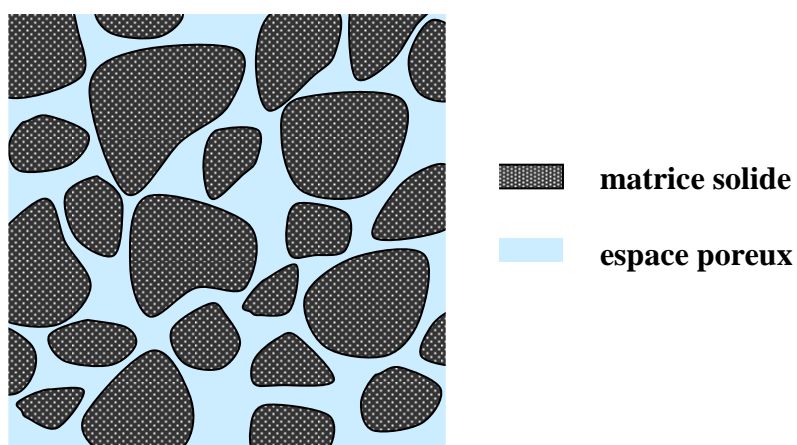


Fig. 1.1 Matrice solide et espace poreux

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

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

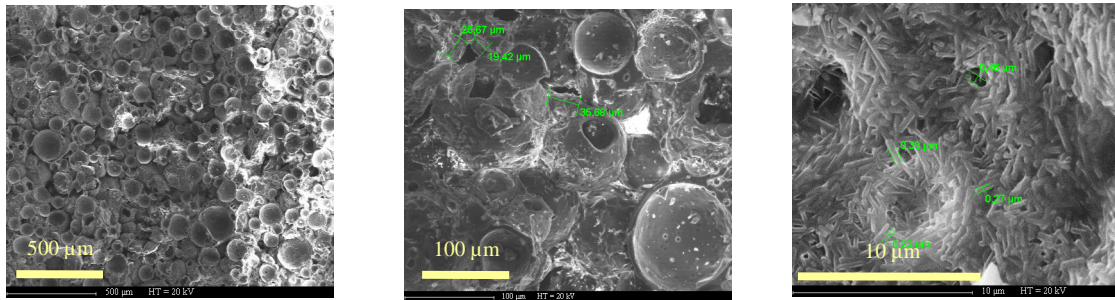


Fig. 1.2 Une brique spéciale observée à différents grossissements¹

1.2 LA DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE

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

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

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

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

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

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

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

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

la lourdeur de l'acquisition des données et du calcul de reconstitution. Et surtout, ces procédés trouvent leurs limites lorsque la morphologie est trop complexe et la distribution porométrique très étalée comme c'est le cas de nombreux matériaux.

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

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

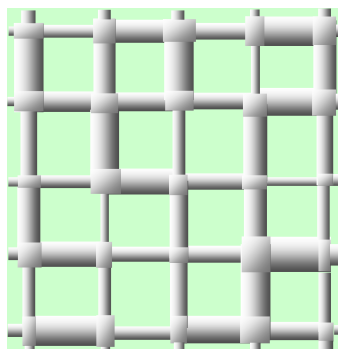


Fig. 1.3 Espace poreux représenté par un réseau bidimensionnel de pores cylindriques

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

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

2 LA PRESSION CAPILLAIRE ET L'EQUILIBRE MECANIQUE INTERFACIAL. LOI DE LAPLACE

2.1 L'OCCUPATION DIPHASIQUE DE L'ESPACE POREUX

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

2.2 LA CAPILLARITE : MOUILLAGE ET TENSION INTERFACIALE

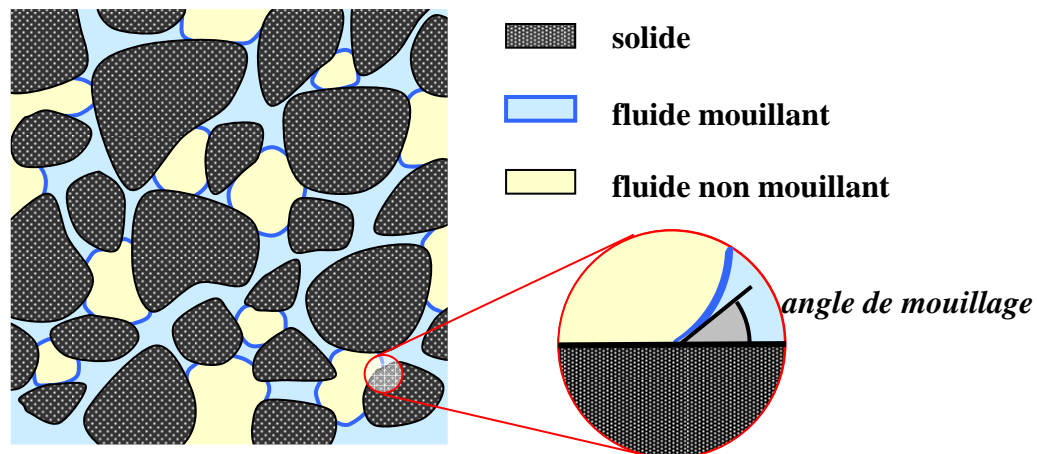


Fig. 1.4 Capillarité. Occupation diphasique de l'espace poreux

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

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

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

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

2.3 LA LOI DE LAPLACE. LA PRESSION CAPILLAIRE.

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

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

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

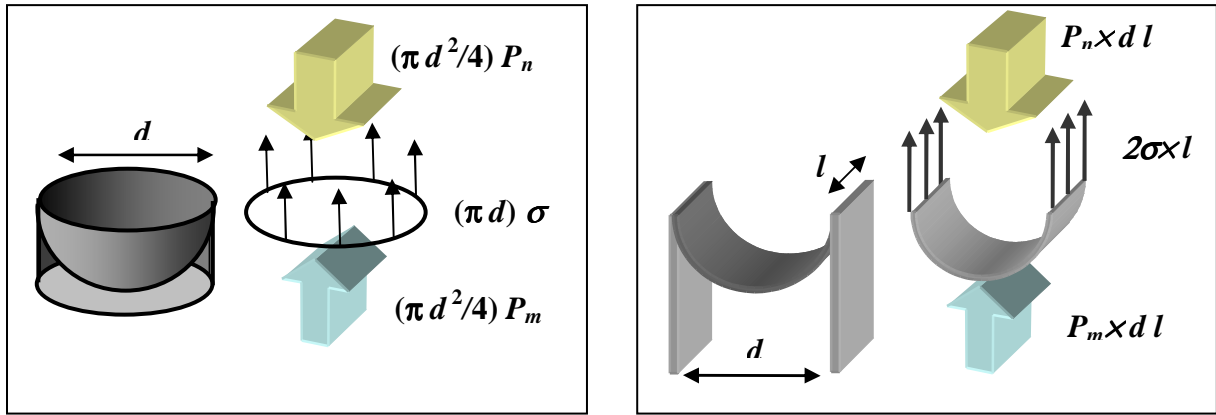


Figure 1.5 Interfaces capillaires (a) sphérique ($R_c = d/4$) (b) cylindrique ($R_c = d/2$). Loi de Laplace.

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

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

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

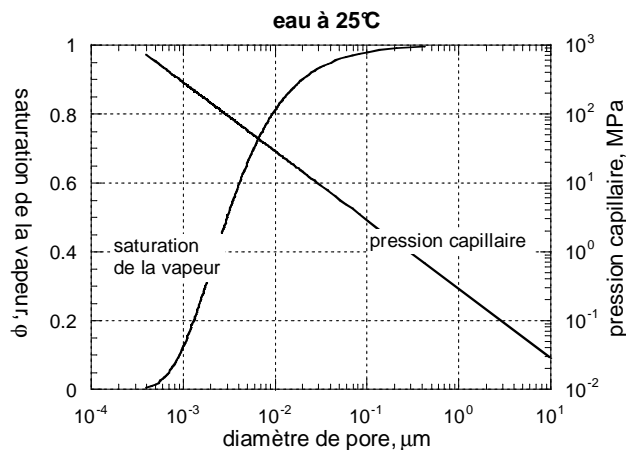


Figure 1.6. Effet de la courbure d'interface ($R_c = d/4$) sur la pression capillaire (Loi de Laplace) et sur le taux de saturation de la vapeur (Loi de Kelvin)

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

Dans la situation généralement admise par les physiciens des sols notamment, l'eau est en présence de l'air à la pression atmosphérique ambiante. La courbure d'interface a pour effet de porter le liquide contenu dans le milieu poreux à une pression inférieure à la pression gazeuse ambiante. Aux fortes courbures d'interface, c'est à dire lorsque le liquide est confiné dans des pores très fins, la loi de Laplace montre qu'il peut ainsi être porté dans un état de traction. Un tel état peut persister sans vaporisation du fait du confinement dans l'espace poreux (voir à ce sujet l'annexe Chap.2, § A 1. 3). On note sur la figure 1.6 que la mise en traction de l'eau capillaire en présence de l'atmosphère normale ($P_n = 0,1$ MPa) se produit dès que les interfaces sont confinées dans des régions de l'espace poreux de taille typique inférieure à $2 \mu\text{m}$ environ.

2.4 LA SATURATION. LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES

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

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

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

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

2.4.2 La saturation volumique

Le volume de chacun des deux fluides délimité à l'intérieur de l'EVR par cette interface est fonction du niveau de la pression capillaire. Quantitativement, cela se traduit, pour un poreux

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

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

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

2.4.3 Les caractéristiques capillaires

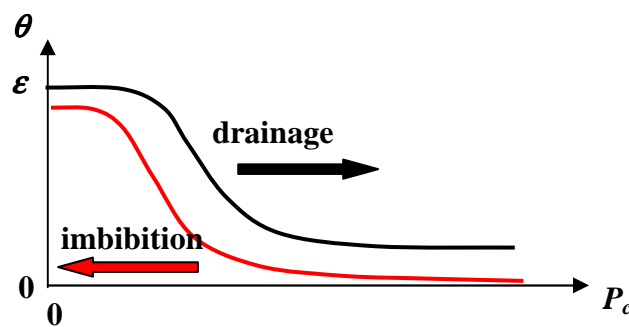


Figure 1.7 Caractéristiques capillaires

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

La relation entre la pression capillaire et la saturation pour un poreux donné n'est cependant pas univoque, comme l'indique la figure 1.7, car les contraintes géométriques imposées à l'interface capillaire ne donnent pas lieu à une solution unique. L'évolution de la saturation en fonction de la pression capillaire dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels le sens de

l'évolution de celle-ci, l'histoire antérieure de la saturation du poreux, la structure de l'espace poreux et les phénomènes de piégeage auxquels elle donne lieu, la nature compressible ou non, volatile ou non des fluides en présence. Ces phénomènes complexes sont appelés *hystérésis capillaire*. Le point représentatif de la relation entre θ et P_c décrit une trajectoire comprise entre deux limites, qui sont les courbes de *drainage* à partir de la saturation en fluide mouillant ($\theta = \varepsilon$) et d'*imbibition* à partir de l'état saturé en fluide non mouillant ($\theta = 0$). La largeur du domaine d'hystérésis dépend de la composition porométrique et de la structure de l'espace poreux.

2.5 LES FLUIDES ET LA COHESION DES MILIEUX GRANULAIRES

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

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

La cohésion est la capacité de supporter une contrainte tangentielle plus grande que celle qui est permise par le frottement intergranulaire en présence de la contrainte normale résultant des sollicitations extérieures. Dans les solides non granulaires, la cohésion provient des forces intermoléculaires, notamment les forces de Van der Waals, grâce auxquelles les molécules s'arrangent dans un réseau rigide, cristallin ou non, selon des critères d'énergie potentielle minimale. Dans les empilements granulaires, la cohésion n'apparaît qu'en présence d'un liquide interstitiel mouillant, remplissant partiellement l'espace poreux. Elle disparaît de nouveau lorsque le liquide sature totalement l'espace intergranulaire, ce qui montre que la cohésion est liée à la pression capillaire. Les forces capillaires entre grains jouent un rôle comparable à celui des forces intermoléculaires entre les molécules ou atomes d'un solide. La

¹ Ce paragraphe s'inspire des ouvrages suivants :

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

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

http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=v6cu558jebk218ltmefufmsi37&view_this_doc=tel-00008287&version=1

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

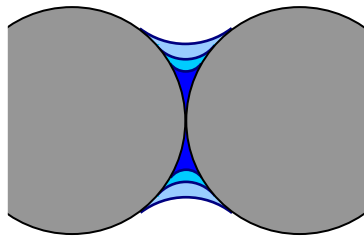


Fig. 1.8 (a) Ponts capillaires entre deux grains (b) Empilement rigidifié par les forces capillaires

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

Le schéma capillaire de la cohésion s'applique dans ses grandes lignes aux argiles, mais il faut tenir compte de la forme des particules d'argile, qui sont généralement des plaquettes, elles mêmes constituées de feuillets empilés. Ceci donne lieu à des arrangements granulaires assez différents de ceux qu'on obtient avec des particules grossièrement sphériques. Le principe de minimisation de l'énergie capillaire aboutit parfois dans certaines régions du massif à des empilements fortement anisotropes, où les plaquettes sont quasi parallèles. Dans les mélanges sablo-argileux, on peut observer en microscopie électronique ou synchrotron de véritables ponts argileux entre les grains de sable qui ont tout à fait l'aspect des ponts capillaires de la figure 1.8 (a), et les grains de sable sont enveloppés d'une couche argileuse qui fait penser aux films de mouillage.

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

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

3 L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR : LA LOI DE KELVIN

3.1 LE COUPLE CAPILLAIRE LIQUIDE VOLATIL-GAZ INERTE

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

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

En outre, le liquide sera supposé volatil et, pour l'instant, chimiquement pur, et par conséquent caractérisé du point de vue thermodynamique par une relation d'équilibre liant la *pression de vapeur saturante* à la température, $P_{vs}(T)$. Le cas d'un liquide composé de plusieurs constituants miscibles, certainement intéressant pour les chimistes, ne sera pas abordé dans cet ouvrage. Le cas où le liquide contient en solution un corps non volatil en

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

concentration appréciable fera l'objet du paragraphe 2 du chapitre 2. La phase gazeuse pourra être alternativement, et sans incidence sur la loi d'équilibre, constituée exclusivement de la vapeur du liquide, ou du mélange de la vapeur et d'un gaz inerte, non condensable et (quasi) insoluble dans le liquide.

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

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

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

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

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

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

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

$$\Phi_l = \frac{P_l - P_{0l}}{\rho_l}$$

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

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

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

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

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

La figure 1.6 illustre la réduction de la pression de vapeur associée à la pression capillaire pour la vapeur d'eau à la température ambiante de 25°C. Le *taux de saturation de la vapeur* φ s'appelle dans ce cas *humidité relative*. On note qu'un abaissement significatif de la pression de vapeur d'eau apparaît lorsque le liquide est confiné dans des pores de taille inférieure à 0,1 μm . Cet ordre de grandeur, cité ici pour l'eau dans les conditions standard vaut aussi pour la plupart des fluides volatils. Cet effet pourra être négligé dans le cas des matériaux de porométrie grossière, où l'on pourra admettre que la vapeur est saturante tant que la quasi totalité du liquide n'a pas été éliminée. Au contraire, dans les matériaux comportant une part appréciable de mésopores et micropores, les argiles et les matériaux

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

cimentaires hydratés par exemple, l'effet est loin d'être négligeable. Cette seconde catégorie est celle des matériaux *hygroscopiques*.

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

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

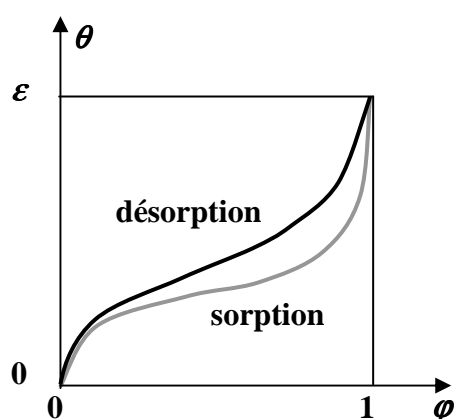


Fig. 1.9 Isothermes de sorption

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

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

Il convient donc de distinguer dans les caractéristiques capillaires comme dans les isothermes de sorption, le domaine du *comportement capillaire* et celui de l'*adsorption* de surface ou microporeuse, avec entre eux une région de transition. Il est important de souligner que la différence entre ces deux comportements est de nature essentiellement thermodynamique. Nous y reviendrons en détail au chapitre 2 (§ 1). La transition est donc à situer sur l'échelle

des pressions capillaires ou celle des taux de saturation de la vapeur, et non sur l'échelle de la saturation en phase condensée. A la transition, un matériau à porométrie grossière ne contiendra qu'une quantité négligeable de liquide, tandis qu'un poreux finement divisé aura une saturation appréciable, occupant les micropores et la surface de l'espace poreux.

3.4 VARIABLES D'ETAT ET VARIABLES « CONTINGENTES »

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

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

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

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

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

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

1	INTERFACES, ADSORPTION	39
1.1	FILMS INTERFACIAUX	39
1.2	L'INTERFACE CAPILLAIRE	39
1.3	FILMS DE MOUILLAGE ET ADSORPTION	41
1.3.1	<i>L'isotherme d'adsorption BET</i>	41
1.3.2	<i>Le film adsorbé de Lifshitz</i>	43
1.3.3	<i>La tension interfaciale et la pression bidimensionnelle</i>	44
1.4	INTERSECTION DES INTERFACES, ANGLE DE MOUILLAGE.....	44
1.5	THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ET DE L'ADSORPTION	45
1.5.1	<i>Les films interfaciaux sont-ils des phases ?</i>	45
1.5.2	<i>Energie interne, relation de Gibbs-Duhem et enthalpie libre pour une phase superficielle</i>	47
1.5.3	<i>L'équilibre vapeur-liquide capillaire en poreux : précisions sur la loi de Kelvin</i>	48
1.5.4	<i>L'enthalpie libre capillaire</i>	50
1.5.5	<i>L'équilibre vapeur-film adsorbé pour un corps pur</i>	51
1.5.6	<i>La pression bidimensionnelle du film adsorbé</i>	52
1.5.7	<i>Chaleur d'adsorption. La relation de Clapeyron généralisée aux films adsorbés</i>	53
2	LES SOLUTIONS EN POREUX : POTENTIEL CAPILLAIRE ET POTENTIEL OSMOTIQUE	55
2.1	L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS.....	55
2.1.1	<i>L'effet des matières dissoutes sur la tension capillaire</i>	55
2.1.2	<i>Extension de la loi de Kelvin</i>	55
2.2	LES BARRIERES OSMOTIQUES	56
3	LE GEL DU LIQUIDE INTERSTITIEL	57
3.1	L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE	57
3.2	LE PROCESSUS DE GEL. THERMOPOROMETRIE	59
	Apparition et progression de la glace	60
	Nucléation	61
	Thermoporométrie	61
	Effets mécaniques du gel	61
ANNEXE.	REPERES DE THERMODYNAMIQUE	62
A.1	LA PRESSION DANS LES FLUIDES.....	62
A.1.1	<i>Forces intermoléculaires</i>	62
A.1.2	<i>La pression dans les gaz parfaits, dans les gaz réels, dans les liquides</i>	64
	Bilan de quantité de mouvement.....	65
	Pression, énergie cinétique moléculaire et température	65
	Pression et énergie d'interaction	66

A.1.3 <i>Le liquide sous traction et la nucléation</i>	66
Nucléation contrôlée par le volume	66
Nucléation en poreux contrôlée par la pression	67
A.2 LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE, LES FONCTIONS D'ETAT	68
A.2.1 <i>Systèmes fermés</i>	68
A.2.2 <i>Energie interne, entropie</i>	68
A.2.3 <i>Autres fonctions thermodynamiques</i>	70
A.2.4 <i>Les relations de Maxwell. La relation de Mayer</i>	70
A.3 EQUILIBRE DIPHASIQUE D'UN CORPS PUR	72
A.3.1 <i>L'égalité des enthalpies libres spécifiques</i>	72
A.3.2 <i>La chaleur de changement de phase. Relation de Clapeyron</i>	72
A.4 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES.....	73
A.4.1 <i>Les potentiels chimiques</i>	73
A.4.2 <i>L'enthalpie libre et ses applications</i>	74
A.5 L'EXPRESSION DES FONCTIONS D'ETAT	75
A.5.1 <i>Phases incompressibles</i>	75
A.5.2 <i>Les gaz parfaits chimiquement purs</i>	76
A.5.3 <i>Les mélanges de gaz parfaits</i>	77
A.5.4 <i>Solutions idéales et non idéales</i>	78

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

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

Nous abordons ici en premier lieu les fluides condensés en films adsorbés sur les parois solides de l'espace poreux. Cette seconde forme de la phase condensée mouillante coexiste toujours avec le liquide capillaire. Quantitativement, elle constitue une part d'importance très variable de la saturation volumique θ . Le film adsorbé est, comme la vapeur contenue dans la phase gazeuse, en équilibre thermodynamique avec la phase capillaire. Cela se traduit par l'égalité des potentiels chimiques respectifs du fluide dans chacune des trois phases. Dans le contexte des transferts sous l'effet de gradients des variables d'état, on admet généralement que le film adsorbé reste localement en équilibre avec les deux autres phases, mais ne contribue pas au transport. C'est pourquoi, dans la formulation des lois du transport qui feront l'objet du chapitre 4, son existence peut être ignorée. Son rôle se limite à une contribution à la saturation volumique qu'il apporte aussi bien dans les conditions de l'équilibre que dans le cadre des transferts. Il n'est donc pas nécessaire de séparer dans la saturation volumique les contributions du liquide capillaire et de la phase adsorbée.

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

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

1 INTERFACES, ADSORPTION

1.1 FILMS INTERFACIAUX

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

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

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

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

1.2 L'INTERFACE CAPILLAIRE

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

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

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

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

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

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

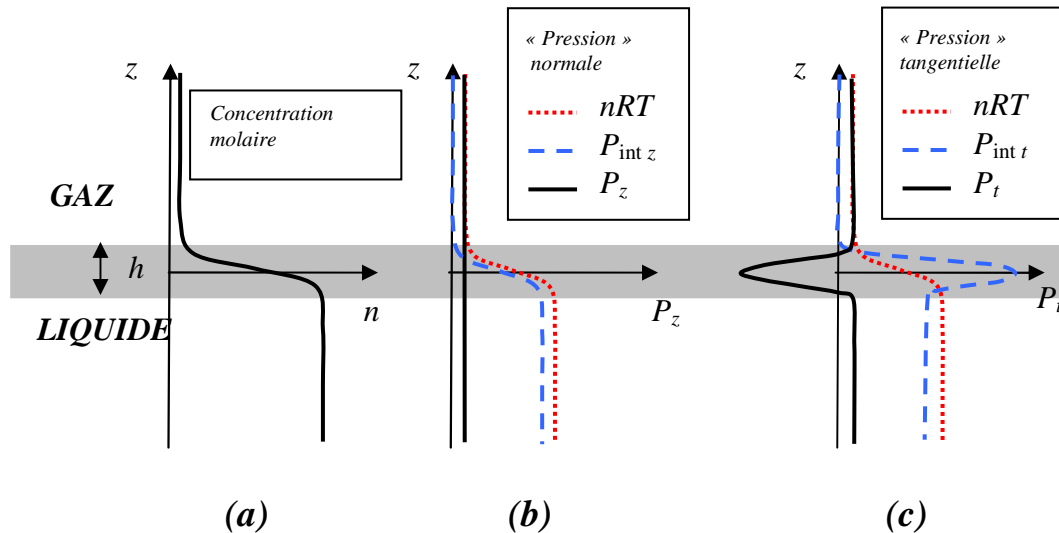


Fig. 2.1 Variation de la concentration moléculaire et des composantes de la pression dans la couche de transition interfaciale

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

¹ Analyse due à Bakker (1911) selon Maugis.

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

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

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

1.3 FILMS DE MOUILLAGE ET ADSORPTION

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

1.3.1 L'isotherme d'adsorption BET

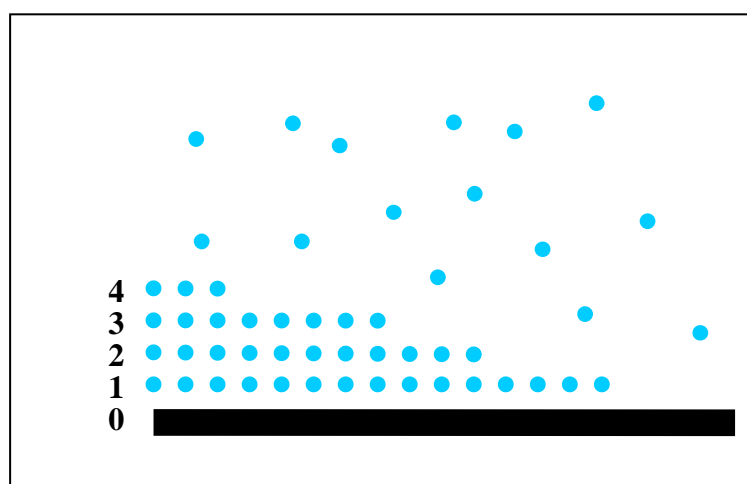


Fig. 2.2 Schéma BET de l'adsorption

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où θ_m et n_{sm} sont respectivement la teneur volumique en adsorbat condensé et la concentration moléculaire surfacique nécessaires pour couvrir toute la surface adsorbante d'une couche de molécules. La constante C est liée aux énergies de liaison :

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

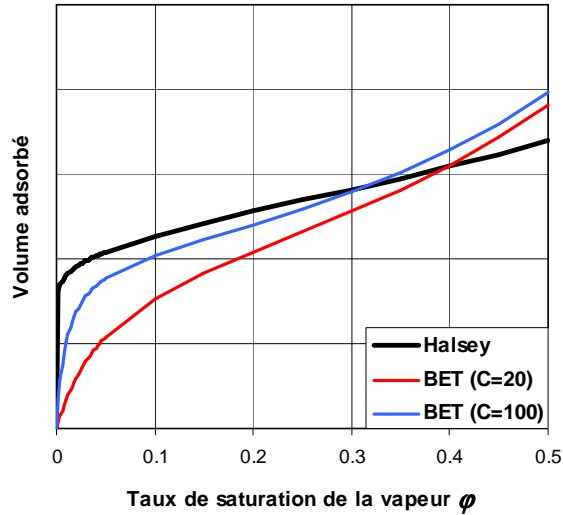


Fig. 2.3 L'allure des isothermes d'adsorption BET et Halsey (Lifshitz)

1.3.2 Le film adsorbé de Lifshitz

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

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

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

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

1.3.3 La tension interfaciale et la pression bidimensionnelle

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

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

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

1.4 INTERSECTION DES INTERFACES, ANGLE DE MOUILLAGE

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

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

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

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

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

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

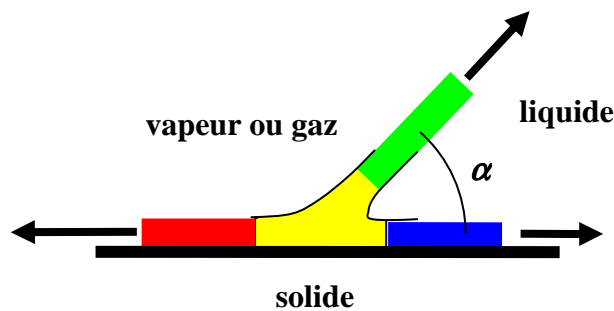


Fig. 2.4 L'angle de mouillage

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

1.5 THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ET DE L'ADSORPTION

1.5.1 Les films interfaciaux sont-ils des phases ?

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

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

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

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

à la notion de volume. En conséquence, la notion de **concentration molaire surfacique** n_s (moles/m²) se substitue, comme on l'a déjà vu (§ 1.3.2), à la concentration volumique n (moles/m³) :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le premier terme donne la relation :

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

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

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

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

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

Le second membre est également nul :

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

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

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

1.5.4 L'enthalpie libre capillaire

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$dG = VdP_v - SdT$$

rappel [2A.7]

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

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

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

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

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

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

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

1.5.6 La pression bidimensionnelle du film adsorbé

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\pi = n_s RT$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

³ Ouvrage cité, Chap. 3, V et VI.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 LES SOLUTIONS EN POREUX : POTENTIEL CAPILLAIRE ET POTENTIEL OSMOTIQUE

2.1 L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

2.1.1 L'effet des matières dissoutes sur la tension capillaire

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

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

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

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

2.1.2 Extension de la loi de Kelvin

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

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

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

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

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

où ρ_l est la masse volumique du solvant pur.

Le potentiel osmotique massique est :

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2 LES BARRIERES OSMOTIQUES

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

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

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

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

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

3 LE GEL DU LIQUIDE INTERSTITIEL

3.1 L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE

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

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

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

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

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

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

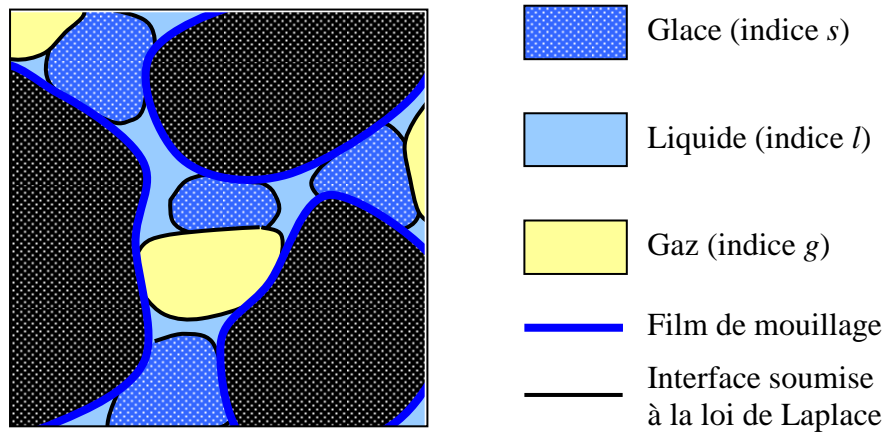


Fig. 2.5 Gel du liquide interstitiel

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

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

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

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

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

$$P_s = P_g$$

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

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

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

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

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

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

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

3.2 LE PROCESSUS DE GEL. THERMOPOROMETRIE

La relation [2.22] a de multiples conséquences.

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

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

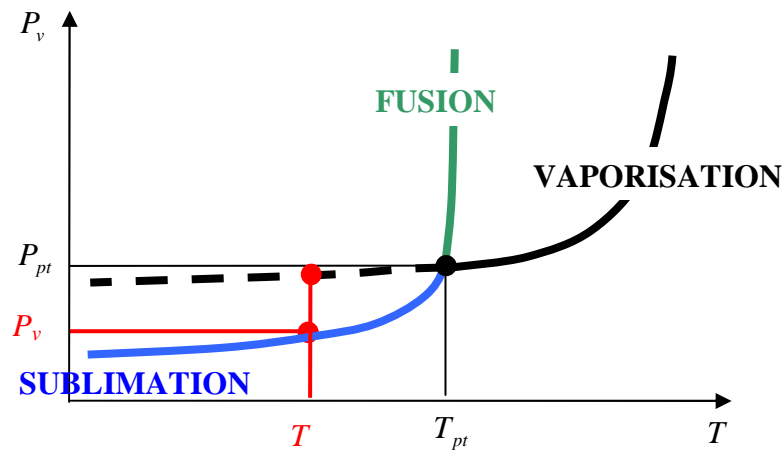


Fig. 2.6 Diagramme de phase d'un corps pur à l'état libre

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

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

Apparition et progression de la glace

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

¹ On reviendra dans la seconde partie du manuel (prévision Chap. 8, § A.4) sur les importantes conséquences de ce phénomène sur la propagation du gel dans un massif poreux à partir d'une frontière refroidie au dessous du point triple et les migrations de liquide dont il s'accompagne. La dépression de la phase liquide a pour effet d'attirer le liquide des parties non gelées vers les parties gelées et de saturer celles-ci.

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

Nucléation

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

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

Thermoporométrie

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

Effets mécaniques du gel

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

ANNEXE. REPERES DE THERMODYNAMIQUE

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

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

A.1 LA PRESSION DANS LES FLUIDES

A.1.1 Forces intermoléculaires

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

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

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

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

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

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

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

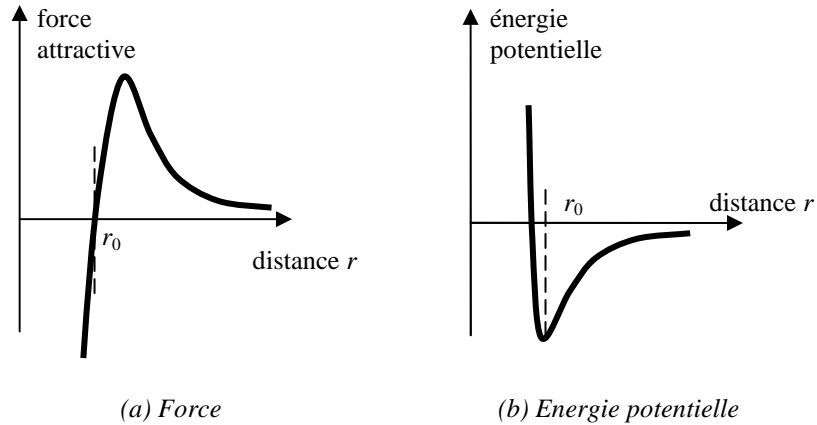


Fig. 2A.1 Force d'interaction intermoléculaire et énergie potentielle

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

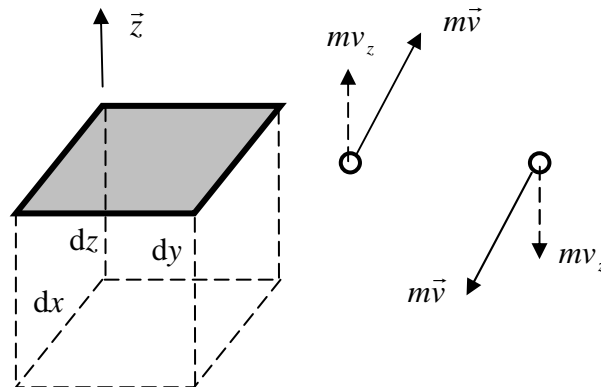


Fig. 2A.2 Flux de quantité de mouvement à travers une facette $dx dy$

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

Bilan de quantité de mouvement

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

Pression, énergie cinétique moléculaire et température

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

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

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

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

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

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

Pression et énergie d'interaction

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

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

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

A.1.3 Le liquide sous traction et la nucléation

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

Nucléation contrôlée par le volume

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

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

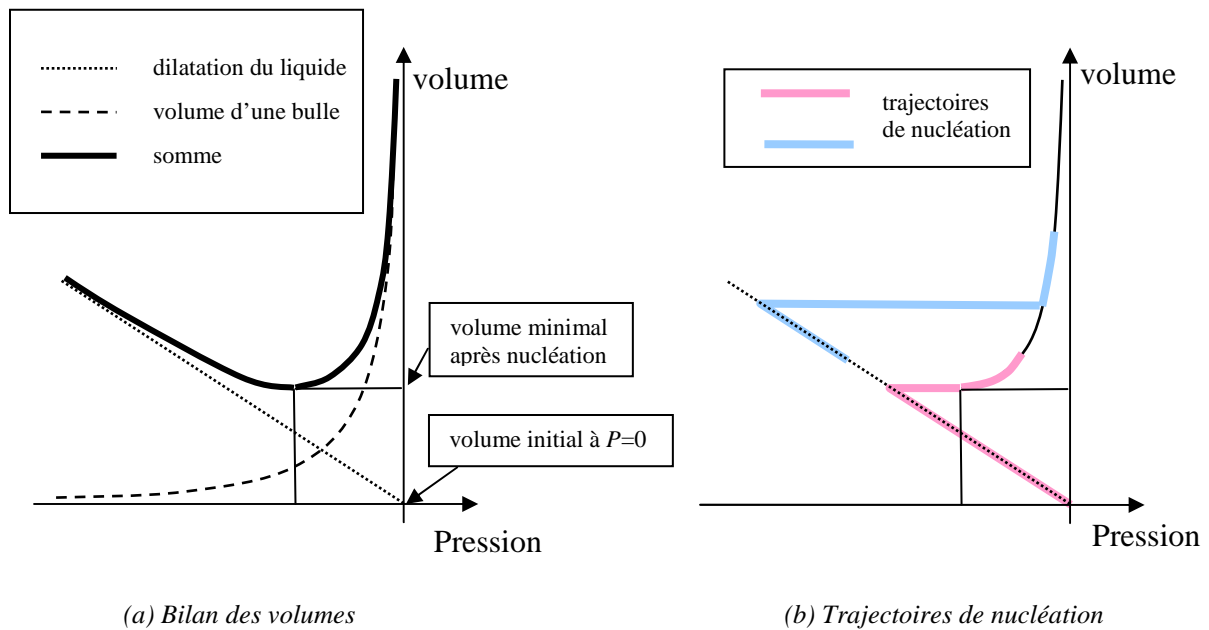


Fig. 2A.3 Mise en traction et nucléation dans un liquide à volume contrôlé

Nucléation en poreux contrôlée par la pression

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

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

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

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

A.2.1 Systèmes fermés

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

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

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

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

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

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

A.2.2 Energie interne, entropie

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

$$dW = -PdV$$

expression qui découle simplement de la notion mécanique de pression. En se référant aux deux composantes de la pression indiquées au § A.1.2 (relation [2A.3]), on voit que le travail échangé provient en général à la fois de l'énergie cinétique d'agitation moléculaire et de

l'énergie potentielle d'interaction. L'échange de travail associe la variable *intensive* P à la variable *extensive*¹ V .

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

$$dQ = TdS$$

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

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

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

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

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

A.2.3 Autres fonctions thermodynamiques

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

L'*enthalpie* :

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

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

L'*énergie libre* de Helmholtz :

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

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

L'*enthalpie libre* de Gibbs :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.3 EQUILIBRE DIPHASIQUE D'UN CORPS PUR

A.3.1 L'égalité des enthalpies libres spécifiques

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

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

Lors du changement de phase, x varie sous P et T constants. La différentielle [2A.7] :

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

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

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

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

$$\begin{aligned} dg_1 &= v_1 dP_{\text{eq}} - s_1 dT & dg_2 &= v_2 dP_{\text{eq}} - s_2 dT \\ v_1 dP_{\text{eq}} - s_1 dT &= v_2 dP_{\text{eq}} - s_2 dT & \frac{dP_{\text{eq}}}{dT} &= \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.4 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES

A.4.1 Les potentiels chimiques

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

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

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

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

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

$$N = \sum_i N_i$$

et c variables intensives x_i liées par une relation :

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

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

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

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

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

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

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

A.4.2 L'enthalpie libre et ses applications

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

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

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

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

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

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

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

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

A.5 L'EXPRESSION DES FONCTIONS D'ETAT

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

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

A.5.1 Phases incompressibles

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

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

On accède aussi à l'entropie molaire s :

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

puis à l'enthalpie libre molaire g :

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

le volume molaire v étant constant.

A.5.2 Les gaz parfaits chimiquement purs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.5.3 Les mélanges de gaz parfaits

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A.5.4 Solutions idéales et non idéales

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Chap. 3 Comportement capillaire et porométrie : investigations expérimentales

1 LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES	82
1.1 CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES ET MORPHOLOGIE DE L'ESPACE POREUX	82
1.1.1 Variété des modes d'occupation diphasique de l'espace poreux.....	82
1.1.2 Distribution porométrique, connexion, réseaux de pores.....	83
1.1.3 Porométrie et granulométrie	85
Détermination expérimentale de la granulométrie	85
Texture et structure	86
Granulométrie et caractéristiques capillaires	87
1.1.4 L'élément de volume représentatif (EVR) structurel	87
1.1.5 Structuration, échelles d'observation, moyens d'investigation	89
1.2 DEPLACEMENTS DE LIQUIDES IMMISCIBLES	90
1.2.1 Caractéristique capillaire de référence	90
1.2.2 Les phases du processus	91
Déplacement superficiel.....	92
Le seuil de percolation	92
Piégeage	93
1.2.3 Commentaires.....	94
Remplissage différé irréversible, effet « bouteille d'encre »	94
Effets de taille	94
Du schéma théorique à la réalité	96
1.3 LE COUPLE LIQUIDE-GAZ.....	96
1.4 LA FORME VAN GENUCHTEN	97
1.5 ORDRES DE GRANDEUR.....	98
1.6 LE CAS DES MATERIAUX DEFORMABLES	99
2 METROLOGIE DE LA CAPILLARITE	100
2.1 MESURE DE LA PRESSION CAPILLAIRE. TENSIOMETRE.....	100
Rôle de la cellule poreuse	100
Mesure des pressions	101
Cavitation du liquide mouillant.....	101
Temps de réponse	102
2.2 MESURE DE LA SATURATION.....	102
2.2.1 Saturation et grandeurs connexes.....	102
2.2.2 La pycnométrie	104
2.2.3 Gravimétrie et volumétrie.....	105
Gravimétrie et protocole expérimental.....	105
2.2.4 Gammadensimétrie	106
2.2.5 Humidimétrie neutronique	107
2.2.6 Autres procédés	107
Conductivité électrique et constante diélectrique des poreux	107
Le capteur Boyoucos.....	108
La réflectométrie temporelle (Time domain reflectometry, TDR).....	109
La résonance magnétique nucléaire	109

2.3 CHOIX ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	110
2.3.1 Choix de la taille d'échantillon.....	110
Taille d'échantillon, taille de l'EVR, hétérogénéité, effets de bord	110
L'effet gravitaire	111
La durée de mise en équilibre	111
Echantillons prélevés et échantillons reconstitués	112
2.3.2 La saturation d'un échantillon	112
2.3.3 Les procédés de séchage.....	113
Séchage à l'étuve	113
Séchage sous vide partiel	115
Cryoséchage ou lyophilisation	116
3. DETERMINATION EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DES	
CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES.....	117
3.1 DRAINAGE ET IMBIBITION A L' AIR LIBRE	117
3.1.1 Dispositif expérimental et protocole.....	117
3.1.2 Les effets hydrostatiques.....	118
3.1.3 La saturation résiduelle au drainage.....	119
3.1.4 Les effets de la compressibilité de l'air	119
3.2 LA PLAQUE DE PRESSION (DE RICHARDS).....	120
3.3 LA POROMETRIE AU MERCURE	122
3.3.1 Principe et mise en oeuvre.....	122
3.3.2 Eléments d'interprétation	124
Phase de pénétration superficielle.....	125
Fin d'injection.....	125
L'extraction du mercure.....	126
3.4 IMAGERIE DE L'ESPACE POREUX ET DES FLUIDES INTERSTITIELS.....	127
3.4.1 Microscopie optique sur lame mince	127
3.4.2 Tomodensimétrie aux rayons X bidimensionnelle.....	128
3.4.3 Tomographie aux rayons X tridimensionnelle	128
ANNEXES ET EXERCICES	129
A.1 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE ET HYDROSTATIQUE.....	129
A.2 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE D'UN MATERIAU A POROMETRIE GROSSIERE.....	130
A.3 EGOUTTAGE ET CENTRIFUGATION.....	132
A.4 DISTIBUTIONS POROMETRIQUES ET EQUILIBRE HYDROSTATIQUE SUR SITE	136
A.5 BARRIERE CAPILLAIRE	139
A.6 LE DEVENIR DE L' AIR OCCLUS DURANT L'IMBIBITION.....	140
A.7 LA NUCLEATION AU DRAINAGE.....	144
A.8 NOTIONS ELEMENTAIRES DE LA THEORIE DE LA PERCOLATION	146
A.8.1 Occupation aléatoire des réseaux de percolation	147
A.8.2 Seuil de percolation, amas infini.....	147
A.8.3 Invasion des réseaux de taille finie	149

1 LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES

1.1 CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES ET MORPHOLOGIE DE L'ESPACE POREUX

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

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

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

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

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

Le problème des caractéristiques capillaires, qui apparaît ainsi d'une grande complexité, sera abordé par étapes. Le cas le plus simple est celui où sont en présence dans l'espace poreux

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

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

1.1.2 Distribution porométrique, connexion, réseaux de pores

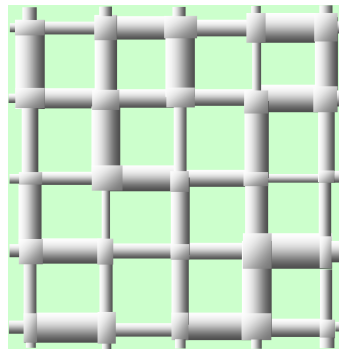
Comme nous l'avons déjà indiqué (chap. 1, § 1.3), on ne peut espérer parvenir à des résultats de portée générale en matière de prévision des caractéristiques capillaires et de représentation de l'hystérésis qu'au prix d'une grande simplification de la morphologie de l'espace poreux. On a recours le plus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

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

² Pour décrire certains matériaux poreux, dont la porosité a été engendrée par un processus de fracturation, il peut être préférable de considérer des pores en forme de fentes dont la section rectangulaire a une largeur d (ouverture de la fracture) très petite par rapport à sa longueur. La distribution porométrique se fait sur l'échelle

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

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



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

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

des ouvertures. Dans l'application de la loi de Laplace [3.1], le facteur 4 est remplacé par le facteur 2, l'interface étant cylindrique et non sphérique (Chap.1, § 2.3).

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

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

1.1.3 Porométrie et granulométrie

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

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

Détermination expérimentale de la granulométrie

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

Pour les particules de taille inférieure, on procède par décantation. Les particules sont dispersées en suspension dans de l'eau. La vitesse de chute d'une particule de masse volumique donnée et supposée sphérique est proportionnelle au carré de son diamètre. La

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

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

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

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

Texture et structure

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

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

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

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

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

Granulométrie et caractéristiques capillaires

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

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

1.1.4 L'élément de volume représentatif (EVR) structurel

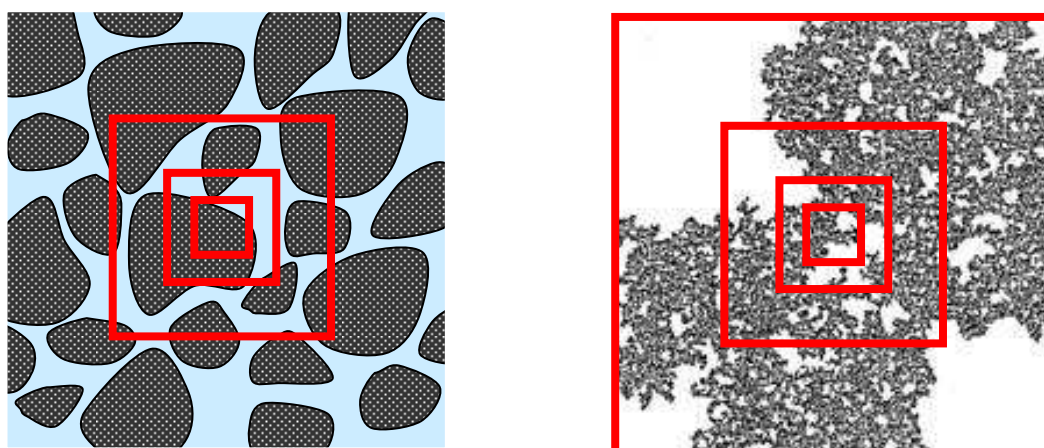


Fig.3.1 (a) Espace poreux et volumes d'épreuve

(b) Domaine fractal

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

celle qui autorise une reproductibilité donnée des grandeurs quantifiables lorsqu'on déplace le volume d'épreuve dans le milieu. Naturellement, la reproductibilité absolue n'est jamais atteinte, et la taille de l'EVR dépend de la tolérance admise pour l'estimation des propriétés.

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

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

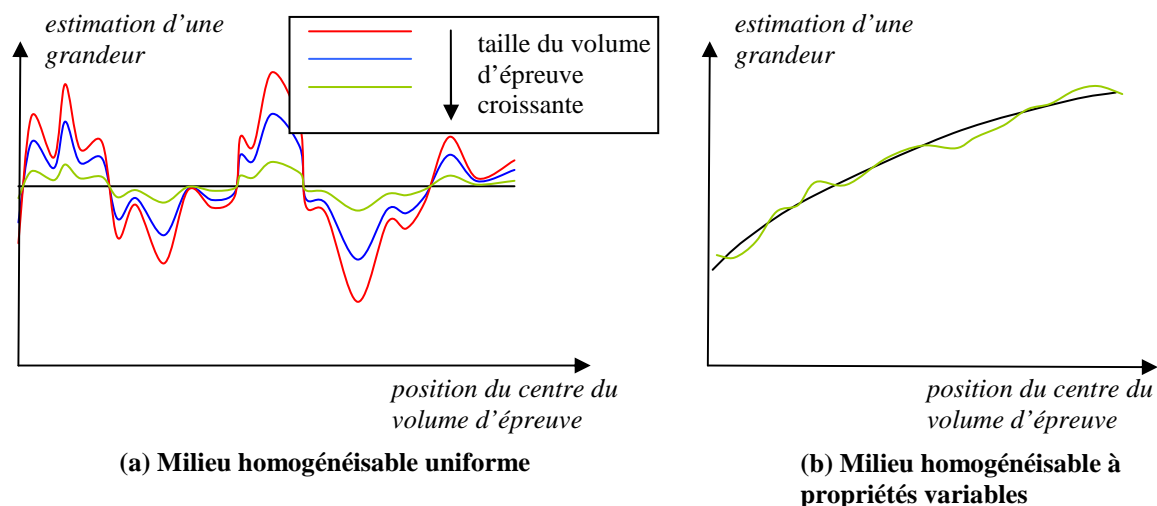


Fig. 3.2 Fluctuations d'une estimation

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

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

poreux lui-même. En particulier, des situations ou des processus non homogénéisables peuvent se produire dans un espace poreux homogénéisable. De telles situations se produisent notamment lors des déplacements immiscibles quasi statiques au voisinage des seuils de percolation, comme on le verra ci-après.

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

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

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

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

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

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

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

obtenus sur différents échantillons à une échelle donnée est partie intégrante d'une juste caractérisation.

La porométrie au mercure ne nous apprend rien ne revanche sur l'arrangement des agrégats entre eux ni sur les lacunes qui les séparent dans le sol en place ou dans un monolithe d'une vingtaine de centimètres de diamètre. Il faudra faire appel à une technique comme la tomographie aux rayons X pour décrire la distribution spatiale de la densité du sol et sa structuration à cette échelle. La résolution de ce nouvel outil est évidemment moins grande que la porométrie au mercure. On voit ainsi que la description des structures naturelles nécessite la prise en compte des diverses échelles et l'utilisation de différents outils complémentaires.

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

1.2 DEPLACEMENTS DE LIQUIDES IMMISCIBLES

1.2.1 Caractéristique capillaire de référence

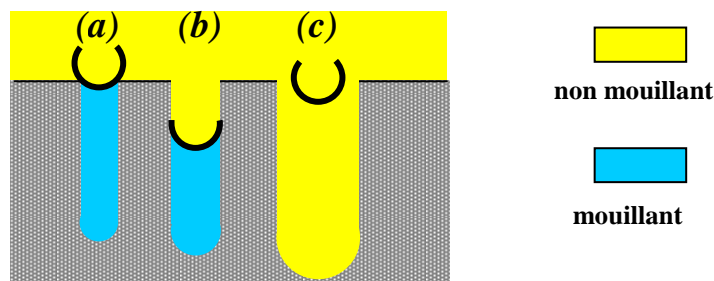


Fig. 3.3 Courbure interfaciale et remplissage des pores (cas du mouillage parfait)

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

caractéristique capillaire de référence qui découle de cette règle s'exprime de la façon suivante :

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

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

1.2.2 Les phases du processus

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

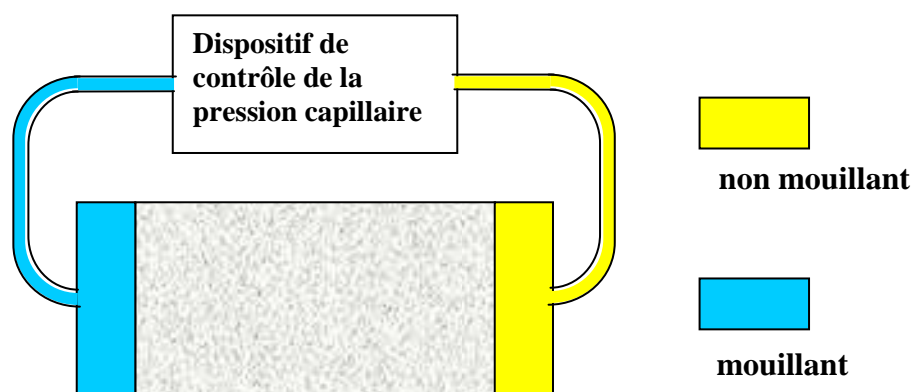


Fig. 3.4 Un dispositif expérimental de détermination des caractéristiques capillaires

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

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

Déplacement superficiel

Aux premiers stades du processus, une petite partie de la distribution porométrique est potentiellement accessible au liquide mouillant. Ce faible volume poreux est distribué aléatoirement dans le volume de l'échantillon. Les pores *envahissables* sont à ce stade isolés ou forment des *amas* de faible extension spatiale en moyenne et isolés les uns des autres (voir § A.8). La pénétration du liquide mouillant n'est effective que pour ceux de ces amas qui communiquent avec la face exposée au liquide mouillant (à gauche sur la figure 3.4). Le début de l'imbibition est donc un phénomène *superficiel* affectant une épaisseur limitée au voisinage de la surface d'injection, de l'ordre de la taille des amas (voir § A.8.3). La saturation apparente θ indiquée par le volume de fluide injecté (Fig.3.5, trajectoires bleue et verte), n'est pas représentative d'un état homogène de saturation de l'échantillon. C'est pourquoi on obtient des trajectoires différentes selon la longueur de l'échantillon, sur lesquelles l'imbibition superficielle est d'autant moins visible que l'échantillon est plus long.

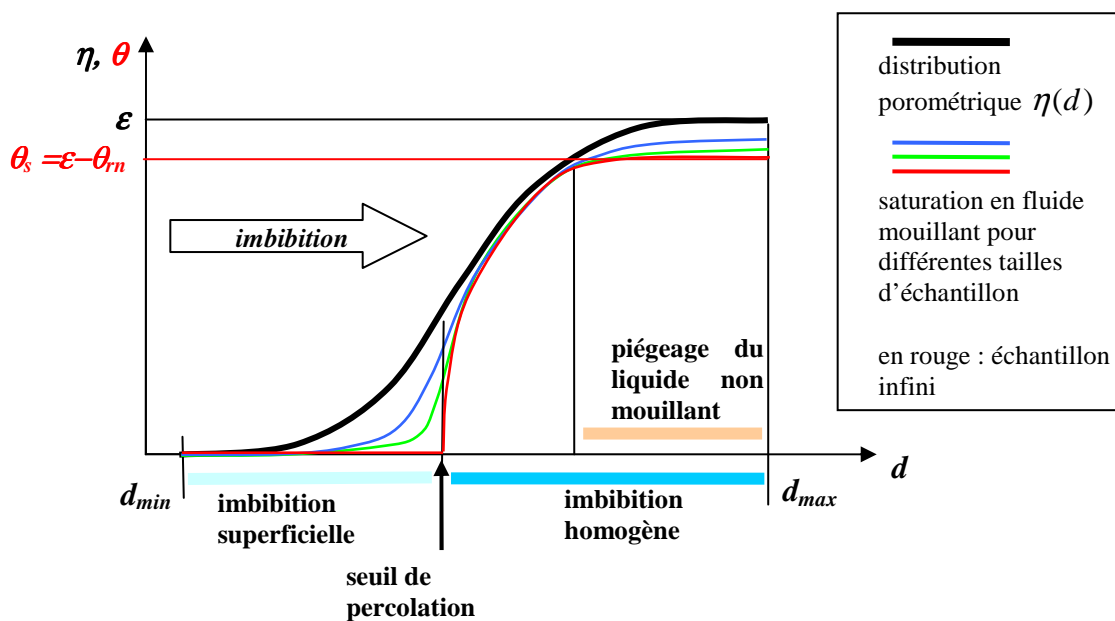


Fig. 3.5 Les phases de l'imbibition primaire

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

Le seuil de percolation

Arrive un stade appelé *seuil de percolation* où apparaît un amas de pores envahissables (et effectivement envahis) d'extension infinie, l'*amas infini* en Théorie de la percolation (voir § A.8.2). La figure 3.1-b aide à imaginer la structure de cet amas. Dans les lacunes du

domaine envahi se trouvent des amas de tailles diverses potentiellement envahissables mais non connectés. A partir de ce stade, l'imbibition effective devient rapidement un phénomène homogène qui, se propageant à partir de l'amas infini, affecte uniformément tout le volume de l'échantillon. Le stade de la percolation peut aussi être appelé *percée*, c'est à dire arrivée du fluide mouillant à la face de sortie de l'échantillon (à droite sur la figure 3.4)¹. A mesure que la pression capillaire diminue, l'amas infini agglomère une part de plus en plus grande du volume envahissable au détriment des amas isolés dont l'extension diminue et qui sont bientôt quasiment éliminés (voir § A.8.2). A partir de ce moment, la saturation en fluide mouillant tend à se confondre pratiquement avec la distribution porométrique² (Fig. 3.5).

Piégeage

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

¹ En imbibition quasi statique, la percée ne se manifeste pas par la sortie de liquide mouillant dans le réservoir aval (Fig. 3.4). En effet, tant que la pression capillaire est positive, les interfaces restent en suspens à l'extrémité des pores située sur la face de sortie. Il en est de même au drainage. Le terme de « percée » est plus approprié pour désigner l'apparition effective à l'aval de l'échantillon d'un débit du liquide injecté à la face amont. Ce type de percée s'observe au cours des expériences de déplacement à *débit contrôlé*, pratiquées au laboratoire par les pétroliers. Ces expériences qui ne sont pas quasi-statiques mettent en jeu des gradients de pression capillaire entre les extrémités de l'échantillon dus à la dynamique de l'écoulement.

² Selon la théorie de la percolation (§ A.8), ce stade peut ou non, selon le degré de connexion de l'espace poreux, être atteint avant que la totalité de la distribution porométrique soit envahissable.

1.2.3 Commentaires

Remplissage différé irréversible, effet « bouteille d'encre »

Bien qu'elle soit supposée quasi-statique et obtenue par décroissance infiniment lente de la pression capillaire, l'imbibition telle qu'elle est décrite ici est un phénomène irréversible. La pénétration lente du fluide mouillant dans un pore cylindrique à la pression capillaire précise prévue par la loi de Laplace est réversible. Mais ce n'est pas toujours ainsi que se remplissent les pores en raison de l'interdépendance des pores pour l'accessibilité au fluide mouillant. La pénétration différée dans les amas potentiellement remplissables, mais restés isolés tant qu'ils n'ont pas été atteints par un amas en communication avec la face d'entrée, est irréversible. En effet, elle a lieu sous une pression capillaire inférieure à celle qui permet l'équilibre de l'interface dans les pores composant cet amas. Ces irréversibilités sont à l'origine de l'hystérésis.

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

Effets de taille

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

En principe, la trajectoire correspondant à un hypothétique échantillon de taille infinie devrait présenter une saturation strictement nulle jusqu'au seuil de percolation, suivie d'une rupture de pente et d'une croissance brutale de la saturation (trajectoire rouge Fig. 3.5). C'est ce

qu'indique la théorie de la percolation (§ A.8.2), mais cela n'est pratiquement jamais observé expérimentalement. Ce qui se passe au voisinage du seuil de percolation est en effet très particulier. La théorie de la percolation prévoit que l'amas infini envahissable qui apparaît soudainement au seuil de percolation est un objet fractal du type de celui qui est représenté sur la figure 3.1-b. Il n'existe pas d'EVR pour ce type d'objet. Aucun échantillon réel, aussi grand soit-il ne peut contenir une partie représentative de l'amas infini¹. Le voisinage du seuil de percolation se traduit donc, sur les trajectoires expérimentales, par un arrondi suivi d'une inflexion. Cette région de la courbe est fortement dépendante de la distribution spatiale particulière des pores dans l'échantillon utilisé, c'est une région critique, médiocrement reproductible d'un échantillon à l'autre.

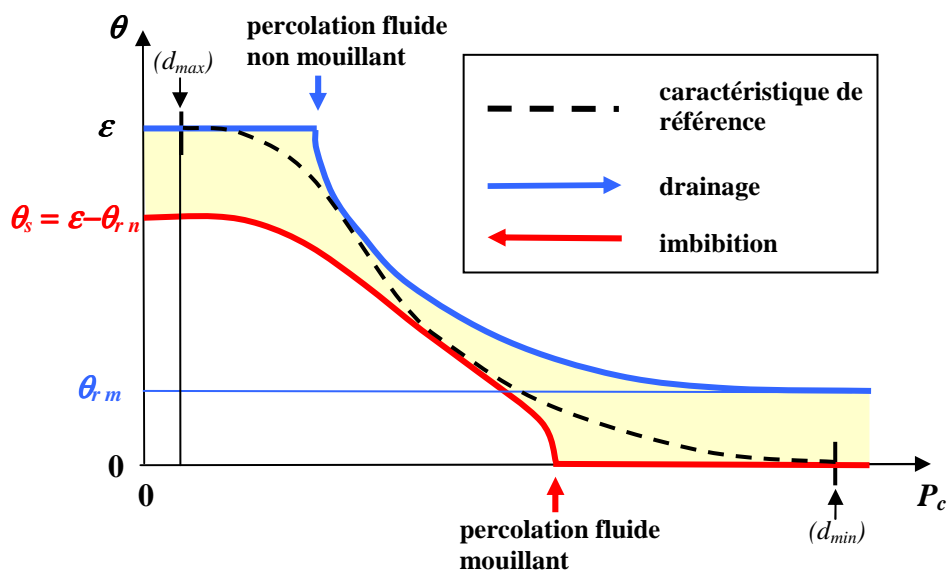


Fig. 3.6 Allure théorique des caractéristiques primaires d'imbibition et de drainage

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

¹ En toute rigueur, pour un échantillon de taille finie, le seuil de percolation n'est pas l'apparition de l'amas infini (au singulier, car il est unique en théorie de la percolation) mais d'un amas assez grand pour traverser cet échantillon particulier. Nul ne peut dire (et d'ailleurs, ça n'a pas de sens) si cet amas traversant est un morceau de l'amas infini ou de l'un des grands amas finis qui se développent avant le stade de la percolation et coexistent avec lui au seuil et au delà.

Du schéma théorique à la réalité

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

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

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

1.3 LE COUPLE LIQUIDE-GAZ

Les phénomènes de déplacement immiscible tels que nous venons de les décrire sont modifiés lorsque l'un des deux fluides est un gaz. Comme nous l'avons indiqué, le cas où le liquide est non mouillant est le moins fréquent, il sera examiné au paragraphe 3.3 à propos de la porométrie au mercure, admettons pour l'instant que le liquide est mouillant. La compressibilité du fluide non mouillant gazeux donne lieu à certaines modifications des caractéristiques capillaires, mais on conserve la condition d'immiscibilité si le gaz est rigoureusement insoluble. On sort du domaine de l'immiscibilité si le gaz est soluble dans le liquide. Lorsque le liquide est volatil, une situation encore nouvelle apparaît et se subdivise en

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

deux nouveaux cas : a) la vapeur du liquide est seule en présence du liquide dans l'espace poreux ; b) elle est mélangée à un gaz non condensable (mais le cas échéant soluble). De plus la vapeur peut se condenser en film adsorbé à la surface des pores dont le volume est occupé par le gaz. Enfin les effets de ces diverses situations sur le processus de déplacement sont différents selon qu'il s'agit de drainage ou d'imbibition.

Une grande variété de situations peut donc se présenter selon les propriétés des fluides en présence, s'ajoutant à la diversité déjà mentionnée due à la forme des pores et à la structuration de l'espace poreux dans son ensemble. Plutôt que de procéder à l'examen fastidieux de toutes ces situations et de leurs effets sur les caractéristiques capillaires, nous les évoquerons à propos des divers procédés expérimentaux de caractérisation présentés au paragraphe 3 ci après et au chapitre 4.

1.4 LA FORME VAN GENUCHTEN

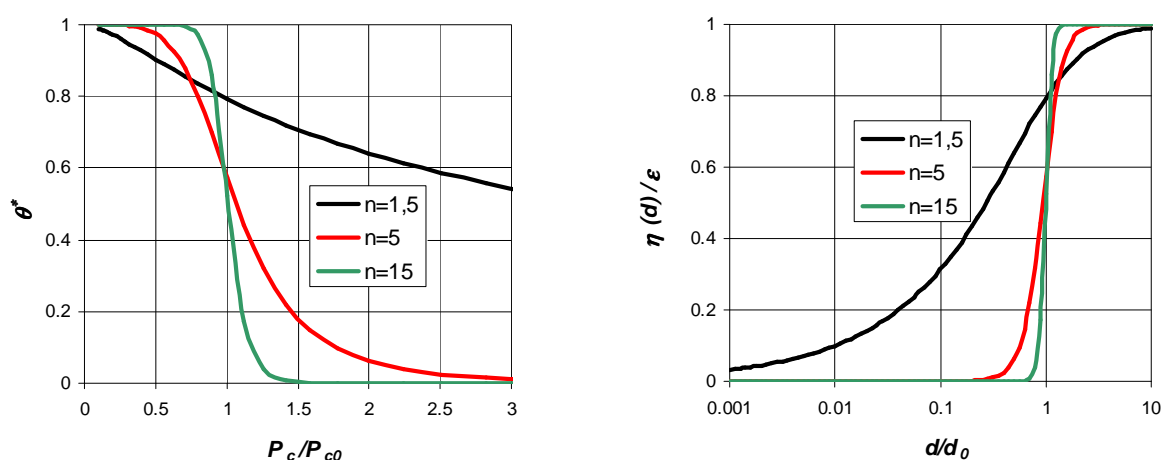


Fig. 3.7 (a) Caractéristiques capillaires de Van Genuchten (b) Distributions porométriques correspondantes

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

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

Le paramètre P_{c0} est lié, pour m et n donnés, à l'extension de la caractéristique sur l'échelle des pressions, en relation, selon la Loi de Laplace, avec le diamètre minimum de la distribution porométrique. Les exposants m et n permettent de moduler la forme de la courbe, liée à l'étalement de la distribution porométrique et de distinguer entre imbibition et drainage.

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

La relation $m = 1 - 1/n$ entre ces exposants est souvent adoptée pour les sols. Dans la définition de la saturation normée θ^* , les paramètres permettent de tenir compte d'éventuels effets de piégeage en fin d'imbibition ($\theta_{r,m} = 0$, $\theta_s < \varepsilon$) ou en fin de drainage ($\theta_s = \varepsilon$, $\theta_{r,m} \neq 0$). La forme mathématique ne permet pas de reproduire rigoureusement les parties rectilignes des caractéristiques provenant du piégeage total en fin d'imbibition et de drainage prévues théoriquement (Fig. 3.6), mais on peut s'en rapprocher fortement en modulant les exposants m et n (Fig. 3.7-a).

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

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

1.5 ORDRES DE GRANDEUR

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

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

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

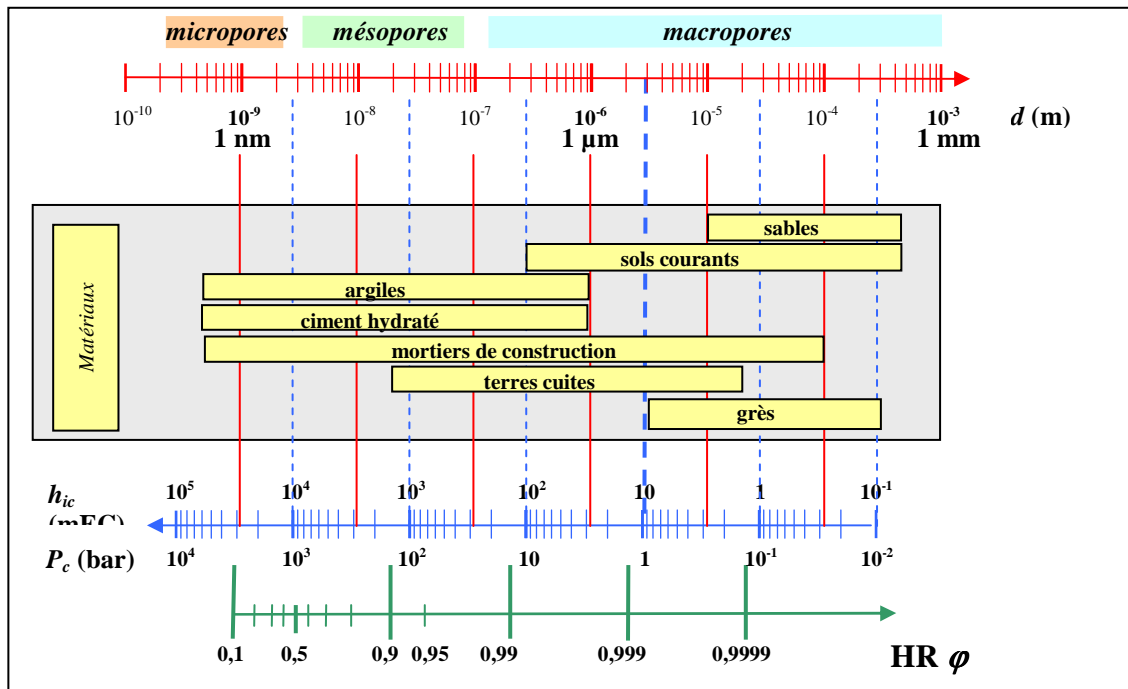


Fig. 3.8 Etendue de la distribution porométrique de quelques matériaux et étalement correspondant de leur caractéristique capillaire (eau à 20°C).

La distribution porométrique des argiles dépend fortement de leur état hydrique, elles sont souvent sujettes à la microfissuration au séchage, même sous une humidité relative modérée. Le domaine porométrique et la structuration de l'espace poreux des ciments et mortiers dépend beaucoup des conditions de fabrication, notamment de la quantité d'eau de gâchage (« rapport eau/ciment »). Les terres cuites, dans lesquelles les particules argileuses jouant le rôle de liant ont été plus ou moins soudées à la cuisson, présentent souvent un espace poreux à forte surface spécifique, qui peut être attribuée à un effet de microrugosité des parois plutôt qu'à un véritable volume poreux. Les tailles typiques de la microrugosité peuvent être ou non considérées comme partie intégrante de la distribution. On voit qu'en matière de distribution porométrique, et sans parler des autres propriétés également déterminantes pour le comportement, chaque matériau est un cas spécifique qui demanderait un développement spécial.

1.6 LE CAS DES MATERIAUX DEFORMABLES

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

Il faut alors tenir compte, dans la mesure de la saturation, des variations du volume extérieur de l'échantillon. Par ailleurs, il faut garder en mémoire que la caractéristique capillaire obtenue moyennant cette correction résulte des lois de la capillarité (loi de Laplace et

mouillage) agissant dans le cadre d'un espace poreux dont la morphologie et la distribution porométrique elles-mêmes évoluent avec la pression capillaire. Tant que la pression capillaire est la seule variable gouvernant les deux phénomènes, il n'est pas a priori nécessaire de chercher à séparer leurs contributions respectives à la forme de la caractéristique capillaire. Cependant, on ne peut évidemment utiliser celle-ci pour en déduire, comme on le fait pour les matériaux indéformables, une distribution porométrique qui est par nature évolutive.

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

2 METROLOGIE DE LA CAPILLARITE

2.1 MESURE DE LA PRESSION CAPILLAIRE. TENSIOMETRE.

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

Rôle de la cellule poreuse

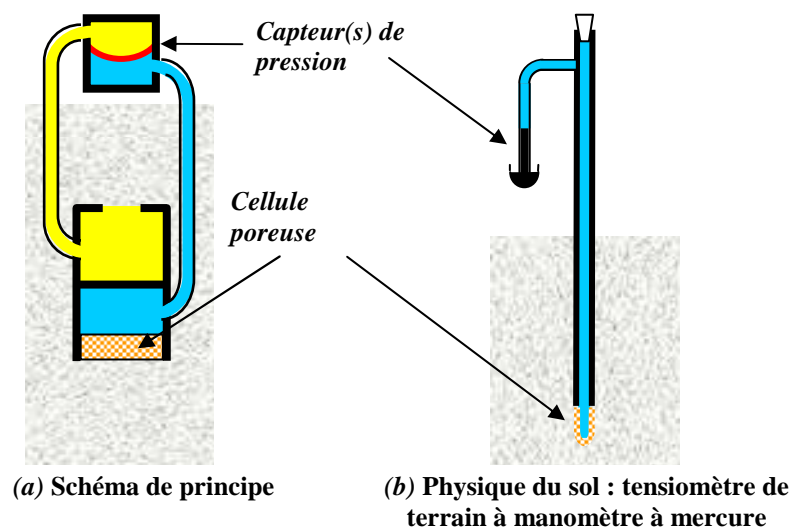


Fig.3.9 Mesure de la pression capillaire : tensiomètre

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

particulier lorsque le tensiomètre est implanté dans un matériau consolidé, il est recommandé d'appliquer entre la cellule et le matériau une couche d'argile qui restera en principe suffisamment saturée de fluide mouillant pour assurer la transmission de la pression.

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

Mesure des pressions

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

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

Dans le cas où le fluide non mouillant est constitué par l'atmosphère ambiante, on peut admettre que celle-ci est à pression uniforme au sein de l'échantillon ou du massif poreux étudié comme à l'extérieur. Cette hypothèse est pleinement justifiée lorsque les fluides sont à l'équilibre dans le massif poreux, le gradient de pression hydrostatique dans l'atmosphère étant négligeable par rapport à celui qui règne dans le liquide. En revanche, durant les processus de transfert, cette hypothèse demande à être justifiée et discutée, et peut dans certaines circonstances être mise en défaut (Chap.* 2, § 2.3). L'hypothèse est généralement admise sans plus de discussion par les physiciens des sols, y compris dans l'étude des phénomènes de transfert. Dans ces conditions, le circuit de mesure de la pression locale du fluide non mouillant devient inutile et peut être éliminé du dispositif (Fig. 3.9-b).

Cavitation du liquide mouillant

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

d'un tensiomètre une pression capillaire qui dépasse la pression gazeuse¹. En pratique, la pression capillaire maximale mesurable est limitée en outre par la dépression hydrostatique dans le circuit de transmission et par le dégazage de l'eau dans celui-ci. Pour limiter cet effet, on utilise de l'eau dégazée sous vide.

Temps de réponse

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

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

2.2 MESURE DE LA SATURATION

2.2.1 Saturation et grandeurs connexes

La mesure directe des saturations par gravimétrie se pratique sur un échantillon de poreux par extraction et pesée du ou des fluides. Nous nous limiterons au cas du couple capillaire atmosphère / eau (ou autre liquide évaporable). L'extraction de l'eau² peut alors se faire par

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

² Dans tout ce qui suit, nous parlons d'eau par commodité, mais les mêmes procédés peuvent s'appliquer à tout liquide mouillant, sauf ceux qui se fondent sur les propriétés particulières de l'eau et notamment la présence d'hydrogène.

différents procédés de séchage plus ou moins élaborés, nous y reviendrons au paragraphe 2.3..3. Dans le cas des expériences mettant en jeu deux liquides immiscibles, telles qu'elles sont pratiquées en génie pétrolier par exemple, des procédés d'extraction et de séparation beaucoup plus complexes doivent être employés.

La saturation volumique θ telle qu'elle a été définie (Chap.1, § 2.4.2) est la variable qui sera la plus commode ultérieurement pour l'étude des transferts de fluide en poreux. Cependant, dès lors qu'on parle de mesure et particulièrement de gravimétrie, diverses notions connexes employées notamment par les mécaniciens des sols sont impliquées.

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

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

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

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

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

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

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

2.2.2 La pycnométrie

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

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

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

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

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

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

2.2.3 Gravimétrie et volumétrie

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

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

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

Gravimétrie et protocole expérimental

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

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

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

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

2.2.4 Gammadensimétrie

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

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

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

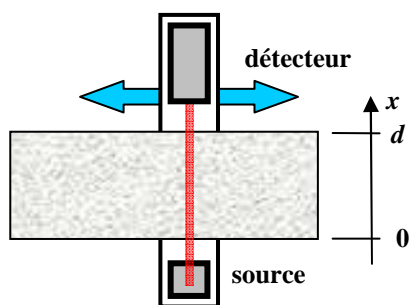


Fig. 3.10 Dispositif gammamétrique mobile

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

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

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

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

conditions de déterminer à la fois les variations de la concentration du liquide et de celle du solide.

2.2.5 Humidimétrie neutronique

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

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

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

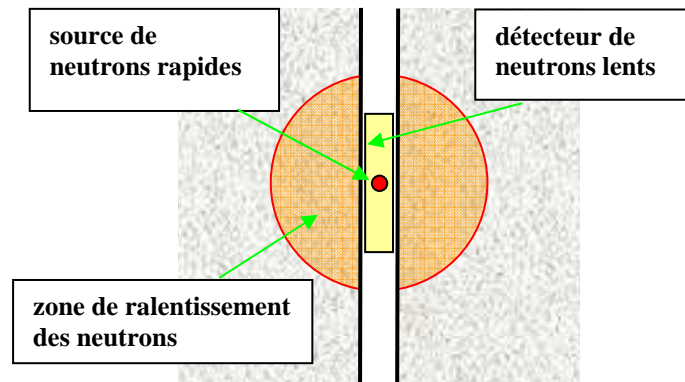


Fig. 3.11 Humidimètre neutronique

2.2.6 Autres procédés

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

Conductivité électrique et constante diélectrique des poreux

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

grande. Les poreux possèdent donc une conductivité et une constante diélectrique dépendant fortement de la saturation en eau. C'est sur ces propriétés que reposent les dispositifs électriques de mesure de la saturation en eau.

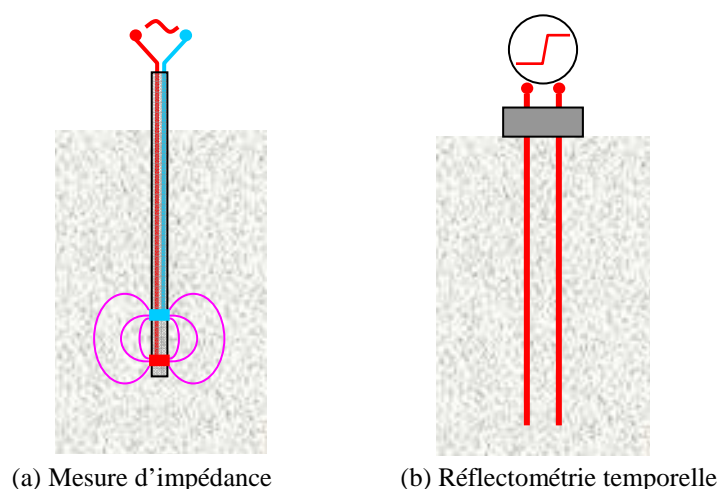


Fig. 3.12 Méthodes électriques et électromagnétiques

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

Le capteur Boyoucos¹

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

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

pour déterminer le degré de « stress hydrique » auquel sont soumises les plantes¹ et piloter l'arrosage.

La réflectométrie temporelle (Time domain reflectometry, TDR)

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

Lorsque la constante diélectrique varie le long des électrodes, ces variations engendrent des réflexions partielles du signal. La résolution des équations de Maxwell qui régissent la propagation du signal permet sous certaines hypothèses de reconstituer la distribution spatiale de la constante diélectrique par inversion du signal et d'accéder à une estimation de la distribution spatiale de la saturation en eau².

La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) ou protonique (RMP) résulte de l'interaction du spin porté par le noyau des atomes, auquel est associé un moment magnétique, avec un champ magnétique externe. Sans entrer dans le détail de ce phénomène complexe, indiquons qu'en présence d'un champ magnétique, les spins s'orientent à l'équilibre parallèlement à celui-ci. Une perturbation momentanée du champ magnétique est suivie du retour à l'équilibre des noyaux, appelé relaxation, qui donne lieu à un signal magnétique mesurable. L'analyse de ce signal, et notamment la mesure des temps de relaxation apporte de nombreuses informations sur le milieu soumis à la relaxation, débouchant sur des procédés d'imagerie exploités particulièrement dans le domaine médical, et sur des applications concernant les fluides occupant un milieu poreux³.

Dans le cadre de ce manuel, il est prudent de ne pas entrer dans le détail de la physique mise en jeu dans le procédé. Son exploitation comme moyen d'investigation en poreux et

¹ Le « point de flétrissement » est la pression capillaire au delà de laquelle les plantes peinent à exploiter l'eau du sol. Il est évalué par les agronomes au « pF 4,2 », le pF étant le logarithme décimal de la pression capillaire exprimée en cm CE. Cela correspond à une pression de 15 bar (voir Fig. 3.8). La réserve d'eau restant dans le sol au point de flétrissement est extrêmement variable, en terme de saturation, selon la nature du sol, mais elle est en tout cas inexploitable par la plante.

² Luiz Antonio Pereira dos Santos, Thèse de doctorat, UJF Grenoble 1, 1997.

³ K.-J. Dunn, D.J. Bergman, G.A. Latorraca : *Nuclear Magnetic Resonance. Petrophysical and logging applications*. Pergamon, 2002.

l'interprétation de la mesure sont en cours de développement. Il s'avère très prometteur. Deux grands types de dispositifs ont été développés.

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

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

2.3 CHOIX ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

2.3.1 Choix de la taille d'échantillon

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

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

Une mesure macroscopique quelconque effectuée à l'échelle d'un échantillon, par exemple la mesure gravimétrique de la saturation, est toujours l'évaluation d'une moyenne spatiale. Un échantillon est en somme la matérialisation du volume d'épreuve que nous avons évoqué au paragraphe 1.1.4. Il devrait donc en principe, pour la détermination des caractéristiques capillaires, être de taille supérieure à celle de l'EVR, laquelle est d'ailleurs une donnée relative, associée au degré de précision attendu de la mesure. Pour l'étude de phénomènes spatialisés du fait de la gravité ou de leur caractère dynamique, la taille d'échantillon requise est beaucoup plus grande que celle de l'EVR. Il est rare que ces préceptes puissent être appliqués rigoureusement. La notion d'EVR est en effet un outil théorique, utile pour justifier de façon rigoureuse les opérations de prise de moyenne indispensables à la formulation des lois de transfert en poreux (Chap.* 2, § 2.1), mais quasi impossible à mettre en oeuvre en pratique, sauf à faire appel à des investigations disproportionnées avec le bénéfice qu'on peut en attendre.

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

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

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

Enfin, en ce qui concerne les caractéristiques capillaires, on a montré au paragraphe 1.2.3 que les effets de bords inévitables dans certaines phases du déplacement ont, sur la saturation moyenne mesurée, une influence variable selon la taille de l'échantillon. L'opérateur doit choisir entre deux options : surdimensionner l'échantillon pour rendre négligeables les effets de bord, ou les accepter comme partie intégrante d'une caractérisation dépendant de la taille, et le cas échéant répéter les mesures pour plusieurs tailles.

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

L'effet gravitaire

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

La durée de mise en équilibre

La détermination expérimentale d'une caractéristique capillaire consiste à soumettre l'échantillon à différents états d'équilibre successifs. Le passage de l'un à l'autre de ces états est un phénomène transitoire impliquant des transferts au sein de l'échantillon et dans son environnement expérimental. La durée de la transition dépend de nombreux facteurs, et notamment de la taille d'échantillon. Dans le cas où la dynamique de la transition est contrôlée principalement par les transferts internes à l'échantillon, la taille d'échantillon a un rôle capital. Comme on le verra ultérieurement (Chap.* 3, § 3.7) la transition entre deux états d'équilibre voisins est très souvent gouvernée par une équation de diffusion. La durée typique

de la transition croît alors comme le carré de la taille de l'échantillon. Elle est par ailleurs inversement proportionnelle à la diffusivité du processus, laquelle dépend fortement, pour les transferts de fluide, de l'état de saturation.

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

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

Le choix d'une taille d'échantillon apparaît ainsi comme un problème d'une grande complexité. C'est toujours le résultat d'un compromis entre les divers critères énumérés ci dessus et des contraintes propres à chaque méthode expérimentale. En outre, on dispose rarement du moyen de quantifier ces critères, de sorte que le choix est généralement aussi le résultat d'un pari dont on ne saura qu'*a posteriori* s'il était judicieux.

Echantillons prélevés et échantillons reconstitués

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

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

2.3.2 La saturation d'un échantillon

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

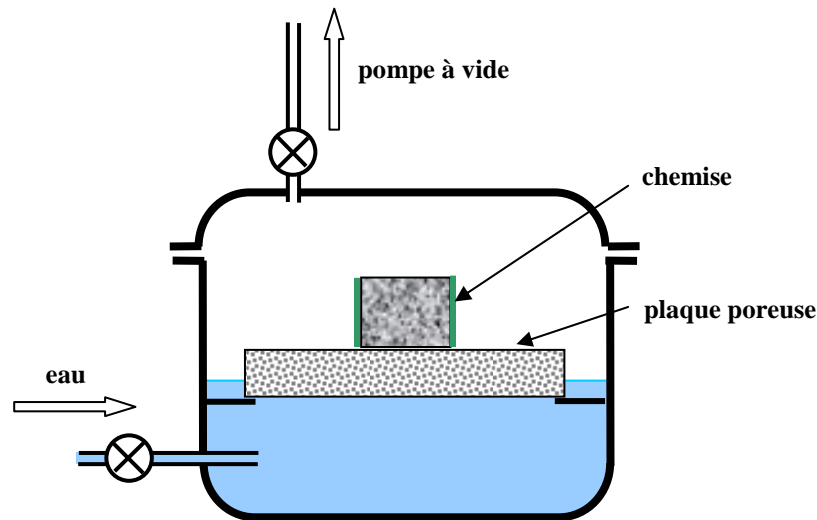


Fig. 3.13 Dispositif de saturation sous vide sans submersion pour matériau granulaire

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

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

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

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

2.3.3 Les procédés de séchage

Séchage à l'étuve

Le séchage consiste à placer l'échantillon dans une atmosphère où est maintenue une pression partielle de vapeur P_v inférieure à la pression de vapeur saturante P_{vs} , autrement dit une humidité relative ϕ inférieure à 1. Dans le séchage à l'étuve, cette faible humidité relative est obtenue en portant l'enceinte à une température supérieure à la température extérieure. En effet, lorsqu'on chauffe à pression constante l'air humide de l'atmosphère extérieure, ni la

composition molaire de l'air humide, ni la pression partielle de la vapeur P_v ne changent, conformément à la loi des mélanges de gaz parfaits. En revanche, la pression de vapeur saturante P_{vs} augmente car la température s'élève. Le taux de saturation de la vapeur, ou humidité relative $\varphi = P_v / P_{vs}$ diminue en conséquence, et c'est là le facteur véritable du séchage à l'étuve, plutôt que l'élévation de température elle-même. En notant que la pression de vapeur d'eau saturante s'élève de façon exponentielle d'environ 5% par degré, on voit qu'il n'est pas nécessaire de chauffer énormément pour obtenir un taux de saturation de la vapeur très bas à partir d'une atmosphère ambiante même humide.

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

L'état de saturation qui sera atteint par l'échantillon en fin de séchage est déterminé par l'humidité relative ambiante de l'étuve et par l'isotherme de désorption du matériau (Chap. 1, § 3.3). Un matériau à porométrie grossière, non hygroscopique, pourra être séché complètement en pratique sans avoir à porter très bas l'humidité relative de l'étuve. Il n'en va pas de même pour les matériaux hygroscopiques pour lesquels il convient de s'assurer d'une humidité relative très basse dans l'étuve, en utilisant éventuellement un dessiccateur en complément du chauffage.

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

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

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

Plus l'humidité relative régnant dans l'étuve est basse, plus le flux d'humidité extrait de l'échantillon est important, et plus le séchage est rapide. De plus, on verra ultérieurement (Chap.* 2, § 2.5) que le transport d'humidité par diffusion de vapeur, que ce soit au sein du matériau ou dans la couche d'échange avec l'ambiance, est gouverné par un coefficient de transport par diffusion proportionnel à la concentration de la vapeur saturante ρ_{vs} , laquelle varie approximativement de façon exponentielle avec la température comme la pression de vapeur saturante. Le niveau de température régnant dans l'étuve est à ce double titre un facteur important de la cinétique de séchage.

La nature du matériau et ses propriétés de transfert sont au moins aussi importantes pour la vitesse de séchage dans les différentes phases du processus. Les coefficients de transport qui gouvernent les transferts au sein de l'échantillon varient fortement selon les matériaux, et pour un matériau donné, selon son état de saturation. En début de séchage, ce sont en général les conditions régnant dans l'environnement de l'échantillon (température de l'étuve, ventilation et brassage de l'air) qui contrôlent la cinétique. En fin de séchage, les transferts d'humidité internes tendent à jouer un rôle dominant, tandis que la vitesse diminue. Le processus s'achève souvent par une cinétique sensiblement exponentielle décroissante (Chap.*. 3, § 3.7). La constante de temps caractéristique de la phase asymptotique est alors sensiblement proportionnelle au *carré de la taille de l'échantillon*. On a donc intérêt, pour le séchage, à minimiser la taille de l'échantillon, voire à le fragmenter s'il n'a plus à être utilisé après séchage. La fragmentation permet d'augmenter considérablement la vitesse de séchage dans la phase finale, qui est la plus longue.

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

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

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

Séchage sous vide partiel

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

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

favorisée par une basse pression totale ambiante. Le vide est de ce fait un facteur d'augmentation de la vitesse de séchage.

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

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

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

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

Cryoséchage ou lyophilisation

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

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

3. DETERMINATION EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES

3.1 DRAINAGE ET IMBIBITION A L'AIR LIBRE

3.1.1 Dispositif expérimental et protocole

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

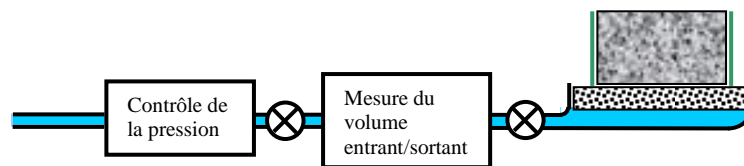


Fig. 3.14 Dispositif d'imbibition/drainage sous atmosphère standard

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

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

une vingtaine de bar¹. Il faut alors s'assurer de la transmission de la pression du liquide, fortement négative à l'échantillon en disposant une couche d'argile entre l'échantillon et la membrane. La caractéristique de drainage obtenue par ce procédé peut être affectée par la nucléation au sein de l'espace poreux (voir § A.7). On peut imaginer d'aller encore au delà dans le domaine des hautes pressions capillaires. Sous réserve de disposer d'une plaque poreuse à porométrie suffisamment fine, on peut lui imposer une pression capillaire très élevée en contrôlant l'humidité relative de l'atmosphère en contact. Mais on arrive là à un procédé qui s'apparente à la sorption qui fera l'objet du chapitre 4.

Pour la mesure de la saturation du matériau, il faut éviter de peser l'échantillon à chaque pas de pression, le contact avec le support poreux en souffrirait. Les pesées seront faites seulement avant installation de l'échantillon, en fin d'expérience et après séchage complet. A moins qu'on ne dispose d'un dispositif non destructif de mesure de la saturation (gammadensimétrie par exemple, § 2.2.4), les états de saturation intermédiaires seront déterminés par la mesure du volume liquide entrant ou sortant à chaque pas de pression. Le dispositif volumétrique permettra en outre de contrôler que l'équilibre est atteint. Il peut être intéressant de prévoir une détermination précise de la cinétique d'imbibition ou de drainage donnant accès à chaque pas de pression à la constante de temps de mise en équilibre. Cela permet dans certaines conditions de déterminer une importante propriété de transfert, la *diffusivité hydrique* (Chap.* 3, § 3.7).

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

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

3.1.2 Les effets hydrostatiques

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

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

3.1.3 La saturation résiduelle au drainage

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

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

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

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

3.1.4 Les effets de la compressibilité de l'air

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

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

A partir du moment où, au cours de l'imbibition, une masse d'air a été piégée dans une région de l'espace poreux, elle ne communique plus avec l'atmosphère ambiante. Aux stades ultérieurs de l'imbibition, le volume de l'air occlus tend à diminuer, contrairement à ce qui adviendrait à un liquide occlus. La variation du volume d'air piégé est due à la fois à l'augmentation de la pression du liquide qui l'entoure et à l'évolution du rayon de courbure interfacial de sa frontière. Il est difficile d'en dire plus sans spéculer sur la configuration géométrique des régions de l'espace poreux où l'air est piégé (voir l'exercice § A.6). On peut seulement s'attendre à ce que, sur la caractéristique d'imbibition à l'air libre, dès que le piégeage commence, la saturation soit plus importante que dans le cas de l'imbibition en présence d'un fluide non mouillant incompressible. La saturation atteinte en fin d'imbibition (θ_s sur la figure 3.6) sera ainsi plus proche de la porosité.

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

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

3.2 LA PLAQUE DE PRESSION (DE RICHARDS)

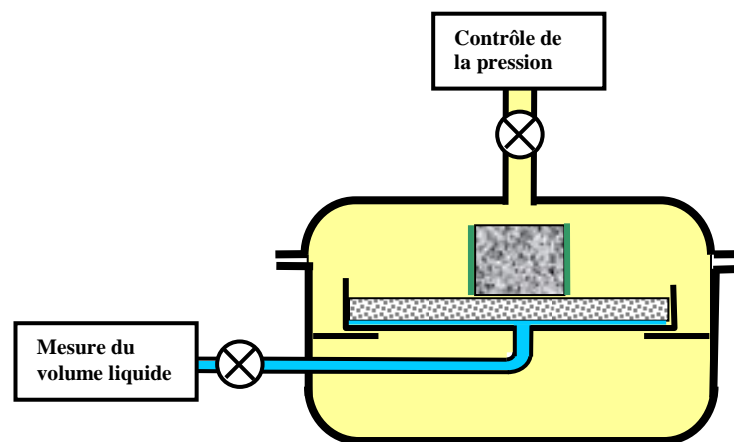


Fig. 3.15 Plaque de pression (principe)

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

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

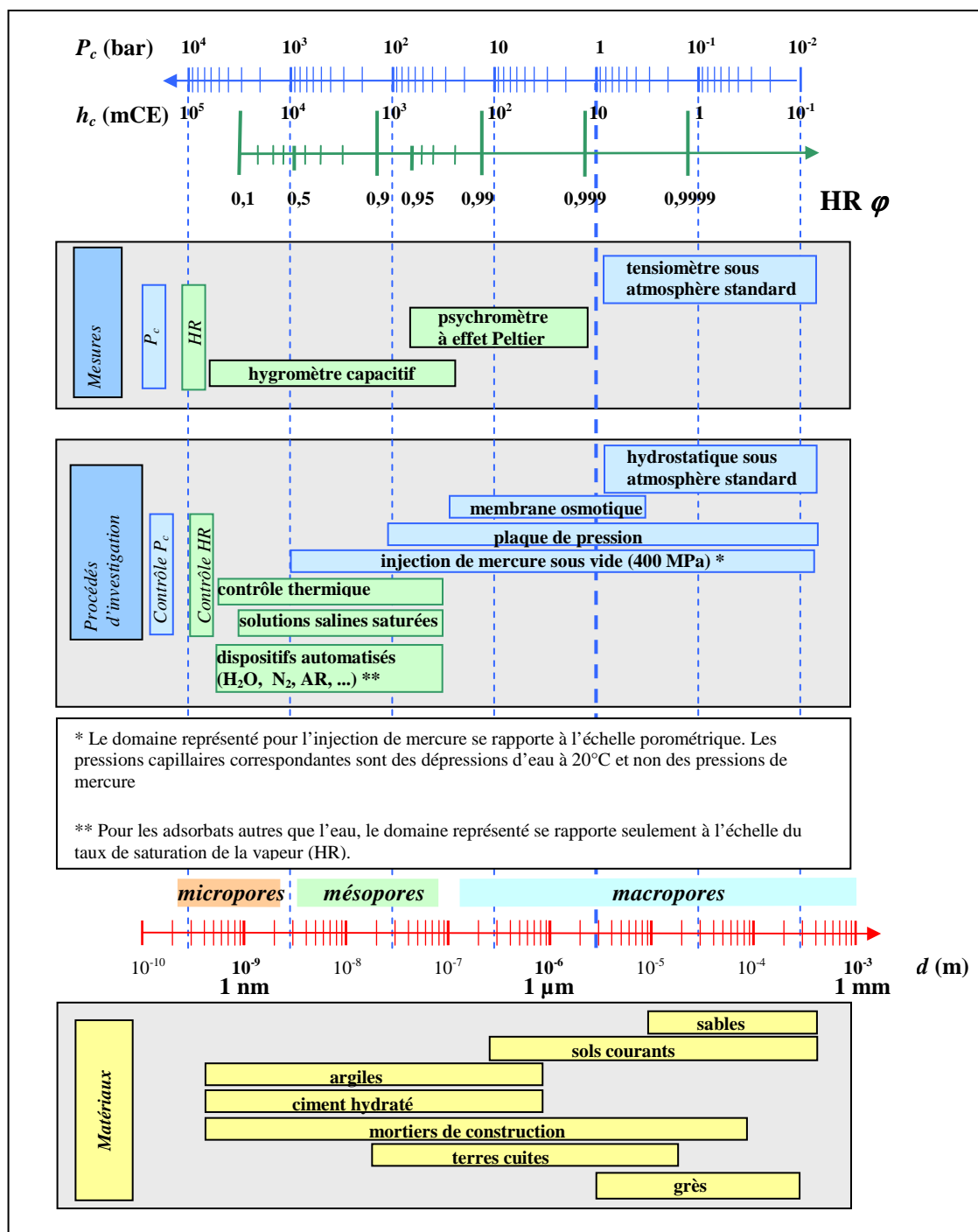


Fig. 3.16 Domaine de pression capillaire couvert par les procédés de mesure et d'investigation. Domaines correspondants d'humidité relative et de porométrie (eau à 20°C). Porométrie de quelques matériaux.

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

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

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

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

3.3 LA POROMETRIE AU MERCURE

3.3.1 Principe et mise en oeuvre

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

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

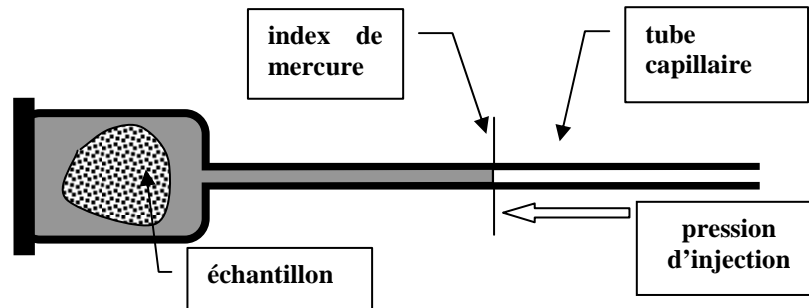


Fig. 3.17 Pénétromètre

Les pas de pression sont définis dans une table établie par l'opérateur. Étant donné la très large étendue des pressions à atteindre et des tailles de pores correspondantes (5 décades environ), on adopte généralement une table en progression géométrique, la raison $\sqrt{2}$ permettant d'obtenir un nombre raisonnable de points dans l'ensemble de la gamme.

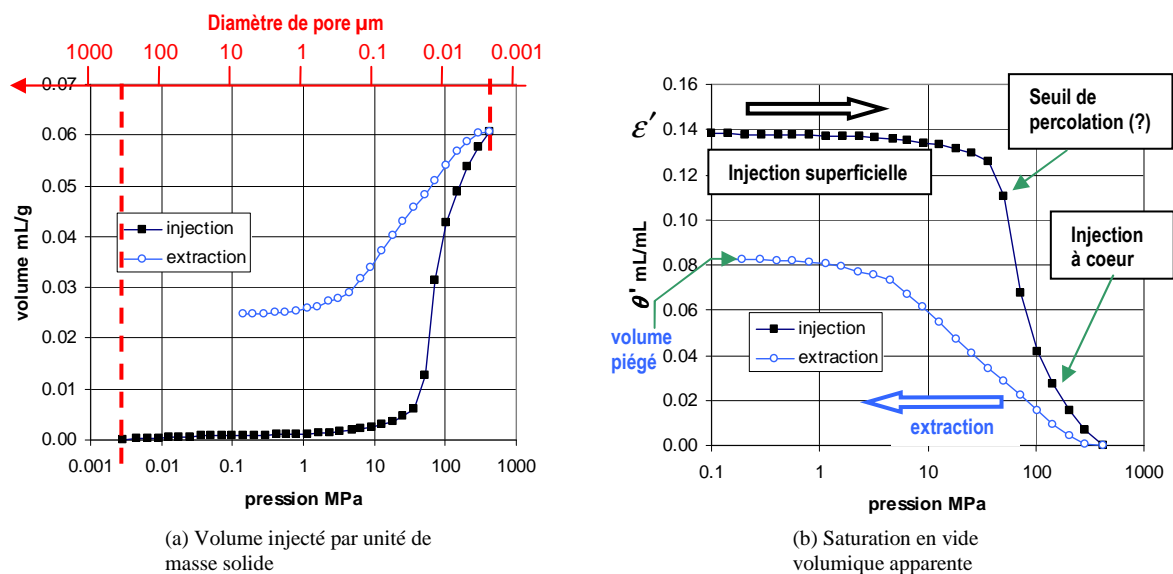


Fig. 3.18 Caractéristiques d'injection et d'extraction d'une argillite

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

basse pression au compartiment haute pression, et pesé à cette occasion, afin de déterminer la masse de mercure introduite. Toutes les autres opérations sont automatisées.

Le résultat brut d'un essai de porométrie au mercure est ainsi la *caractéristique d'injection*, qui donne le volume pénétré dans l'échantillon en fonction de la pression du mercure, généralement présentée avec une échelle logarithmique de la pression (Fig. 3.18-a). A l'échelle de pression est associée une échelle des diamètres de pore pénétrables par le mercure (en rouge Fig. 3.18-a). Les logiciels associés aux porosimètres à mercure donnent généralement le volume de mercure par unité de masse du matériau (mL/g). La procédure d'injection, ainsi que des pesées du pénétromètre, dont le volume est connu avec une grande précision, avant et après introduction du mercure permettent d'accéder selon le principe de la pycnométrie (§ 2.2.2) à une porosité accessible au mercure à la pression maximale d'injection. Cette porosité ε' peut différer de la porosité totale ε lorsque le matériau contient des pores de taille inférieure au minimum accessible à la pression maximale (3 nm pour 400 MPa). La caractéristique d'injection peut dès lors être convertie en mL/mL par règle de trois. La saturation volumique apparente θ' en fluide mouillant (le vide en l'occurrence) s'en déduit, ce qui permet de présenter la caractéristique d'injection sous la forme habituelle d'une caractéristique de drainage (Fig. 3.18-b).

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

3.3.2 *Éléments d'interprétation*¹

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

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

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

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

Phase de pénétration superficielle

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

Ajoutons que dans certains cas, on peut observer une pénétration apparente de mercure, suivie d'un plateau avant même la phase de pénétration superficielle. Ce phénomène, qui s'observe particulièrement lorsque l'échantillon se présente sous forme de granules ou de poudre, correspond en fait au remplissage de l'espace intergranulaire qui ne fait pas partie de la porosité à proprement parler. Il peut aussi s'agir du remplissage de la rugosité superficielle de l'échantillon, laquelle peut parfois engendrer un volume non négligeable par rapport à celui de la porosité interne, en particulier pour les échantillons fragmentés à grand rapport surface/volume, et pour les matériaux de faible porosité. Lorsque de telles régions de la caractéristique d'injection peuvent être identifiées, il convient de les éliminer.

Fin d'injection

A l'autre extrémité de la courbe, la fin d'injection appelle également plusieurs remarques. En premier lieu, le piégeage observé en fin de drainage diphasique n'a évidemment pas lieu en fin d'injection de mercure sous vide puisque aucun fluide mouillant n'occupe l'espace poreux. Par ailleurs, il arrive souvent que comme sur la figure 3.18-a, aucun plateau ne soit observé en fin d'injection. Cela suggère que la structure poreuse n'a pas été totalement explorée à la pression maximale d'injection. En ce qui concerne l'argilite choisie ici comme exemple, cette hypothèse est confirmée par la différence sensible entre la porosité apparente $\varepsilon' = 0,14$ qui découle de l'injection de mercure sous 400 MPa (Fig. 3.18-b) et la porosité mesurée par ailleurs par saturation en eau, $\varepsilon = 0,18$.

Il est rare qu'une caractéristique d'injection se termine par un véritable plateau, particulièrement avec la présentation logarithmique de l'échelle des pressions ou des diamètres. Différentes explications à cela peuvent être pertinentes selon le matériau étudié :

- La distribution peut effectivement comporter des micropores inaccessibles au mercure à 400 MPa. Ces micropores peuvent même contrôler l'accès à une partie des pores de plus grande taille et empêcher le mercure d'y accéder, même à la pression maximale.
- La matière qui constitue la matrice solide peut présenter une microrugosité superficielle interne représentant un volume non négligeable par rapport à celui des pores proprement dits.
- L'absence de plateau peut également provenir d'effets de compressibilité de la matrice solide ou du mercure, qui peuvent être non négligeables par rapport aux effets porométriques pour les matériaux de très faible porosité. L'effet de la compression du mercure peut être quantifié en pratiquant l'« essai à blanc », qui consiste à appliquer la procédure d'injection au pénétromètre en l'absence d'échantillon. On peut utiliser l'essai à blanc pour corriger la caractéristique d'injection d'un échantillon par soustraction de la compression du mercure. Mais c'est souvent illusoire car lorsque la compression a des effets sensibles, la part due à la

matrice poreuse est souvent plus importante que celle qui provient du mercure. Il a aussi été suggéré d'appliquer une correction de compressibilité ajustée de façon à obtenir une caractéristique corrigée à pente nulle au dernier point d'injection. Cette méthode repose sur l'hypothèse arbitraire et hasardeuse que la fin de caractéristique est due exclusivement aux effets de compression.

L'extraction du mercure

L'extraction du mercure après injection diffère fondamentalement d'une imbibition. C'est une occupation progressive par le vide de l'espace poreux initialement rempli de mercure. Elle se produit par vaporisation localisée du mercure, ou *nucléation*, en tout point de l'échantillon où la taille de pore le permet¹. Contrairement à l'invasion de l'espace poreux par un fluide mouillant telle qu'elle a lieu dans le dispositif classique (Fig 3.4), la nucléation ne met pas en jeu la connexité de la phase mouillante, et par conséquent ne donne lieu ni à l'invasion superficielle, ni au phénomène de seuil de percolation.

La nucléation se produit en principe dans chaque pore où peut s'appuyer un ménisque ayant la courbure qui correspond, selon la loi de Laplace, à la pression du mercure. On serait tenté d'en conclure que la caractéristique d'extraction n'est autre que la caractéristique de référence tant convoitée. Hélas, il n'en est rien. Il suffit pour s'en convaincre de constater qu'un volume de mercure reste définitivement piégé en fin d'extraction (Fig. 3.18).

Le piégeage, qui se produit à toutes les étapes de l'extraction, est fondamentalement la conséquence du *remplissage différé irréversible* expliqué au paragraphe 1.2.3. On a vu que lors de l'injection, l'accès du mercure à certaines régions de l'espace poreux est contrôlé par des pores de diamètre plus petit que celui des pores qui les composent. Lorsqu'au cours de l'extraction, la nucléation se produira dans les premiers, le mercure contenu dans la région qu'ils contrôlent se trouvera donc isolé et restera irréversiblement piégé. La nucléation ne s'y produira pas aux étapes ultérieures de l'extraction, puisque la pression décroissante de mercure n'est plus transmise à cette région. Autrement dit, tout volume de mercure pénétré de façon différée et irréversible à l'injection sera piégé à l'extraction. Le plateau observé en fin d'extraction (Fig. 3.18) correspond à la rupture complète de connexité du mercure à l'échelle de l'échantillon en d'autres termes à la disparition de l'« amas infini » ou plus exactement « traversant »².

Pour être complet, il faut signaler que la nucléation peut être plus ou moins retardée par des phénomènes de métastabilité difficilement modélisables, perturbant le schéma du piégeage qui vient d'être décrit. Pour toutes ces raisons, la caractéristique d'extraction n'est pas plus représentative de la distribution porométrique que la caractéristique d'injection. Néanmoins, il

¹ Tsakiroglou C.D., Kolonis G.B., Roumeliotis T.C., Payatakes A.C. Mercury Penetration and Snap-off in Lenticular Pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 193, Number 2, 1997.

² L'extraction étant en pratique arrêtée à la pression atmosphérique ambiante, ce stade n'est pas toujours atteint, et le plateau n'est pas observable pour tous les matériaux.

est d'usage d'adopter celle-ci comme relativement représentative, à défaut de disposer d'un modèle de reconstitution digne de confiance¹.

3.4 IMAGERIE DE L'ESPACE POREUX ET DES FLUIDES INTERSTITIELS

L'imagerie est un moyen d'investigation de l'espace poreux employée de longue date, on l'a évoqué au chapitre 1 (§ 1.2). Dans les années récentes, les techniques d'imagerie et l'exploitation qui en est faite se sont considérablement développées grâce à la reconstitution tomographique. L'exploration en trois dimensions est de plus en plus pratiquée. On voit aussi se développer des procédés d'imagerie donnant accès non seulement à la morphologie de l'espace poreux mais à l'observation directe des fluides au sein de la structure. On accède ainsi à l'évaluation de la saturation, et ce qui est mieux, à une information sur la localisation du liquide, et même à son évolution au cours de processus dynamiques.

3.4.1 Microscopie optique sur lame mince

C'est le procédé d'imagerie le plus ancien, traditionnellement employé par les géologues pour l'observation des roches. Un petit échantillon centimétrique de matériau poreux est imprégné sous vide d'une résine colorée. Après solidification, on obtient par usinage une lame mince collée sur un support de verre. L'image est obtenue au microscope optique.

Une section plane de l'espace poreux est ainsi observable. On peut en tirer des informations partielles sur la structure de l'espace poreux au moyen de logiciels d'analyse d'image appropriés. En binarisant l'image en noir et blanc, on visualise l'espace poreux d'une part, la matrice solide de l'autre. La porosité de la coupe bidimensionnelle peut être considérée comme représentative du matériau tridimensionnel. Les procédures d'analyse d'image donnent accès à la distribution des tailles de « pores » apparaissant sur l'image bidimensionnelle. Il est cependant délicat de transposer cette distribution à la structure tridimensionnelle, car la taille de la section aléatoire d'un pore qui apparaît sur l'image n'est pas représentative de la taille du pore lui-même. Enfin, comme on l'a souligné (Chap. 1, § 1.1), la coupe bidimensionnelle n'apporte aucune indication sur l'interconnexion des pores. Ce qui apparaît sur l'image bidimensionnelle comme deux objets séparés peut être en réalité deux sections d'un même objet connexe dans la structure tridimensionnelle.

On voit donc que pour bâtir une représentation fiable de l'espace poreux tridimensionnel à partir des données fournies par l'image d'une coupe, il faut faire appel à des hypothèses

¹ J.F. Daïan *Porométrie au mercure, le modèle XDQ (2007)*

<http://lthel21.hmg.inpg.fr/LTHE/spip.php?article226>

G. Peter Matthews, Christophe F. Canonville, and Adam K. Moss : Use of a void network model to correlate porosity, mercury porosimetry, thin section, absolute permeability, and NMR relaxation time data for sandstone rocks. *Physical review E* 73, 031307 (2006)

http://www.pore-cor.com/downloads_41/Matthews_Canonville_PhysRevE.pdf

simplificatrices lourdes, ou à des outils statistiques tels que la fonction d'autocorrélation (Chap. 1, § 1.2).

La microscopie optique est limitée en résolution. La gamme des tailles de pores qui sont visibles sur les images s'étend entre quelques microns et quelques centaines de microns. Le procédé n'est intéressant que pour les matériaux dont la partie la plus importante de la distribution porométrique se situe dans cette gamme.

3.4.2 Tomodensimétrie aux rayons X bidimensionnelle

La tomodensimétrie aux rayons X peut remplacer avantageusement l'imagerie sur lame mince, en particulier parce qu'elle peut être pratiquée sur un échantillon sans le détruire. Le principe consiste à mesurer, comme en gammadensimétrie (§ 2.2.4), l'absorption d'un faisceau par le matériau. En faisant tourner le faisceau autour de l'axe de l'échantillon, ou en balayant la section dans deux directions perpendiculaires, on acquiert un grand nombre de mesures de l'absorption à partir desquelles on peut reconstituer numériquement une carte de densité de la matière dans le plan de la section explorée, qui met en évidence la coupe des pores et de la matière solide.

La tomodensimétrie bidimensionnelle présente les mêmes limitations que l'imagerie sur lame mince, puisqu'elle donne comme elle l'image d'une section. La résolution du procédé est variable selon l'équipement. La résolution qu'on peut obtenir en des temps de balayage raisonnables est du même ordre qu'en imagerie optique, soit quelques microns.

Le caractère non destructif de la mesure permet de l'exploiter pour observer en temps réel la dynamique des phénomènes de déplacements de liquide, imbibition ou drainage. La carte de densité de matière solide d'une section longitudinale de l'échantillon sec donne une image d'une coupe de l'espace poreux. Durant le phénomène de déplacement, la même section de l'échantillon est explorée de la même façon à intervalles de temps réguliers, voire en continu. Par différence entre la carte de référence établie pour l'état sec et une carte instantanée, on localise de façon détaillée l'implantation du fluide dans la structure poreuse. Un additif absorbant vis à vis du rayonnement X peut être dissous dans le liquide pour augmenter le contraste.

Ce procédé est particulièrement intéressant pour visualiser les phénomènes de percolation ou d'occupation « anormale » de l'espace poreux par le liquide. On entend par là que la règle générale qui prévaut pour les processus quasi statiques (§ 1.2.1), selon laquelle les pores sont occupés sélectivement selon leur taille, n'est plus du tout respectée. La dynamique propre des déplacements non statiques peut dans certaines circonstances engendrer de tels processus, en particulier le développement de digitations, selon l'importance relative des forces capillaires et visqueuses. Cependant, l'imagerie bidimensionnelle ne donne accès qu'à la répartition du liquide dans une section, ce qui compromet fortement la description des structures spatiales tridimensionnelles qui se développent ainsi. Le passage à la tomographie tridimensionnelle s'impose.

3.4.3 Tomodensimétrie aux rayons X tridimensionnelle

On passe en trois dimensions en ajoutant au balayage dans une section le balayage longitudinal de l'échantillon avec la même résolution. Un balayage hélicoïdal à pas fin peut être employé. Les temps d'acquisition et le volume du traitement numérique de données sont augmentés d'autant.

Les images tridimensionnelles de l'espace poreux acquises par tomographie peuvent ensuite être exploitées directement pour prévoir l'implantation des fluides et calculer des coefficients de transport¹. Alternativement, les images peuvent être traitées² pour codifier l'information et en faciliter l'utilisation pour divers calculs, notamment de transport de fluide. Le traitement le plus courant est la squelettisation qui réduit le volume poreux à un graphe tridimensionnel constitué de segments reliant des noeuds. Des informations synthétiques comme le diamètre local de pore peuvent être associées à chaque segment du squelette. Ceci débouche sur des simulations des processus de transport microscopique moins coûteuses en temps de calcul que la résolution des équations d'écoulement dans le volume de l'espace poreux.

ANNEXES ET EXERCICES

A.1 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE ET HYDROSTATIQUE

Plusieurs des exercices qui suivent utilisent la représentation de la caractéristique capillaire généralement utilisée par les physiciens des sols et les hydrologues. Elle consiste à porter la pression capillaire exprimée en colonne de liquide, h_c , sur l'axe des ordonnées, et la saturation θ en abscisse (Fig. 3.19 par exemple).

Cette représentation est particulièrement intéressante pour étudier l'équilibre hydrostatique du liquide capillaire en présence d'une atmosphère isobare au laboratoire ou in situ. En effet, selon la loi de l'hydrostatique :

$$P_l = P_a - \rho_l g z$$

z étant l'altitude, la pression liquide diminue linéairement quand on s'élève en altitude, cependant que la pression capillaire $P_c = P_a - P_l = \rho_l g z$ augmente. La pression capillaire exprimée en colonne de liquide h_c s'identifie ainsi avec l'altitude z comptée à partir du plan de pression capillaire nulle, qui est le plan de la **surface libre**, réelle ou virtuelle.

Au dessous de la surface libre, dans la région des altitudes négatives que les hydrologues et physiciens des sols appellent **zone saturée**, la pression liquide régnant dans le poreux devient supérieure à la pression atmosphérique tandis que la pression capillaire devient négative. Cette dernière n'est d'ailleurs plus une variable pertinente puisqu'en principe le sol est saturé de liquide dans cette région et que les interfaces avec la phase gazeuse où la pression capillaire trouve son sens physique n'existent plus.

¹ M. Han, S. Youssef, E. Rosenberg, M. Fleury, and P. Levitz, Deviation from Archie's law in partially saturated porous media : Wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. *Phys. Rev. E* 79, 031127 (2009)

² Voir les indication bibliographiques données en note au chapitre 1 (§ 1.2)

Dans les conditions de l'équilibre hydrostatique, la courbe $\theta(h_c)$ d'un matériau donné s'identifie ainsi à la répartition de la saturation selon la verticale, ce que les physiciens du sol appellent le *profil hydrique*.

Les termes de « zone saturée » et « zone non saturée » sont assez malheureux car ils désignent, comme on vient de le voir, l'état de *pression* du milieu plutôt que son état de saturation. Il s'agit des régions où la pression du liquide est respectivement supérieure et inférieure à la pression gazeuse ambiante. Or un élément de volume poreux peut rester saturé de liquide sous pression capillaire positive au début d'un drainage, tant qu'on n'a pas atteint le seuil de percolation (§ 1.2.3, fig. 3.6). Le profil hydrique hydrostatique obtenu par drainage présente donc au dessus de la surface libre une région saturée plus ou moins large, appelée *frange capillaire*. Inversement, l'imbibition s'accompagne d'un piégeage d'air plus ou moins important qui persiste lorsque la pression de liquide devient supérieure à la pression gazeuse ambiante. La région du profil hydrique hydrostatique située sous la surface libre peut donc présenter un déficit de saturation.

A.2 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE D'UN MATERIAU A POROMETRIE GROSSIERE

EXERCICE

La figure 3.19 reproduit le dispositif de déplacement immiscible à l'air libre décrit au paragraphe 3.1.1. La caractéristique capillaire d'imbibition à déterminer est représentée à la même échelle, la pression capillaire est représentée par la colonne d'eau h_c portée sur l'axe vertical ascendant, conformément à l'usage en physique des sols.

Le schéma montre que dans un tel cas, la variation hydrostatique de la pression capillaire entre le haut et le bas de l'échantillon engendre une saturation variable le long de l'échantillon. Le volume d'eau contenu dans l'échantillon par unité de section est représenté par l'aire grisée en jaune, la hauteur d'eau H , quotient du volume d'eau par la section de l'échantillon.

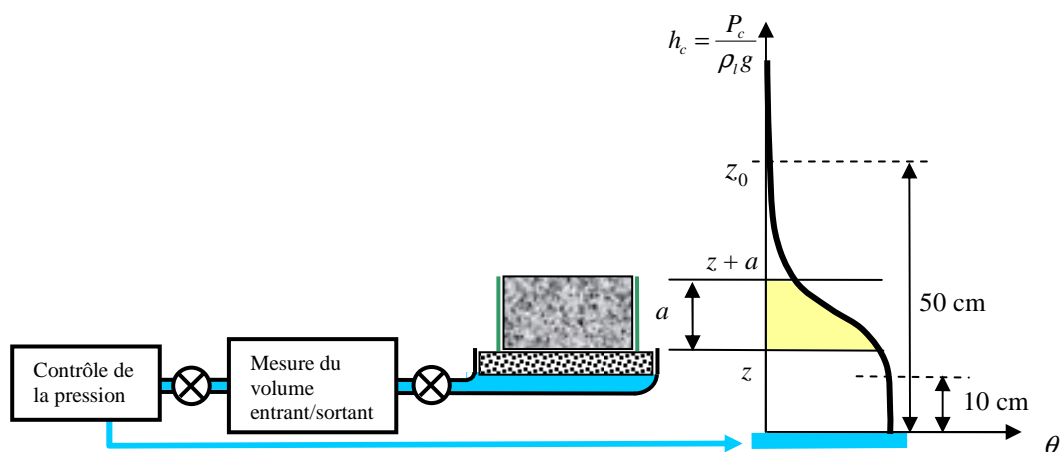


Fig. 3.19 Dispositif d'imbibition/drainage gravitaire à l'air libre

Pour obtenir la caractéristique d'imbibition, on place la base de l'échantillon initialement sec à un niveau z suffisamment grand avant d'ouvrir la vanne. Puis on abaisse ce niveau par pas

suffisamment petits Δz . A chaque incrément de z à $z - \Delta z$, on attend que l'équilibre soit atteint et on mesure le volume qui a pénétré dans l'échantillon et la hauteur d'eau $\Delta H(z)$.

1) D'après les indications concernant la caractéristique capillaire données sur la figure (repères 10 et 50 cm) pouvez-vous évaluer le diamètre minimum des pores ? (Tension interfaciale de l'eau : 0.073 N/m). Et le diamètre maximum ? Qualifier la porométrie du matériau.

2) Exprimer le volume $\Delta H(z)$ pénétré au cours d'un pas de pression quelconque à l'aide de la fonction $\theta(h_c)$ à identifier.

3) En déduire une formule de récurrence pour déterminer la caractéristique

4) Comment initialiser le calcul ?

1) L'étendue de la caractéristique sur l'échelle de la pression capillaire est liée à l'étendue de la distribution porométrique. Par comparaison entre l'allure de la caractéristique représentée et la figure 3.6, on voit que le phénomène de percolation de la phase liquide en début d'imbibition (hautes pressions capillaires) n'est pas apparent. Les raisons possibles en ont été données en fin de paragraphe 1.2.3. Dans ces conditions, la pression maximale $h_c = 50$ cm correspond au diamètre de pore minimal qu'on peut calculer au moyen de la loi de Laplace :

$$h_{c \max} = \frac{1}{\rho_l g} \frac{4\sigma}{d_{\min}} \quad d_{\min} = 59 \mu\text{m}$$

Cet ordre de grandeur situe le matériau dans la catégorie des corps macroporeux les plus grossiers sur la figure 3.8.

Le diamètre maximal des pores peut quant à lui être estimé par la hauteur du segment rectiligne (appelé « *frange capillaire* » en sciences du sol) sur la caractéristique d'imbibition (10 cm). La saturation apparente (incluant un certain volume d'air piégé, § 1.2.2, Fig. 3.6) est atteinte dès la pression capillaire qui permet de remplir le plus gros pore de la distribution. On obtient ici un diamètre maximal de **0.3 mm** (300 μm) environ.

Rappelons que sur une caractéristique de drainage, la hauteur de la frange capillaire indique non le diamètre maximal, mais le diamètre critique qui correspond au seuil de percolation de l'air (Fig. 3.6). La frange capillaire est généralement plus apparente sur une courbe de drainage que sur une caractéristique d'imbibition.

2) A chaque incrément de z à $z - \Delta z$, la zone grisée (Fig. 3.19) se décale vers le bas sur la caractéristique. Elle perd une bande de largeur Δz en haut et en gagne une en bas. La hauteur d'eau $\Delta H(z)$ qui a pénétré dans l'échantillon est donc donnée par :

$$\Delta H(z) = [\theta(z) - \theta(z + a)] \Delta z$$

3) La formule de récurrence qui pourra donner la caractéristique est donc :

$$\theta(z) = \theta(z + a) + \frac{\Delta H(z)}{\Delta z}$$

4) La première pénétration de liquide mesurable est observée au pas $z = z_0$. Au cours des pas qui suivent, tant que $z > z_0 - a$, $\theta(z + a)$ est nul et les premiers points de la caractéristique se déduisent directement de $\Delta H(z)$. Au delà, $\theta(z + a)$ est connu et la récurrence peut être poursuivie.

A.3 EGOUTTAGE ET CENTRIFUGATION

EXERCICE

On utilise dans cet exercice la même représentation de la caractéristique capillaire et de la répartition de la saturation dans un échantillon de hauteur a (fig. 3.20). On ignore les effets d'hystérésis et on raisonne comme si la caractéristique capillaire était unique.

1) On laisse égoutter à l'air libre un échantillon après l'avoir totalement saturé d'eau. A l'équilibre, à quelle cote z se positionne la base de l'échantillon dans la représentation 3.20 ? Quelle est la quantité d'eau qui s'égoutte selon la nature pomométrique du matériau ? Est-il possible que pas une goutte ne sorte ?

2) La centrifugation revient à placer l'échantillon dans un champ gravitaire $g' > g$. La caractéristique capillaire du matériau sous la forme $P_c(\theta)$ est-elle modifiée ? Quelle transformation dans le graphique 3.20 donne la nouvelle caractéristique $h'_c(\theta)$?

3) L'échantillon égoutté dans les conditions de la question 1) est soumis à centrifugation. Représenter la répartition de la saturation à l'équilibre et la nouvelle saturation moyenne.

4) Un échantillon de teneur en eau moyenne quelconque θ_m dans l'état d'équilibre représenté sur la figure 3.20 dans le champ gravitaire normal est soumis à centrifugation par valeurs progressivement croissantes de g' . Représenter qualitativement l'évolution de l'état d'équilibre. A partir de quelle moment commence-t-on à extraire de l'eau de l'échantillon ?

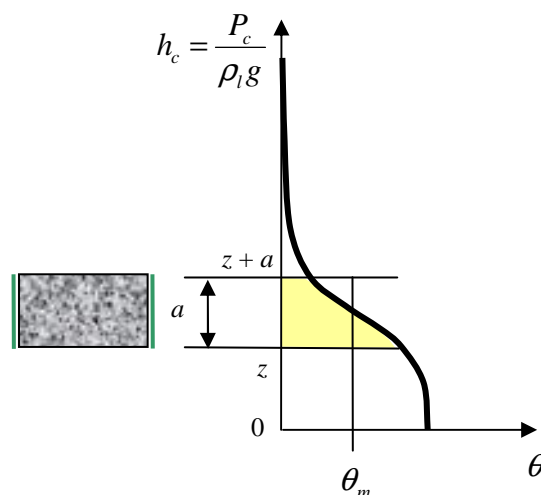


Fig. 3.20

5) On a supposé au départ que la caractéristique capillaire sous la forme $P_c(\theta)$ est unique, ce qui revient à dire que toutes les évolutions se déroulent sur la caractéristique de drainage primaire. Est-ce justifié pour toutes les opérations considérées ?

Illustration quantitative sur tableur

a) Générer une série de valeurs de h_c au pas de 0.2 cm entre 0 et 20 cm. Programmer une caractéristique capillaire de Van Genuchten [3.2] avec :

$$\theta_{r,m} = 0, \quad \theta_s = \varepsilon = 0.3, \quad h_{c0} = 10 \text{ cm}, \quad n = 4, \quad m = 1 - 1/n.$$

b) Programmer la sommation qui donne la teneur en eau moyenne d'un échantillon de hauteur 5 cm placé dans les conditions d'égouttage de la question 1). Alors ?

c) Programmer la caractéristique $h'_c(\theta)$ du matériau centrifugé sous $g' = xg$ en prévoyant le libre choix de x . Programmer la teneur en eau moyenne dans l'échantillon de hauteur 5 cm égoutté puis centrifugé (question 3). Pour combien de g obtient-on une teneur en eau inférieure à 0.01 ? Procéder par tâtonnement.

d) (Question 4) Un échantillon du matériau est à l'équilibre sous gravité normale avec une teneur en eau moyenne de 0.05. A combien de g commence-t-il à perdre de l'eau ?

1) La répartition hydrostatatique de la pression capillaire s'établit dans un échantillon saturé dès qu'on le place en position d'égouttage. A l'équilibre, la pression du liquide décroît à altitude croissante, tandis que la pression capillaire augmente. Elle est minimale à la base de l'échantillon. L'eau ne peut se maintenir dans l'échantillon que si aux frontières la pression capillaire est positive ou nulle en tout point. A l'équilibre, la pression capillaire est donc nulle à la base de l'échantillon.

L'état d'équilibre en fin d'égouttage est représenté à gauche Fig. 3.21-a. On voit que la teneur en eau moyenne dépend essentiellement de la hauteur de l'échantillon a et de la forme de la caractéristique capillaire.

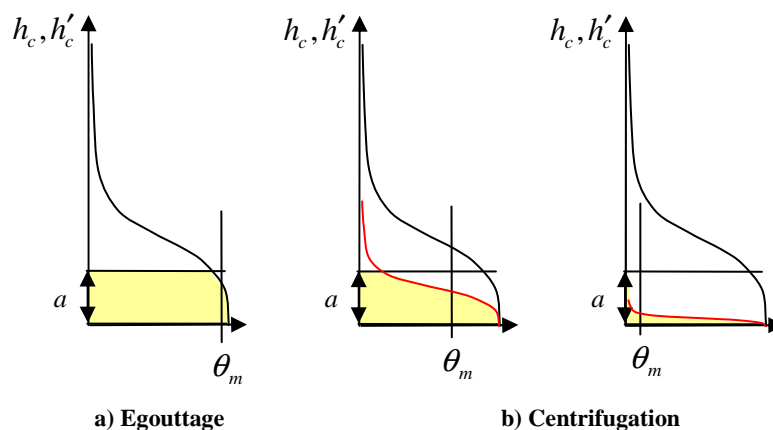


Fig. 3.21 Egouttage et centrifugation d'un échantillon initialement saturé

L'absence totale d'égouttage est possible dans le cas où la hauteur de l'échantillon est inférieure à la **frange capillaire**, représentant en colonne d'eau la pression capillaire en deçà

de laquelle le matériau reste saturé en drainage. Selon le schéma du paragraphe 1.2.2, cela correspond au seuil de percolation de l'air au drainage. Ce point est généralement appelé *pression d'entrée d'air*. Sous entendu « à coeur », car une pénétration superficielle de l'air sans effet très visible sur la saturation moyenne précède le stade de la percolation.

2) La relation $P_c(\theta)$ découle de la loi de Laplace [1.1] dans laquelle la courbure interfaciale est fonction de θ via la morphologie de l'espace poreux. Seule la tension interfaciale figure dans cette relation et non la gravité. Celle ci apparaît en revanche si on exprime la pression capillaire sous la forme h_c d'une colonne d'eau, ce qui facilite le traitement des problèmes notamment hydrostatiques dans le champ de la pesanteur. C'est l'usage en science des sols. Modifier la valeur de la gravité en centrifugeant, cela revient, à saturation et par conséquent à pression capillaire donnée, à diviser la hauteur représentative h_c par le rapport $x = g'/g$. La caractéristique capillaire $h'_c(\theta)$ s'obtient par affinité de rapport $1/x$ selon l'axe h_c (Fig. 3.21).

3) L'état d'équilibre de l'échantillon sous centrifugation est représenté Fig. 3.21. On voit que l'aire grisée et la teneur en eau moyenne correspondante diminuent à mesure que g' augmente. La centrifugation concentre l'eau à la base de l'échantillon et lui confère une répartition de plus en plus contrastée à mesure que la gravité augmente. Lorsque la gravité normale sera rétablie, si la centrifugation a été suffisamment poussée, la saturation se redistribuera dans l'échantillon de façon quasi uniforme à un niveau très bas.

4) Pour un échantillon initialement non saturé, tant que la pression capillaire est positive dans tout l'échantillon, aucun égouttage n'a lieu. Sous gravité croissante, la seule évolution possible dans un premier temps est une redistribution de la saturation qui conserve l'aire grisée et la teneur en eau moyenne (Fig. 3.22-a et b). Arrive le moment où la pression capillaire atteint la valeur nulle à la base de l'échantillon (stade c). Alors commence le drainage qui se poursuit dès lors comme précédemment (stade d).

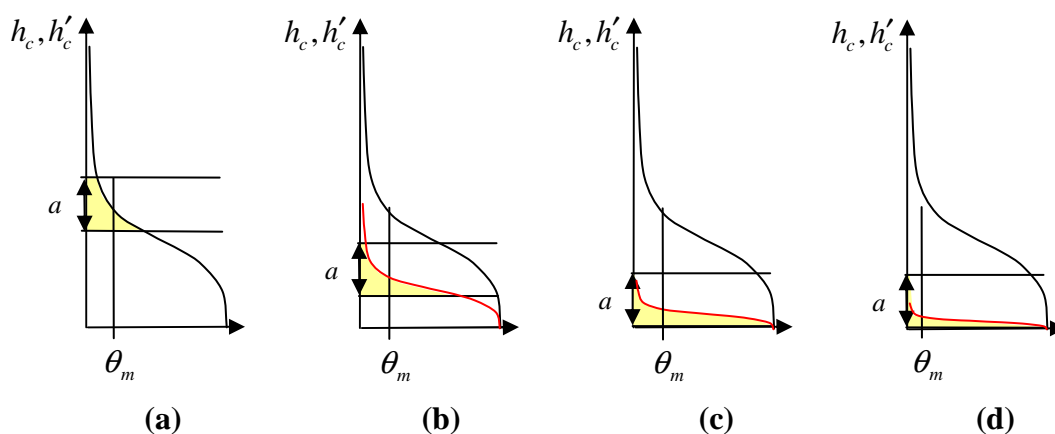


Fig. 3.22 Centrifugation d'un échantillon non saturé

5) Dans le cas d'un échantillon initialement saturé, on voit sur la figure 3.21 que tous les points de l'échantillon subissent une décroissance de la saturation. On reste donc sur la courbe de drainage durant tout le processus.

En revanche, pour un échantillon initialement non saturé, la figure 3.22 montre que la redistribution d'une quantité d'eau constante aux stades a, b, c entraîne la baisse de la teneur

en eau à la partie supérieure de l'échantillon, mais son augmentation à la base. Les parties inférieures de l'échantillon subissent donc une réimbibition, laquelle suit une trajectoire différente de la caractéristique de drainage primaire. Difficile de prendre en compte cet effet d'hystérésis, puisque la trajectoire suivie n'est même pas la caractéristique d'imbibition primaire. Les distributions de saturation selon les caractéristiques indiquées en rouge ne sont donc pas exactes.

Illustration quantitative

a) Cette caractéristique capillaire (Fig. 3.23) s'étendant jusqu'à $h_c = 0.3$ m environ est celle d'un matériau macroporeux grossier (voir Fig. 3.8). Considérée comme une caractéristique de drainage primaire, le choix d'une saturation résiduelle au drainage nulle appelle les remarques du paragraphe 3.1.3.

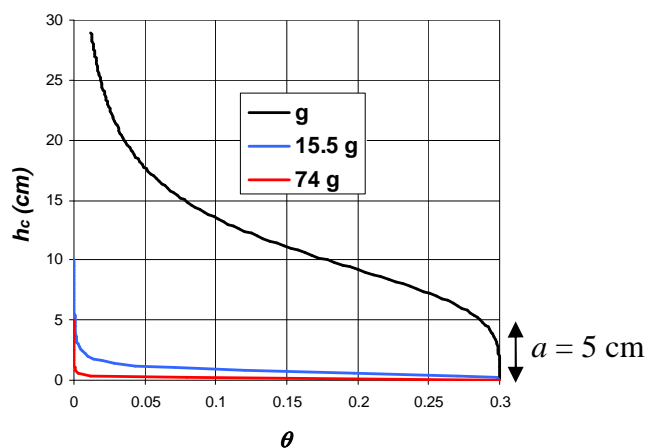


Fig. 3.23 Caractéristiques capillaires sous gravité croissante

b) Pour obtenir la saturation moyenne de l'échantillon, il faut programmer sur les lignes du tableau allant jusqu'à $h_c = 5$ cm la formule de récurrence :

$$X_i = X_{i-1} + \frac{1}{a} \left(\frac{\theta_{i-1} + \theta_i}{2} \right) (h_{ci} - h_{ci-1})$$

Comme on pouvait s'y attendre en voyant la figure 3.23, on obtient une valeur très proche de la saturation totale, $\theta_m = 0.287$. Même avec des matériaux aussi grossiers, l'égouttage gravitaire est inefficace.

c) La saturation moyenne passe au dessous de 0.01 pour **74g**.

d) Le même procédé de tâtonnement montre que la saturation moyenne d'un échantillon dont la base est à pression capillaire nulle est de 0.05 pour **15.5g**. C'est à partir de là que commence l'extraction de l'eau d'un échantillon de saturation moyenne initiale 0.05. Avec les réserves relatives aux effets d'hystérésis déjà indiquées question 5.

A.4 DISTRIBUTIONS POROMETRIQUES ET EQUILIBRE HYDROSTATIQUE SUR SITE

En hydrologie des sols non saturés, on rencontre rarement sur site des sols homogènes. Le sol est généralement stratifié, et on peut dans une certaine mesure définir sur la verticale un certain nombre d'« horizons », chacun étant caractérisé par une distribution porométrique propre. L'exercice qui suit illustre la relation entre la porométrie de chacun des horizons et la répartition de teneur en eau sur une verticale qu'on peut en principe observer sur site dans les conditions de l'équilibre hydrostatique en présence d'une nappe phréatique.

L'équilibre hydrostatique est une référence, mais n'est jamais réalisé dans les conditions naturelles. Il est perturbé en permanence par les sollicitations à la surface du sol et dans la couche superficielle (pluie, évaporation et prélèvement d'eau par les plantes) ainsi qu'en profondeur (variation du niveau de la surface libre de l'aquifère en liaison avec les mouvements hydrologiques à l'échelle régionale).

Dans l'exercice qui suit, la porométrie des horizons est caractérisée par injection de mercure. Pour qui dispose d'un porosimètre, ce procédé est certainement plus facile à mettre en oeuvre que la détermination de la caractéristique capillaire par drainage ou imbibition à l'air libre (§ 3.1) pour laquelle on ne trouve pas commercialement de dispositifs automatisés et qui ne donne accès qu'à une partie limitée de la caractéristique. La plaque de pression (§ 3.2) couvre un domaine de pression capillaire (Fig. 3.16) suffisant pour caractériser la porométrie de la plupart des sols et nettement plus large (jusqu'à 1000 m colonne d'eau) que celui qu'on peut rencontrer sur site à l'équilibre hydrostatique en présence d'une nappe phréatique.

L'inconvénient de la porométrie au mercure est cependant la petite taille des échantillons. Comme on l'a indiqué au § 1.1.5, les sols naturels peuvent présenter plusieurs échelles de structuration, surtout dans les horizons superficiels, de sorte que la taille centimétrique n'est pas toujours pertinente et produit souvent une caractérisation peu reproductible d'un échantillon à l'autre.

EXERCICE (sur tableur)

Pour des échantillons prélevés dans trois horizons d'un site, l'injection de mercure a donné les caractéristiques indiquées dans le tableau ci-après. Le logiciel du porosimètre donne le volume de mercure pénétré en mL/g en fonction du diamètre de pores potentiellement accessibles en μm . Il indique par ailleurs la porosité ε du matériau (première ligne du tableau).

- 1) Qualifier ces trois sols d'un point de vue porométrique.
- 2) L'injection de mercure est assimilable à un drainage (à discuter). Etablir à partir du tableau la caractéristique de drainage de chaque horizon sous la forme usuelle en hydrologie des sols non saturés $h_c(\theta)$. Tension interfaciale de l'eau vis à vis de l'air : 0.073 N/m.
- 3) Représenter graphiquement les répartitions hydrostatiques selon la verticale de la teneur en eau au cours du drainage en présence d'une nappe dont la surface libre est placée aux profondeurs successives 5 m, 10 m, 20 m.

Horizon (profondeur)	0-3 m	3-5 m	> 5 m
Porosité	0.45	0.41	0.25
D, microns	Vol mercure (mL/g)	Vol mercure (mL/g)	Vol mercure (mL/g)
407.	0	0	0
263.	0.0036	0.0026	0.0011
187.	0.0116	0.0066	0.0033
133.	0.0206	0.0111	0.0054
97.4	0.0374	0.0163	0.0075
69.2	0.0527	0.0286	0.0102
49.1	0.0728	0.0516	0.015
34.8	0.0939	0.0861	0.0238
24.7	0.1139	0.1241	0.0409
17.5	0.1323	0.1527	0.056
12.4	0.1474	0.1744	0.0734
8.79	0.1596	0.1903	0.0908
5.98	0.1639	0.1966	0.0988
4.25	0.1712	0.2055	0.1106
3.08	0.1771	0.2125	0.1184
2.19	0.1823	0.2171	0.1233
1.55	0.1867	0.2203	0.1266
1.09	0.1906	0.2226	0.129
0.763	0.1947	0.2244	0.1307
0.549	0.1984	0.2262	0.131
0.389	0.2025	0.2276	0.1316
0.274	0.2072	0.2291	0.1321
0.194	0.2125	0.2307	0.1329
0.137	0.2186	0.232	0.1338
0.0972	0.2272	0.2338	0.1347
0.0688	0.2378	0.2358	0.1358
0.0487	0.2483	0.238	0.1371
0.0345	0.2602	0.2408	0.1386
0.0244	0.2729	0.2439	0.1405
0.0172	0.2867	0.2472	0.1426
0.0122	0.297	0.2509	0.1453
0.0086	0.3029	0.2543	0.1478
0.0061	0.307	0.2573	0.151
0.0043	0.3095	0.2593	0.1527
0.003	0.311	0.2609	0.154

1) Les caractéristiques d'injection (après conversion des mL/g en mL/mL, § 3.3.1) représentées sur la figure 3.24-a montrent que les trois horizons ont une grande partie de leur porosité dans le domaine des diamètres supérieurs à 1 μm . Une partie non négligeable de la porosité est cependant de plus petite taille, allant jusqu'à 10 nanomètres au moins. Pour les deux horizons inférieurs, on peut s'interroger sur la nature de ce volume relativement faible de mésopores : s'agit-il d'une véritable porosité intergranulaire ou d'une microrugosité de la surface des grains ? En revanche, le doute n'est pas permis pour l'horizon supérieur qui présente un volume important de pores fins.

2) L'injection de mercure se distingue d'un drainage immiscible par l'absence de piégeage de la phase mouillante (le vide ne se laisse pas piéger). Or ce piégeage ne se manifeste pas

nécessairement non plus lors du drainage d'eau à l'air libre, pour les raisons données au paragraphe 3.1.3. Dans ces conditions, les deux processus sont parfaitement similaires.

En supposant l'eau parfaitement mouillante, la caractéristique de drainage à l'air libre s'obtient en associant à chaque diamètre de pore la pression capillaire exprimée en colonne d'eau :

$$h_c = \frac{1}{\rho_l g} \frac{4\sigma}{d}$$

Comme indiqué au paragraphe 3.3.1, la teneur en eau correspondante s'obtient par la différence entre la porosité (donnée par le porosimètre) et le volume poreux occupé par le mercure. Or celui-ci est donné par unité de masse de l'échantillon (mL/g) et non par unité de volume. La transposition se fait par le rapport de la porosité au volume (mL/g) pénétré dans l'échantillon en fin d'injection (dernière ligne du tableau). On peut aussi multiplier les volumes par la masse volumique sèche ou « densité apparente » de l'échantillon (§ 2.2.1), qui figure parmi les données fournies par le porosimètre.

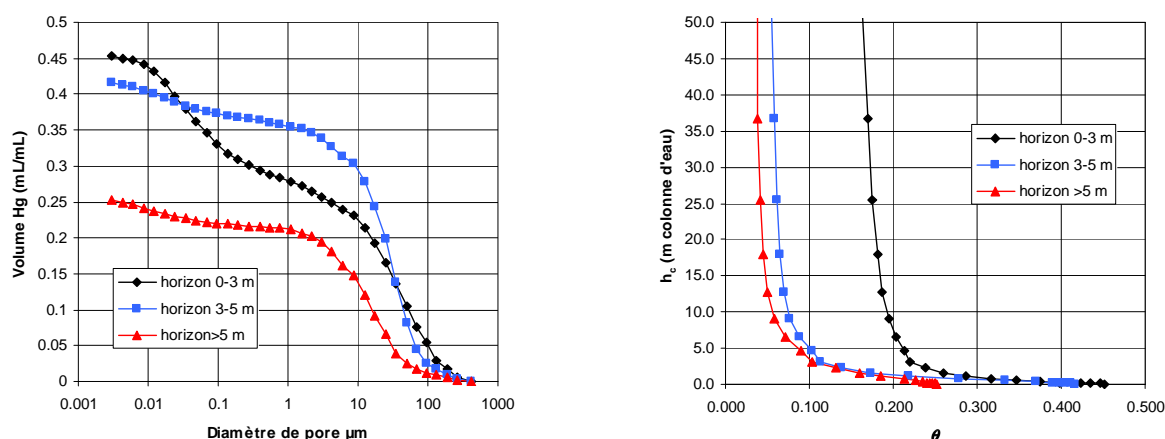


Fig. 3.24 (a) Caractéristiques d'injection du mercure (b) Caractéristiques capillaires dans la présentation $h_c(\theta)$

Une réserve peut être faite sur la porosité réelle qui n'est pas toujours accessible en totalité en fin d'injection du mercure (§ 3.3.2). Les caractéristiques d'injection semblent indiquer que c'est le cas pour les sols étudiés (pente non nulle en fin d'injection fig. 3.24-a), mais en l'absence de mesure indépendante de la porosité, on ne peut pas en tenir compte.

Les caractéristiques $h_c(\theta)$ obtenues (Fig. 3.24-b) ont été limitées à la hauteur 50 m. Chacune d'elles peut s'interpréter comme la répartition de teneur en eau à l'équilibre hydrostatique dans un sol homogène sur une verticale, au dessus du niveau d'une surface libre placée à l'ordonnée 0 (§ A.1). Bien que le calcul suppose qu'aucun piégeage n'a lieu, la figure 3.24-b ainsi tronquée donne l'illusion que les courbes présentent une asymptote qu'il serait tentant d'interpréter comme une saturation résiduelle. C'est peut-être une nouvelle façon d'interpréter la notion, contestée en physique des sols, de saturation résiduelle : ce serait la saturation minimale observable en pratique sur site par drainage ...

Notons encore qu'un drainage à l'air libre jusqu'à la hauteur d'eau 50 m est irréalisable sur échantillon au laboratoire (§ 3.1.1) car une pression de liquide inférieure à 10 m d'eau ne peut être transmise sans cavitation. Sur site, la pression est transmise par le sol, au sein duquel la pression liquide peut être négative.

3) Sur la figure 3.25, une couleur de fond a été adoptée pour chaque horizon. Les trois caractéristiques capillaires sont représentées en traits fins, trois fois chacune, avec des translations verticales correspondant aux trois niveaux de la surface libre. Les lignes épaisses superposées donnent les trois profils de teneur en eau. Chacun est obtenu en retenant sur chacune des caractéristiques la partie située dans l'horizon qu'elle caractérise.

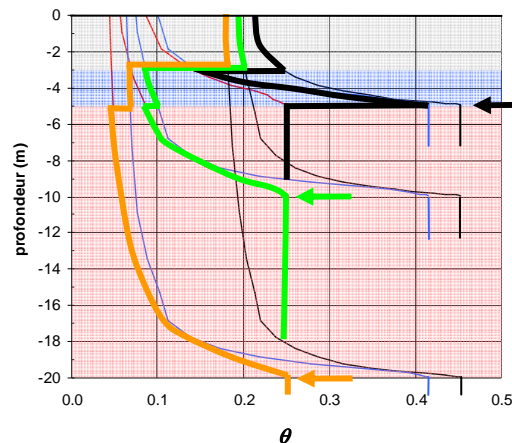


Fig. 3.25 Répartition verticale de la teneur en eau pour trois niveaux de surface libre indiqués par les flèches.

Les profils de teneur en eau sont discontinus à la limite entre deux horizons, bien que la répartition hydrostatique de la pression soit évidemment continue puisqu'elle s'identifie avec l'altitude. Cela illustre le caractère « contingent » de la variable θ (Chap. 1, § 3.4), contrairement à la pression qui est une variable d'état.

L'horizon supérieur, bien qu'il soit soumis aux plus fortes pressions capillaires, conserve une saturation relativement élevée, même pour les plus bas niveaux de nappe. C'est dû à sa plus grande teneur en pores fins.

A.5 BARRIERE CAPILLAIRE

Comme le montre le paragraphe précédent, lorsqu'on a affaire à un volume occupé par différents matériaux poreux ayant des distributions porométriques très différentes, d'importants contrastes de saturation pourront apparaître entre les matériaux à porométrie grossière et ceux dont la porométrie est plus fine dans des conditions de pression capillaire contrôlées par un niveau de nappe libre ou par tout autre circonstance.

L'effet de barrière capillaire exploite ce fait dans le but de préserver de l'incursion de l'eau capillaire une cavité souterraine destinée au stockage de matériaux, des déchets industriels par exemple, qu'on veut isoler de l'environnement pour éviter la pollution par diffusion dans l'eau du sol. On interpose pour cela entre les parois de la cavité et le sol environnant une couche de matériau poreux jouant le rôle d'isolant hydrique, fait de graviers et de sable grossier. Lorsque le sol environnant se trouve soumis à une pression capillaire faible sous l'effet d'une remontée de la nappe phréatique ou de l'infiltration des eaux de pluie, il peut

atteindre une saturation élevée. Le matériau d'isolation hydrique au contraire, si sa porométrie est bien choisie, pourra rester sous cette même pression capillaire dans un état de très faible saturation en liquide.

La barrière capillaire a pour fonction de rompre la contiguïté de la phase liquide entre la cavité et son environnement. On empêche ainsi, d'une part la diffusion en phase liquide des matières polluantes, d'autre part le transport de l'eau liquide elle-même. On peut dire de ce point de vue que son rôle est symétrique de celui de la cellule poreuse à distribution porométrique fine employée par exemple dans le tensiomètre (§ 2.1), dont le rôle est au contraire d'assurer la contiguïté de la phase liquide et d'interdire la traversée à la phase gazeuse. Toutes deux jouent dans un certain domaine de pression capillaire le rôle de paroi semi perméable, l'une vis à vis du liquide, l'autre vis à vis du gaz.

Le terme de barrière capillaire ne doit pas faire illusion, elle ne met pas la cavité à l'abri de l'« humidité », car elle n'empêche pas dans les conditions de l'équilibre la transmission du taux de saturation de la vapeur, lequel est, dans les conditions régnant généralement sous terre, très voisin de l'unité. Cette humidité relative quasi saturante règne potentiellement à l'équilibre dans l'atmosphère de la cavité, et tout ce qui y est entreposé y est exposé. Tout objet tant soit peu hygroscopique est donc susceptible d'atteindre à terme une saturation en liquide élevée.

De ce point de vue, le fonctionnement d'une barrière capillaire doit être reconsidéré du point de vue des transferts d'humidité et de leur dynamique. A travers la barrière capillaire, le transport d'humidité ne peut se produire que par diffusion de la vapeur d'eau, mode de transport dont l'efficacité est sans commune mesure avec celle du transport direct en phase liquide. Son rôle effectif vis à vis de l'humidité est ainsi, non d'empêcher une trop forte humidification des matières entreposées, mais de la ralentir considérablement.

On objectera non sans pertinence que le même résultat serait obtenu en disposant lesdites matières sur des supports non poreux, l'atmosphère de la cavité jouant un rôle tout aussi efficace pour limiter le transport d'humidité. C'est ainsi que fonctionne le « vide sanitaire » ménagé sous les constructions, dont l'efficacité peut être en outre augmentée par ventilation naturelle ou forcée. Mais n'accablons pas les adeptes de la barrière capillaire, qui peut trouver des applications utiles, en particulier lorsqu'elle doit assurer à la fois sa fonction d'isolation hydrique et une fonction mécanique de matériau porteur.

A.6 LE DEVENIR DE L' AIR OCCLUS DURANT L'IMBIBITION

EXERCICE : de l'art de coincer la bulle

On étudie l'occlusion d'air durant l'imbibition primaire dans un échantillon exposé à l'atmosphère à pression constante P_a . On note P_l la pression du liquide qui est parfaitement mouillant et $P_c = P_a - P_l$ la pression capillaire, positive et décroissant au cours de l'imbibition. La pression P_b dans la bulle piégée peut être différente de la pression P_a qui règne dans la phase gazeuse connectée à l'ambiance.

La région de l'espace poreux étudiée est un cylindre de diamètre D à extrémités hémisphériques. Le volume de cette cavité est $V_0 = n \times \pi D^3 / 6$ c'est à dire n fois le volume de la sphère de diamètre D . Son entrée est contrôlée par des pores de diamètre inférieur qui sont remplis de liquide

dès que la pression capillaire a la valeur requise, piégeant alors une bulle dont le volume V_b est initialement V_0 (situation **a**) et diminue ensuite.

1) Dans la situation **a**, l'interface capillaire vient de prendre appui sur les parois de la cavité, l'air piégé est encore à la pression P_a . Exprimer la pression capillaire et la pression du liquide.

On définit le diamètre caractéristique $D_0 = 4\sigma / P_a$. Calculer sa valeur pour l'atmosphère standard 1 bar et la tension interfaciale de l'eau, $\sigma = 0.073$ N/m. Quel rôle joue-t-il pour la pression du liquide au stade **a** ?

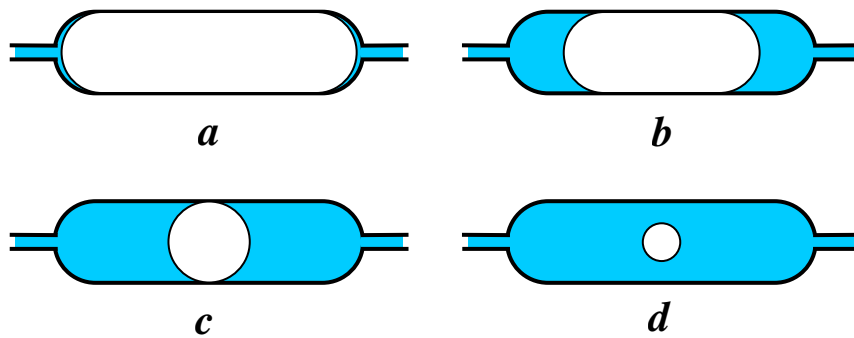


Fig. 3.26 Devenir de l'air piégé

2) Appliquer l'équation d'état des gaz parfaits aux situations **a** et **b** et en déduire la relation entre les rapports V_b / V_0 et P_c / P_a .

3) Exprimer la pression capillaire dans la situation **c** où se forme une bulle sphérique de diamètre D . A quelle condition cela peut-il se produire pour une pression capillaire positive ?

4) Dans la situation **d**, on note D/x ($x > 1$) le diamètre de la bulle sphérique comprimée. Exprimer le rapport P_c / P_a en fonction de x et donner l'allure de la courbe représentative. Selon les valeurs de n et de D_0/D , quelle est la position du maximum par rapport à $x = 1$? Quel est le sort de la bulle après le stade **c** ?

1) L'air est piégé au moment où les accès à la cavité se remplissent de liquide, avec une interface hémisphérique de même diamètre. La pression capillaire continue à diminuer, le rayon de courbure de l'interface augmente et elle devient une calotte sphérique appuyée à l'extrémité du tube. Cela n'entraîne aucune variation notable du volume de liquide, ni de la pression dans la bulle piégée. Le stade **a** est atteint quand l'interface capillaire peut s'appuyer sur les parois de la cavité. Alors :

$$P_c = \frac{4\sigma}{D} \quad P_l = P_a - \frac{4\sigma}{D}$$

Pour l'eau, et sous atmosphère de 1 bar, le diamètre caractéristique est :

$$D_0 = \frac{4\sigma}{P_a} = 2.9 \mu\text{m}$$

Si $D > D_0$, la pression du liquide est positive au stade *a*, négative sinon. Notons au passage que pour les poreux comportant des pores de taille inférieure à D_0 , il est impossible de déterminer la totalité des caractéristiques capillaires par le dispositif hydrostatique décrit au paragraphe 3.1.1.

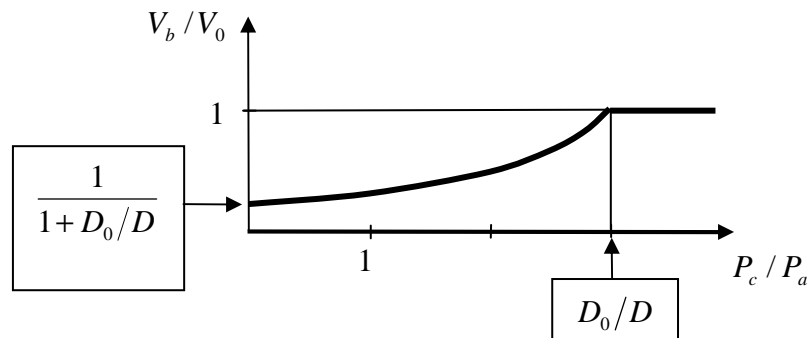
2) La pression capillaire continue à diminuer. Le volume de la bulle piégée diminue, sa pression P_b augmente donc au delà de la valeur initiale au stade *a*, P_a , mais le rayon de l'interface reste constant ainsi que la pression capillaire « locale ». La loi de compression isotherme s'écrit :

$$P_b V_b = P_a V_0 \quad \text{avec} \quad P_b = P_l + \frac{4\sigma}{D} = P_a - P_c + \frac{4\sigma}{D}$$

Ce qui peut s'écrire :

$$\frac{V_b}{V_0} = \frac{1}{1 + \frac{D_0}{D} - \frac{P_c}{P_a}}$$

L'évolution du volume piégé peut être représentée ainsi :



La compression subie par la bulle piégée lorsqu'on arrive à la pression capillaire nulle (submersion du poreux) est d'autant plus importante que le diamètre D est petit par rapport au diamètre caractéristique D_0 . Globalement, la compression de l'air piégé en fin d'imbibition est d'autant plus importante que la distribution porométrique est plus fine.

3) La situation *c* est atteinte lorsque $V_b = V_0/n$, alors :

$$\frac{P_c}{P_a} = 1 + \frac{D_0}{D} - n$$

Pour que cela puisse se produire avant que la pression capillaire soit nulle, il faut que $D < D_0/(n-1)$. Pour une forme de cavité donnée, c'est dans les milieux à porométrie fine qu'on passera à ce nouveau stade de compression de l'air piégé le plus tôt avant la fin de l'imbibition.

4) Au stade d , le volume de la bulle est réduit d'un facteur nx^3 par rapport au stade a où la pression était P_a . La pression est donc multipliée par ce même facteur. On a successivement :

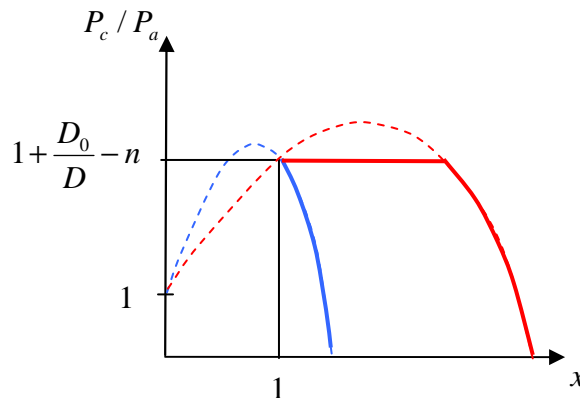
$$P_b = P_a nx^3 \qquad P_l = P_a nx^3 + \frac{4\sigma}{D/x} \qquad P_c = P_a - P_l$$

$$\frac{P_c}{P_a} = 1 + \frac{D_0}{D}x - nx^3$$

La courbe représentative de cette fonction présente un maximum pour :

$$x = x_m = \left[\frac{D_0}{3nD} \right]^{1/2}$$

Les deux cas représentés en bleu et en rouge sur la figure ci dessous peuvent se présenter, selon la position de x_m par rapport à l'unité. L'évolution d commence en $x = 1$ et la pression capillaire décroît par la suite. La trajectoire bleue est donc possible. En revanche, la trajectoire en tirets rouges ne peut être suivie dès $x = 1$, puisqu'elle représente une pression capillaire croissante. La bulle va donc subir une brutale compression pour atteindre le second diamètre compatible avec le niveau de pression capillaire, avant de poursuivre sa compression régulière.



Le premier cas (bleu) se présente pour $D > D_0/3n$. On voit à nouveau que c'est pour les cavités de petit diamètre que l'effet de compression est le plus sévère (trajectoire rouge).

La conclusion qui s'impose est que même en se restreignant à une géométrie particulièrement simple de la cavité, il est bien difficile de prévoir les effets de la compression de l'air piégé sur la caractéristique capillaire d'imbibition.

Il ressort néanmoins de ces calculs que les effets de compression sont à toutes les étapes d'autant plus importants que la distribution porométrique est plus fine. Selon la question 2), les poreux les plus grossiers dont tous les pores sont de taille nettement supérieure au diamètre caractéristique de $2.9 \mu\text{m}$ (pour l'eau sous atmosphère standard) seront peu sujets à la compression de l'air occlus. Ils subiront pleinement les effets du piégeage à l'imbibition comme si l'air était incompressible, et ont des chances de présenter un important déficit de saturation à la pression capillaire nulle. Pour les poreux à distribution porométrique fine au

contraire, l'air piégé sera très vite comprimé de façon importante, et son volume pourra devenir négligeable en fin d'imbibition à la pression capillaire nulle.

A.7 LA NUCLEATION AU DRAINAGE

La nucléation est susceptible de se produire en milieu poreux quand la pression du liquide est inférieure à la pression de vapeur saturante, c'est à dire en pratique négative. La question ne se pose donc que pour les matériaux à porométrie suffisamment fine pour que la pression du liquide puisse, avec le procédé de drainage employé, devenir négative avant le drainage complet du matériau.

La question ne se pose pas non plus pour les procédés de drainage qui n'autorisent pas la pression du liquide à devenir négative, en particulier le drainage par dépression hydrostatique (§ 3.1.1), et bien entendu la plaque de pression (§ 3.2). En revanche, la nucléation pourra être observée au drainage avec le contrôle osmotique de la pression liquide (§ 3.1.1) et les procédés de contrôle de la pression de vapeur qui seront abordés au chapitre 4.

Rappelons aussi que la nucléation ne se produit pas nécessairement quand les conditions en sont réunies, le fluide pouvant rester à l'état de liquide métastable. C'est un phénomène en grande partie aléatoire, favorisé par des facteurs circonstanciels comme la présence d'aspérités ou de poussières.

Pour que la nucléation puisse avoir lieu effectivement en un point donné de l'espace poreux, il faut que la bulle de vapeur qui apparaît, dont le diamètre est déterminé selon la loi de Laplace par la pression du liquide, puisse tenir dans le pore où elle se forme (annexe Chap. 2, § A.1.3). Or ce diamètre, infini pour la pression de liquide nulle, devient de plus en plus petit à mesure que la pression liquide devient plus négative. Au cours du drainage, l'éventuelle nucléation concernera donc les pores dans l'ordre des tailles décroissantes. Il en est de même pour l'occupation des pores par l'atmosphère ambiante pénétrant le poreux à partir des frontières de l'échantillon. Mais pour un diamètre de pore donné, la pénétration de l'atmosphère ambiante se produit pour une pression du liquide différente de la pression de nucléation.

L'exercice suivant permet de fixer quelques ordres de grandeur.

EXERCICE (sur tableur)

On étudie la nucléation en poreux pour un drainage sous atmosphère de 1 bar, poussé jusqu'à la pression capillaire 100 bars. La tension superficielle de l'eau est $\sigma = 0.073$ N/m.

Générer une série logarithmique de pressions capillaires de 0.1 à 100 bars comportant 10 valeurs par décade.

Programmer sur les colonnes suivantes : a) la pression du liquide b) le diamètre des pores pénétrables par l'atmosphère ambiante c) le diamètre des pores où la nucléation peut se produire.

Commenter les résultats.

Les grandeurs demandées en a), b), c) sont respectivement données par les relations :

$$P_l = P_c - P_a \quad D_{pénétr} = \frac{4\sigma}{P_c} \quad D_{nucl} = -\frac{4\sigma}{P_l}$$

P_c bar	P_l bar	diamètre pénétrable microns	diamètre nucléation microns
0.10	0.90	29.200	
0.13	0.87	23.194	
0.16	0.84	18.424	
0.20	0.80	14.635	
0.25	0.75	11.625	
0.32	0.68	9.234	
0.40	0.60	7.335	
0.50	0.50	5.826	
0.63	0.37	4.628	
0.79	0.21	3.676	
1.00	0.00	2.920	∞
1.26	-0.26	2.319	11.277
1.58	-0.58	1.842	4.992
2.00	-1.00	1.463	2.934
2.51	-1.51	1.162	1.931
3.16	-2.16	0.923	1.350
3.98	-2.98	0.733	0.980
5.01	-4.01	0.583	0.728
6.31	-5.31	0.463	0.550
7.94	-6.94	0.368	0.421
10.00	-9.00	0.292	0.324
12.59	-11.59	0.232	0.252
15.85	-14.85	0.184	0.197
19.95	-18.95	0.146	0.154
25.12	-24.12	0.116	0.121
31.62	-30.62	0.092	0.095
39.81	-38.81	0.073	0.075
50.12	-49.12	0.058	0.059
63.10	-62.10	0.046	0.047
79.43	-78.43	0.037	0.037
100.00	-99.00	0.029	0.029

La nucléation est impossible sous atmosphère ambiante de 1 bar pour les corps macroporeux dont tous les pores sont de taille supérieure à 2.9 μm, notamment les sables et limons les plus grossiers et les grès (Fig. 3.8).

Les deux diamètres de pore calculés diffèrent sensiblement pour les pressions capillaires allant de 1 à 10 bar environ, ce qui correspond à la pénétration potentielle de l'atmosphère dans les pores de 3 à 0.3 μm. Pour les pores de plus petite taille, la pénétration de l'atmosphère ambiante et la nucléation ont lieu pratiquement pour la même pression capillaire, peu différente en valeur absolue de la pression du liquide.

La pénétration de l'atmosphère ambiante est contrôlée au début du drainage par le processus de percolation (§ 1.2.2, Fig. 3.6), qui restreint la pénétration de l'atmosphère dans les pores.

Trois situations peuvent se présenter en ce qui concerne l'interférence de la nucléation avec le processus de percolation.

- Si la distribution porométrique du milieu est suffisamment grossière pour que le processus de percolation soit pratiquement achevé avant la pression capillaire de 1 bar où la nucléation est susceptible de se produire, celle-ci n'aura aucun effet sur la caractéristique capillaire. En effet, à pression capillaire donnée, la nucléation intéresse des pores de taille plus grande que la pénétration de l'atmosphère, qui auront été antérieurement occupés par l'atmosphère si la percolation est achevée.
- Si au contraire la région de la caractéristique de drainage où le processus de percolation est dominant contient tout ou en partie l'intervalle de pression capillaire 1-10 bars, la nucléation est susceptible d'interférer avec le processus de percolation en évacuant le liquide de certains des pores qui n'ont pas encore été atteints par l'amas de percolation de l'atmosphère. La nucléation aura pour effet de rapprocher plus ou moins la caractéristique de drainage de la caractéristique de référence (Fig. 3.6).
- Enfin, dans le cas des matériaux dont la distribution porométrique est en totalité dans le domaine des pores de taille inférieure à $0.3 \mu\text{m}$ (matériaux en grande partie mésoporeux, Fig 3.8), la percolation de l'atmosphère et la nucléation débutent en même temps et affectent des pores pratiquement de même taille. Alors, la caractéristique de drainage se rapproche de la caractéristique de référence par rapport à la figure 3.6, voire coïncide avec elle si la nucléation a lieu systématiquement, annihilant le phénomène de percolation. C'est ce qui justifie la démarche des chimistes qui considèrent que l'isotherme de désorption permet d'accéder à une bonne évaluation de la distribution des tailles de pores pour les corps mésoporeux (Chap. 4, § 2.3.3).

A.8 NOTIONS ELEMENTAIRES DE LA THEORIE DE LA PERCOLATION

Extrait et adapté de : J.F. Daïan Porométrie au mercure, le modèle XDQ (2007)

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

La Théorie de la percolation dont l'origine peut être située dans les années 1950, présente des aspects multiformes selon les domaines d'application visés, lesquels sont très divers. La rapide présentation proposée ici ne prétend pas à la rigueur mathématique des exposés les plus généraux et abstraits¹. Il s'agit au contraire de mettre en évidence ce qui dans cette théorie est utile pour ce que nous voulons en faire, c'est à dire traiter de l'espace poreux et de son occupation par les fluides².

¹ Stauffer D. & Aharony A. Introduction to Percolation Theory (2^{ème} ed.). Francis & Taylor, 1994.

² Sahimi M. Applications of Percolation Theory. Francis & Taylor, 1994.

Dans cette optique nous nous contenterons de la définir comme la théorie des propriétés statistiques de connexion dans les réseaux maillés occupés aléatoirement. Le réseau de liens à maille cubique représenté figure 3.27 est un exemple parmi d'autres de réseau de percolation, que nous choisissons ici pour exposer les principaux concepts de la Théorie de la percolation.

A.8.1 Occupation aléatoire des réseaux de percolation

Les liens du réseau sont activés ou non de façon aléatoire. Activé signifiera pour nous selon les cas occupé par un pore, ou occupé par un pore capable de contenir un fluide mouillant ou non mouillant. Ce qui caractérise cette activation ou occupation aléatoire, c'est la probabilité de présence d'un élément actif sur un lien du réseau, notée génériquement p , évidemment comprise entre 0 et 1, appelée taux d'activation ou **taux d'occupation**.

Il s'agit d'étudier comment se comporte la connexion des éléments actifs lorsqu'on fait croître le taux d'occupation. Deux liens actifs du réseau sont connectés s'ils ont en commun un noeud de la grille. Les ensembles de liens actifs interconnectés deux à deux sont des **amas**.

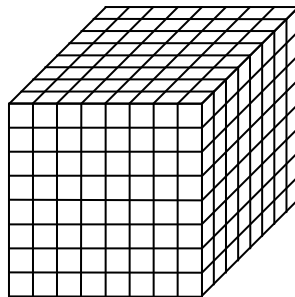


Fig. 3.27 Réseau de liens à maille cubique

Il y a deux façons d'envisager l'évolution de la connexion lorsque le taux d'occupation croît. On peut considérer une grille d'extension infinie et s'intéresser à l'évolution de la taille des amas. Ou envisager un échantillon fini découpé dans cette grille, par exemple un cube dont le côté contient N liens, et s'intéresser aux liens actifs qui sont connectés aux limites de l'échantillon. Dans ce dernier cas, il s'agit de *percolation d'invasion*. On devine que le second point de vue est le plus fructueux pour l'étude de l'occupation par capillarité d'un échantillon de poreux, mais commençons tout de même par le premier.

La taille des amas peut être définie de plusieurs façons. Sans entrer dans le détail de la définition, disons que la **longueur de corrélation** représente une moyenne de l'extension spatiale des amas, mesurée avec pour unité le pas du réseau, et admettons que c'est le paramètre le plus caractéristique du degré de connexion du réseau. Comme toute moyenne, elle masque la diversité des tailles des amas présents dans le réseau.

A.8.2 Seuil de percolation, amas infini

Lorsque le taux d'occupation augmente à partir de 0, la taille des amas augmente en moyenne tout en se diversifiant. Arrive un stade où apparaît un amas d'extension infinie, c'est le **seuil de percolation**. Cet événement se produit pour la valeur critique p_c du taux d'occupation. Au seuil de percolation, la longueur de corrélation devient infinie, et la diversité des tailles d'amas est également infinie, ce qui confère des propriétés fractales à l'amas infini.

La Théorie de la percolation pure et dure ne s'intéresse pas à autre chose que le voisinage du seuil de percolation, précisément parce que de la nature fractale de l'amas infini découle toute une série de comportements en loi puissance, dont celle qui gouverne la divergence de la longueur de corrélation. C'est la science des « exposants universels » qui, contrairement au seuil de percolation p_c , ne dépendent pas de la géométrie du réseau. En ce qui nous concerne, nous nous intéresserons à tous les taux d'occupation du réseau, et non seulement au voisinage du seuil.

Il va de soi que tous les comportements mis en évidence par la Théorie de la percolation reposent fondamentalement sur l'hypothèse de l'occupation aléatoire du réseau. Elle ne peut donc s'appliquer en principe qu'à des poreux dont la structure est désordonnée.

Lorsque le taux d'occupation augmente au delà de la valeur critique p_c , l'amas infini agglomère de plus en plus de liens actifs, il se fait du lard et perd progressivement sa maigreur pathologique et fractale. Les amas de taille finie persistent cependant, leur extension moyenne, qui est toujours la longueur de corrélation, diminue rapidement.

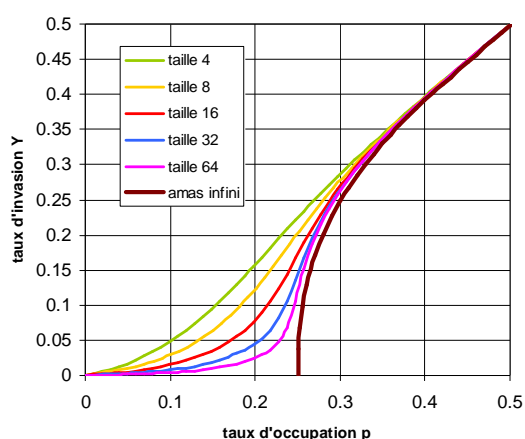


Fig. 3.28 Caractéristiques d'invasion d'un échantillon cubique de réseau de liens

Sur la Figure 3.28, la courbe « amas infini » représente la proportion $Y_\infty(p)$ des liens du réseau qui sont actifs et intégrés dans l'amas infini. Cette courbe commence au seuil de percolation $p_c = 0.25$ (valeur caractéristique du réseau cubique de liens) avec un comportement en loi puissance dont l'exposant caractéristique est $\beta = 0.41$. Aux environs du taux d'occupation $p = 0.4$, cette courbe se rapproche de la première bissectrice, ce qui signifie qu'au delà, il n'y a pratiquement plus de liens actifs dans les amas finis. On s'éloigne de la région fractale et on entre dans le domaine du « milieu effectif », avec de nouvelles propriétés statistiques moins bizarres où la linéarité reprend ses droits¹.

¹ Kirkpatrick S. Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.*45, 1973.

A.8.3 Invasion des réseaux de taille finie

Passons au point de vue de l'échantillon cubique de taille finie, dont le côté est indiqué sur la Figure 3.28 par le nombre N de pas de réseau qu'il contient. Les courbes $Y_N(p)$ représentent maintenant la proportion des liens actifs qui appartiennent à des amas touchant le bord du cube. Ces **caractéristiques d'invasion** qui ont évidemment une valeur statistique, ont été obtenues par simulation numérique, en prenant la moyenne d'un nombre de répétitions d'autant plus grand que la taille est petite.

Au dessous du seuil de percolation, l'invasion est purement superficielle. Le début de l'invasion à coeur qui se manifeste par l'apparition d'un amas traversant l'échantillon, a lieu au voisinage du taux d'occupation critique. Bien que les puristes de la Théorie de la percolation distinguent le seuil de percolation d'un échantillon fini du stade critique, on peut dire sans prétendre à la rigueur que l'amas traversant a des chances d'être un morceau de l'amas infini, tandis que les amas qui ne touchent qu'un bord sont plutôt des parties d'amas finis. Vers le taux d'occupation $p = 0.4$, les courbes d'invasion rejoignent, comme la caractéristique de l'amas infini, la première bissectrice. L'invasion superficielle précritique est d'autant plus importante que l'échantillon est plus petit, et lorsque la taille augmente, les courbes se rapprochent de plus en plus de la caractéristique de l'amas infini. La Théorie de la percolation donne une loi d'échelle impliquant les exposants universels pour le comportement des caractéristiques $Y_N(p)$ au voisinage du seuil de percolation.

Chap. 4 Sorption et porométrie : investigations expérimentales

1 METROLOGIE DE LA SORPTION	152
1.1 MESURE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR	152
1.1.1 <i>Température de rosée</i>	152
1.1.2 <i>Application à la mesure du taux de saturation de la vapeur : psychrométrie</i>	153
Le psychromètre ventilé.....	153
Le psychromètre à refroidissement Peltier.....	154
Fonctionnement en évaporation libre.....	154
Fonctionnement en régime régulé.....	155
1.1.3 <i>Capteurs capacitifs d'humidité relative</i>	155
1.2 CONTRÔLE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ISOTHERMES DE SORPTION.....	156
1.2.1 <i>Contrôle thermique de l'humidité relative</i>	156
1.2.2 <i>Contrôle osmotique de l'humidité relative</i>	157
1.2.3 <i>Autres procédés. Dispositifs automatisés</i>	159
Bancs de sorption en conditions standard	159
La sorption continue en atmosphère de vapeur pure.....	159
Dispositifs commercialisés	160
2 ISOTHERMES DE SORPTION : INTERPRETATION	160
2.1 COMPORTEMENT CAPILLAIRE ET ADSORPTION.....	160
2.2 ADSORPTION PURE : L'INTERPRETATION BET ET LA SURFACE SPECIFIQUE.....	161
2.2.1 <i>Surface spécifique, expressions de la quantité adsorbée</i>	161
2.2.2 <i>Exploitation du modèle BET</i>	162
2.2.3 <i>Les écarts au comportement BET</i>	163
2.3 CONDENSATION CAPILLAIRE : L'INTERPRETATION BJH.....	164
2.3.1 <i>Le modèle BJH</i>	164
2.3.2 <i>Exploitation du modèle</i>	165
2.3.3 <i>Phénomènes retardés et piégeage</i>	166
Désorption en atmosphère de vapeur pure	166
Sorption en atmosphère de vapeur pure	167
Sorption et désorption en atmosphère ordinaire.....	167
3 EFFETS THERMIQUES, CHALEUR D'ADSORPTION, EFFETS OSMOTIQUES	168
3.1 L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	168
3.2 LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	168
3.3 L'INFLUENCE DES ESPECES DISSOUTES.....	168

ANNEXES ET EXERCICES	169
A.1 SECHAGE A L'ETUVE D'UN MATERIAU HYGROSCOPIQUE : ETUDE SIMPLIFIEE	169
A.2 CINETIQUE D'EQUILIBRAGE DANS UNE ENCEINTE A CONDITIONNEMENT OSMOTIQUE.....	171
A.3 POROMETRIE BJH.....	173
A.4 POROMETRIE MERCURE ET MODELE BJH.....	174
A.5 DETERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	177

1 METROLOGIE DE LA SORPTION

Lorsque un liquide mouillant volatil chimiquement pur occupe partiellement un milieu poreux, en présence de sa vapeur, pure ou mélangée à un gaz inerte non condensable, la loi de Kelvin établit l'équivalence entre la pression capillaire et le taux de saturation de la vapeur comme variables d'état représentatives de l'état thermodynamique du fluide à température donnée. Du même coup apparaît l'équivalence entre caractéristique capillaire et isotherme de sorption.

D'un point de vue purement métrologique, et indépendamment du matériau poreux étudié, nous avons vu au chapitre 3 (§ 2.1, 3.1, 3.2) que les procédés de mesure et de contrôle de la pression capillaire au moyen des pressions de la phase liquide et de la phase gazeuse récapitulés sur la figure 3.16 (Chap. 3 et reproduite ci-après) sont limités en pratique au domaine des pressions capillaires inférieures à 100 bars environ. Pour explorer les états thermodynamiques qui sont en dehors de ce domaine, il faut passer à la mesure ou au contrôle du taux de saturation de la vapeur ou humidité relative. Sur les échelles représentées sur la figure 3.16 (relatives à l'eau mais où les ordres de grandeur sont représentatifs pour de nombreux fluides), on voit que le domaine des pressions capillaires supérieures à 100 bars est opportunément celui pour lequel le taux de saturation de la vapeur s'écarte significativement de l'unité. Inversement, il est en pratique impossible de mesurer ou contrôler des taux de saturation de la vapeur trop proches de l'unité. On peut ainsi distinguer, sur l'échelle des états thermodynamiques, le domaine où la pression capillaire est la variable la plus commodément contrôlable et mesurable, dans la limite de 100 bars environ, et celui où le taux de saturation de la vapeur devient la seule variable manipulable en pratique.

1.1 MESURE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR

1.1.1 Température de rosée

Soit une ambiance gazeuse à la température T comportant une vapeur (pure ou mélangée à un gaz non condensable) à la pression partielle $P_v = \phi P_{vs}(T)$. La température de rosée T_r est la température à laquelle il faut porter cette ambiance en conservant la pression partielle de la vapeur (ainsi que la pression totale s'il s'agit d'un mélange gazeux, conformément à la relation [2A.27]) pour provoquer la condensation :

$$P_{vs}(T_r) = P_v = \phi P_{vs}(T) \quad [4.1]$$

Lorsque la différence $T - T_r$ est suffisamment petite, c'est à dire lorsque le taux de saturation de la vapeur est proche de l'unité, on peut linéariser les variations de la pression de vapeur saturante en adoptant un coefficient de variation constant α_{vs} (K^{-1}) :

$$P_{vs}(T_r) \cong P_{vs}(T)[1 + \alpha_{vs}(T_r - T)] = \phi P_{vs}(T) \quad 1 - \phi \cong \alpha_{vs}(T - T_r) \quad [4.2]$$

La pression de vapeur saturante de l'eau varie d'environ 5% par degré ($\alpha_{vs} \cong 0.05 \text{ K}^{-1}$).

1.1.2 Application à la mesure du taux de saturation de la vapeur : psychrométrie

La *psychrométrie* désigne les différents procédés de mesure du taux de saturation de la vapeur régnant dans une ambiance ou au sein d'un milieu poreux fondés sur la condensation par refroidissement (la racine grecque *psychros* signifie *froid*). Mais ce n'est pas toujours la température de rosée qui est directement mesurée.

Le psychromètre ventilé

Ce procédé est le plus anciennement employé pour déterminer l'humidité relative ambiante en météorologie notamment. L'air est envoyé dans un conduit où sa température est mesurée par un « thermomètre sec » (*dry bulb*). En aval, on place un « thermomètre humide » (*wet bulb*) entouré d'une mèche capillaire qui l'alimente en eau liquide. L'air qui circule au voisinage du thermomètre humide absorbe de l'humidité, en principe jusqu'à saturation. La mèche fournit donc un débit continu d'eau liquide qui s'évapore au contact de l'air en circulation. Elle se refroidit en conséquence à une température d'équilibre T_h .

Le fonctionnement idéal de cet hygromètre peut être analysé par le bilan thermodynamique de l'air partiellement saturé d'humidité passant sur le « thermomètre humide ». Soit P sa pression totale, $P_v = \phi P_{vs}(T)$ la pression partielle de la vapeur, c_p sa chaleur massique à pression constante. Les indices a et v désignent respectivement l'air sec et la vapeur d'eau. En exprimant que la variation d'enthalpie de l'air est égale à la chaleur latente de vaporisation de la masse d'eau qu'il a gagné, on obtient :

$$c_p(T - T_h) = L_v \frac{M_v}{M_a} \left[\frac{P_{vs}(T_h)}{P - P_{vs}(T_h)} - \frac{P_v}{P - P_v} \right] \quad \text{avec} \quad c_p = \left[c_{pa} + c_{pv} \frac{M_v}{M_a} \frac{P_v}{P - P_v} \right] \quad [4.3]$$

Cette « relation psychrométrique » détermine implicitement la température humide T_h en fonction de l'humidité relative ϕ et de la température T de l'ambiance analysée. Elle se traduit par le *diagramme de Carlier* et les *tables psychrométriques* en usage dans l'industrie de la climatisation.

La validité de ce bilan d'enthalpie repose sur des hypothèses simplificatrices concernant les échanges de chaleur et de vapeur entre le thermomètre humide et l'écoulement. On admet généralement que la relation psychrométrique [4.3] est applicable pour une vitesse d'écoulement au moins égale à 6 m/s. D'autres approches du fonctionnement de l'appareil ont été proposées, sur la base des lois d'échange de chaleur et d'humidité entre un corps et un écoulement. Les relations psychrométriques qui en découlent font intervenir la conductivité thermique de l'air et le coefficient de diffusion de la vapeur qui gouvernent les transferts à travers la couche limite de l'écoulement et les nombres adimensionnels correspondants (Nusselt, Prandtl ...).

Le psychromètre à refroidissement Peltier

Ce capteur peut être utilisé pour déterminer le taux de saturation de la vapeur (humidité relative en l'occurrence) au sein d'une atmosphère ambiante aussi bien que d'un milieu poreux¹. Il est employé en général en physique des sols et agronomie, dans des conditions de pression atmosphérique et de température standard. Dans ces conditions, le psychromètre à effet Peltier permet de mesurer des pressions capillaires allant jusqu'à quelques dizaines de bars (soit des humidités relatives supérieures à 0,95 environ, Fig. 3.16) qui sont les plus courantes en physique des sols et agronomie.

L'utilisation du psychromètre à effet Peltier pour d'autres applications, en particulier en atmosphère de vapeur pure, ou pour des fluides autres que l'eau est a priori envisageable, mais on n'en trouve guère d'exemple dans la littérature relative aux poreux.

La pression de la vapeur est transmise à la chambre de mesure à travers une grille ou une cellule poreuse comparable à celle d'un tensiomètre pour la mesure en milieu poreux (Chap. 3, § 2.1), mais de dimension plus petite, inférieure au centimètre. Il n'est pas nécessaire que la cellule soit saturée de liquide, puisque c'est la pression de vapeur qu'elle doit transmettre. Une jonction de refroidissement à effet Peltier et un thermocouple, réalisés en une seule soudure entre trois conducteurs, sont implantés dans la chambre de mesure et pilotés par une électronique extérieure. Le dispositif peut être exploité selon deux modes.

Fonctionnement en évaporation libre

Dans ce mode d'exploitation de l'appareil, la jonction est refroidie dans un premier temps par effet Peltier jusqu'à condensation d'humidité sur la soudure. Le courant de refroidissement est ensuite interrompu et la température de la jonction humide mesurée par le thermocouple est enregistrée. On observe la stabilisation de la température à une valeur T_h , qui se maintient tant qu'il reste de l'humidité liquide sur la soudure. Lorsque l'eau liquide est épuisée, la température retourne rapidement à la valeur de l'ambiance, T .

Le palier de température indique qu'un régime d'évaporation libre stationnaire est établi. Celui-ci peut être modélisé par bilan thermique de façon plus ou moins élaborée pour donner lieu à diverses formules psychrométriques.

En régime stationnaire, les deux principaux termes du bilan thermique sont d'une part le flux conductif de chaleur sensible à travers la chambre, d'autre part le flux de chaleur latente lié à la diffusion à travers la chambre de la vapeur produite sur la soudure humide. Compte tenu des dimensions réduites de la chambre, la convection peut être négligée pour le transfert thermique aussi bien que pour le transfert d'humidité. De plus, le transfert de chaleur et la diffusion de vapeur étant régis par des lois analogues, les facteurs géométriques caractérisant la chambre sont les mêmes pour l'expression de chacun des deux flux. Le bilan s'écrit alors simplement :

¹ Laurent Bruckler, Utilisation de micropsychromètres pour la mesure du potentiel hydrique du sol en laboratoire et in situ. *Agronomie*, 4 (2), 1984.

$$\lambda_a(T - T_h) = L_v D_v [\rho_{vs}(T_h) - \rho_v] = L_v D_v [\rho_{vs}(T_h) - \phi \rho_{vs}(T)]$$

où λ_a est la conductivité thermique de l'air (qu'on admet indépendante de l'humidité relative), et D_v le coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur dans l'air.

La modélisation peut être affinée, donnant lieu à une relation psychrométrique plus complexe, en prenant en compte les transferts radiatifs et la perte thermique par conduction le long des fils du thermocouple, mais alors, les facteurs géométriques doivent être explicités. Quoiqu'il en soit, on préfère généralement étalonner l'appareil.

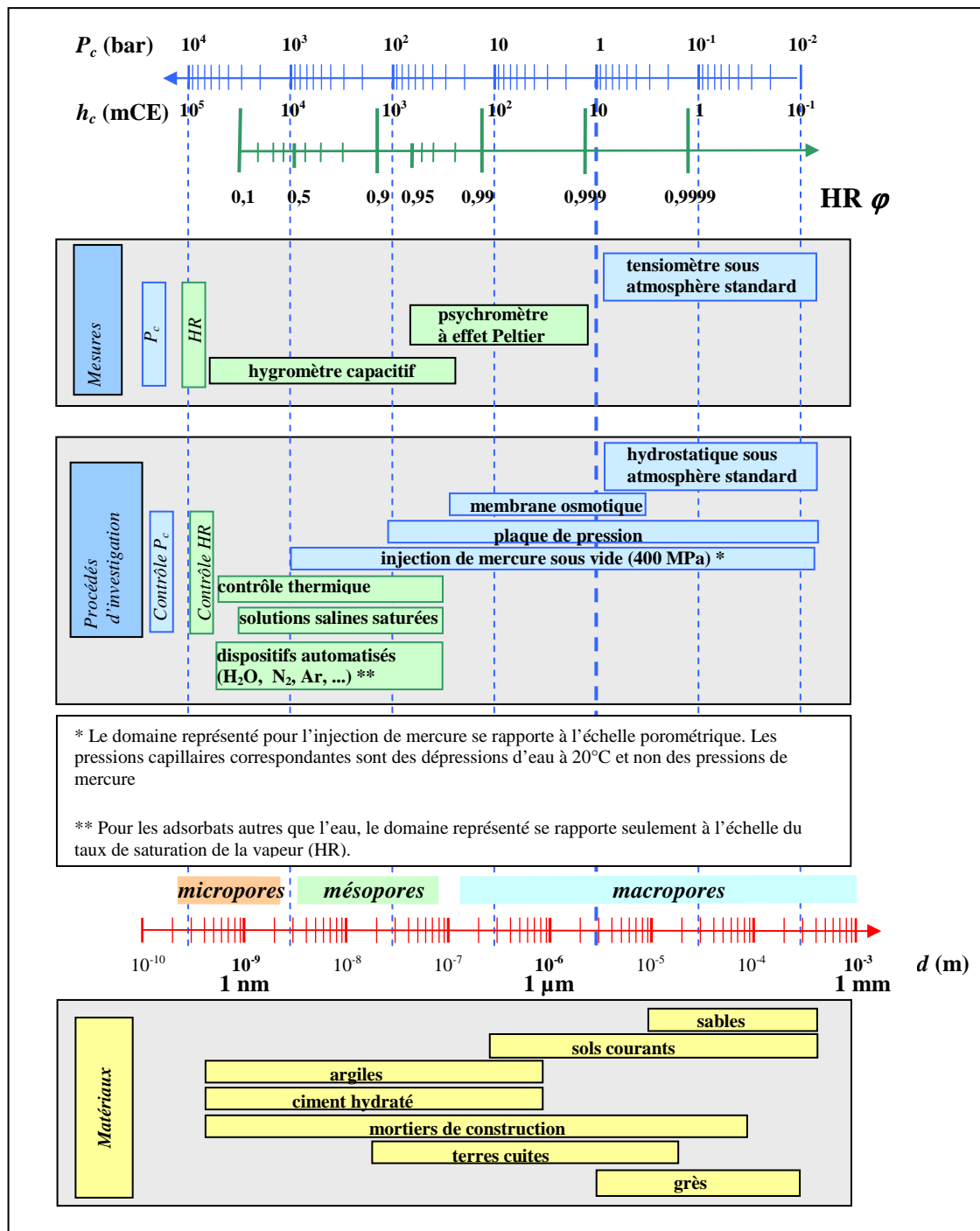
Fonctionnement en régime régulé

Ce second mode d'exploitation est avantageux car il donne accès directement à la température de rosée et ne nécessite en principe ni étalonnage, ni relation psychrométrique. Une fois obtenue la condensation sur la soudure, le courant de refroidissement est maintenu et régulé de telle façon que la température de la soudure, mesurée simultanément par le thermocouple reste constante. L'intensité moyenne du courant de refroidissement est contrôlée par hachage asservi à l'évolution de température captée hors passage du courant de refroidissement par le thermocouple. On obtient ainsi un fonctionnement stationnaire dans lequel la pression partielle de vapeur reste uniforme à travers la chambre. Il n'y a donc ni diffusion de vapeur, ni par conséquent évaporation à la soudure, ni production de chaleur latente. La chaleur de refroidissement alimente uniquement la conduction due à la chute de température à travers la chambre. La pression de vapeur à la soudure est saturante, et elle est égale à la pression de vapeur du milieu transmise par la chambre. La température de la soudure est donc la température de rosée, conformément à la relation 4.5].

1.1.3 Capteurs capacitifs d'humidité relative

L'élément sensible des capteurs d'humidité capacitifs est une couche mince de polymère adsorbant dont la constante diélectrique varie fortement avec la saturation en eau adsorbée. La capacité électrique de la membrane est mesurée au moyen d'une électronique appropriée, qui transforme également le signal et affiche directement l'humidité relative. On trouve dans le commerce plusieurs modèles de ce type de capteurs, qui sont de loin les hygromètres les plus faciles à utiliser. Une mesure de la température est fréquemment associée au capteur. Leur fiabilité et leur robustesse, notamment vis à vis de la pollution chimique du polymère sensible, sont maintenant satisfaisantes. Les modèles les plus perfectionnés couvrent de façon fiable la gamme des humidités relatives comprises entre 0.1 et 0.98. Le temps de réponse n'est pratiquement pas limité par le polymère qui se met en équilibre quasi instantanément, il dépend en revanche du dispositif de transmission de la pression de vapeur entre l'ambiance et la membrane.

Ces capteurs peuvent être placés directement à l'air libre pour déterminer l'hygrométrie d'une ambiance. Leur taille centimétrique permet aussi de les utiliser pour la mesure de l'humidité relative régnant au sein d'un sol ou autre matériau poreux, au laboratoire ou sur site. On les place pour cela, comme les psychromètres à effet Peltier, dans une chambre poreuse (un peu plus grande toutefois) qui transmet à la membrane l'humidité relative régnant localement dans le massif poreux.



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

1.2 CONTROLE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ISOTHERMES DE SORPTION

1.2.1 Contrôle thermique de l'humidité relative

Le procédé est fondé sur la relation [4.1]. Pour obtenir une ambiance à la température T et à l'humidité relative ϕ , on peut saturer l'air à la température de rosée correspondante T_r et

l'échauffer ensuite à la température visée T . L'air doit être réchauffé à pression constante comme il a été indiqué au paragraphe 1.1.1 afin de conserver la pression partielle de la vapeur. La saturation et le réchauffement se font par circulation dans un circuit généralement fermé, en prévoyant une vitesse et des longueurs d'écoulement suffisantes pour que les échanges de chaleur et d'humidité dans les différentes parties du circuit soient complets. La saturation de l'air se fait au contact d'un bain de liquide dont la température est réglée au niveau T_r . On peut procéder par barbotage ou par douchage. La température requise dans le saturateur peut être obtenue en refroidissant le bain par excès au moyen d'un serpentin où circule un fluide caloporteur refroidi par un réfrigérateur externe, tandis qu'une résistance asservie à la température du bain assure la régulation.

L'humidité relative qu'on peut obtenir au moyen d'un tel procédé n'est pas limitée en principe. Cependant, le contrôle de l'humidité relative à un niveau proche de l'unité, disons supérieure à 0,98, se heurte à deux difficultés pratiques. La principale est que le degré de saturation de l'air à la sortie du saturateur est incertain et difficilement contrôlable. En second lieu, une imprécision sur les températures du saturateur d'une part, de l'enceinte d'utilisation d'autre part, peuvent entraîner d'importantes erreurs sur l'humidité relative obtenue lorsque la valeur visée est proche de l'unité.

1.2.2 Contrôle osmotique de l'humidité relative

Comme indiqué dans l'annexe du chapitre 2 (§ A.5.4), la pression de vapeur régnant au contact d'une solution est inférieure à la pression de vapeur saturante du solvant pur, et donnée par :

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

L'activité chimique du solvant s'identifie dans certaines conditions à sa fraction molaire dans la solution. C'est le principe du contrôle osmotique de la pression de vapeur, ou de l'humidité relative.

Le plus souvent, il est exploité avec une solution saturée d'un corps pur, présent en excès à l'état solide dans la réserve de solution. Cela permet de contrôler la concentration, et partant l'activité chimique, même si le solvant est amené à s'évaporer ou à se condenser dans la réserve de solution au cours du fonctionnement. Des tables donnent l'humidité relative des solutions salines aqueuses saturées les plus couramment utilisées pour le contrôle de l'humidité relative¹.

Pour le contrôle de l'humidité relative à des niveaux très proches de l'unité (au dessus de 0.98), il n'existe pas de gamme de sels adaptés. On a alors recours à des solutions non saturées et au contrôle de la concentration. Le chlorure de sodium par exemple confère à saturation l'activité 0.75 au solvant, celle-ci variant de façon quasi linéaire avec la

¹ http://www.meteo.fr/meteo_france/implantation/setim/labo/uhsalin5.html

concentration. Avec ce procédé, il faut veiller à ce que la réserve de solution soit suffisante pour que la quantité de solvant prélevé ou apporté au cours du fonctionnement ne fasse pas varier sensiblement sa concentration. En outre, le contrôle de l'humidité relative au voisinage de l'unité, par ce procédé comme par un autre, requiert une isothermie rigoureuse (§ 1.2.1).

Cette méthode peut être mise en application pour réguler l'humidité relative d'air circulant dans un circuit fermé par douchage ou barbotage comme pour le contrôle thermique (§ 1.2.1), le circuit étant dans ce cas isotherme.

Dans les dispositifs plus rudimentaires de contrôle de l'humidité relative, on se contente de placer la solution au fond d'un récipient (le cas échéant un dessiccateur à vide) et l'échantillon sur un support au dessus de la surface (Fig. 4.1). L'échantillon sera pesé périodiquement, jusqu'à ce que la stabilisation de sa masse indique qu'il a atteint la saturation d'équilibre. La durée d'équilibrage dépend de plusieurs facteurs dont il faut tenir le plus grand compte dans le dimensionnement du dispositif.

Le transport de l'eau entre la solution et l'échantillon se fait par diffusion de vapeur à travers la lame d'air qui les sépare. C'est souvent le principal facteur de la durée d'équilibrage. C'est une différence essentielle avec les procédés décrits au chapitre 3 (§ 3), où l'échange d'eau en phase liquide entre la source et l'échantillon rencontre peu de résistance, conférant au transfert au sein de l'échantillon le rôle limitant principal. Le flux de vapeur échangé par diffusion pour une chute d'humidité relative donnée est inversement proportionnel à l'épaisseur de la lame d'air. Il est donc important que l'échantillon soit disposé le plus près possible de la surface de la solution (malgré les risques d'éclaboussure que cela peut comporter).

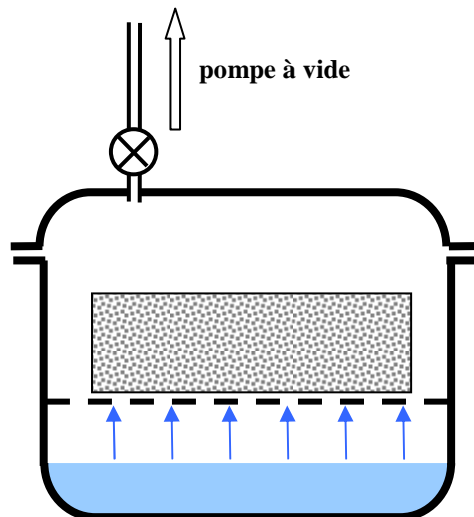


Fig. 4.1 Enceinte à humidité relative contrôlée par solution saline

D'autre part, plus le volume de l'échantillon est grand, plus la masse d'eau à transférer pour atteindre l'état d'équilibre est grande, cependant que le taux de transfert est principalement contrôlé par la diffusion dans la lame d'air. La durée typique d'équilibrage augmente donc à proportion du volume de l'échantillon. Il convient donc de le réduire autant que possible. La durée d'équilibrage est au mieux de quelques jours et peut atteindre plusieurs dizaines de jours (voir exercice § A.2).

Enfin, comme on l'a indiqué à propos du séchage sous vide partiel (Chap. 3, § 2.3.3), l'abaissement de la pression totale du mélange gazeux favorise la diffusion de la vapeur. Si l'air en est totalement éliminé, on passe même d'un processus de diffusion à un processus d'écoulement de la vapeur entre la solution et l'échantillon encore plus efficace. Il est donc avantageux d'utiliser comme enceinte un dessiccateur à vide. Bien entendu, la pompe à vide doit être arrêtée et l'enceinte fermée hermétiquement lorsque la pression visée est atteinte, faute de quoi la pression de vapeur risquerait de ne plus être contrôlée par la solution.

1.2.3 Autres procédés. Dispositifs automatisés

Une grande variété de dispositifs expérimentaux destinés à la détermination des isothermes de sorption et des propriétés porométriques qu'on peut en déduire ont été mis au point dans différents laboratoires ou sont distribués commercialement.

Bancs de sorption en conditions standard

Les bancs de sorption les plus courants (banc automatique du CSTB, système AGLAE du LCPC) visent à caractériser la sorption de vapeur d'eau dans les matériaux dans les conditions standard de pression atmosphérique et de température. L'humidité relative est contrôlée dans un circuit fermé ventilé qui alimente la chambre de mesure contenant l'échantillon. L'humidité relative peut être contrôlée par le procédé thermique décrit ci dessus (§ 1.2.1). Alternativement, on peut faire appel à un procédé de mélange isotherme. De l'air saturé d'humidité à la température de l'expérimentation est produit dans un circuit par barbotage ou douchage. Il est mélangé à de l'air sec provenant d'une bouteille (éventuellement après passage sur un dessiccateur). Les deux débits d'air sont contrôlés de façon à ce que le mélange ait l'humidité relative visée avant son injection dans la chambre de mesure.

L'échantillon est pesé de façon continue au moyen d'une balance. Ceci permet en premier lieu de contrôler qu'il a atteint l'état d'équilibre avant de passer au niveau d'humidité relative suivant. D'autre part, la cinétique de prise (ou perte) de masse à chaque pas d'humidité relative peut donner accès comme on l'a indiqué à propos de l'imbibition ou du drainage (chap. 3, § 3.1.1, Chap* 3, § 3.7) à une évaluation de la diffusivité hydrique du poreux. Il faut toutefois s'assurer pour cela que la constante de temps du dispositif de contrôle d'humidité du circuit est petite par rapport à celle des transferts au sein de l'échantillon.

La sorption continue en atmosphère de vapeur pure

Ce dispositif mis au point au Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS¹ et commercialisé réalise la sorption en injectant de façon continue dans la chambre de mesure préalablement mise sous vide poussé un très faible débit de la vapeur saturante de l'adsorbat. Le débit de vapeur est limité par une microvanne réglable. Dans ces conditions, la vapeur se condense au fur et à mesure dans l'échantillon. Celui-ci impose à chaque instant dans la chambre la pression de vapeur qui correspond sur l'isotherme de sorption à la masse

¹ Rouquerol J. et al, A critical assessment of quasi-equilibrium gas adsorption techniques ... in *Characterization of porous solids*, 1988, Elsevier.

d'adsorbat qu'il a accumulé. Dans la mesure où l'évolution est suffisamment lente, on est à tout moment en quasi-équilibre. La masse de l'échantillon et la pression de vapeur dans la chambre sont mesurées en continu. Le procédé peut être appliqué à la sorption de différentes vapeurs ou gaz, notamment l'azote. Il est à noter qu'il est conçu semble-t-il pour la sorption et non la désorption. On peut cependant concevoir que ce procédé de quasi-équilibre puisse être mis en oeuvre pour la désorption par extraction lente de l'adsorbat contenu dans un échantillon initialement saturé.

Dispositifs commercialisés

Divers dispositifs plus ou moins sophistiqués de détermination des isothermes de sorption et désorption sont disponibles sur le marché. Ils réalisent la sorption et la désorption sous vide de divers gaz et vapeurs : azote, krypton, argon, anhydride carbonique, monoxyde de carbone, hélium. Certains sont équipés pour la sorption de vapeur d'eau ou, pour la caractérisation des catalyseurs poreux, de toutes vapeurs d'intérêt dans l'industrie chimique. La température opératoire est en général choisie au voisinage de la température d'équilibre de l'adsorbat à la pression atmosphérique standard, afin d'opérer sous pression inférieure à celle-ci. A ces appareils sont associés des logiciels donnant accès à la surface spécifique sur la base du modèle BET et à la distribution porométrique selon le modèle BJH (voir ci-après § 2.3). Certains d'entre eux permettent de déterminer les isothermes d'adsorption pour une série de températures afin d'en déduire la chaleur d'adsorption (chap. 2, § 1.5.7 et § A.5 ci après).

2 ISOTHERMES DE SORPTION : INTERPRETATION

2.1 COMPORTEMENT CAPILLAIRE ET ADSORPTION

La première différence entre l'interprétation des caractéristiques capillaires telle qu'on l'a présentée aux paragraphes 1 et 3 du chapitre 3, et l'interprétation des isothermes de sorption qu'on va aborder maintenant, est que cette dernière prend en compte, outre le liquide capillaire occupant les pores, limité par une interface courbée avec la phase gazeuse, le liquide condensé par adsorption à la surface des pores dont le volume n'est pas occupé par le liquide capillaire.

A tous les taux de saturation de la vapeur, ces deux formes du fluide condensé sont susceptibles de coexister dans des proportions extrêmement variables au sein de l'espace poreux. Aux faibles taux de saturation de la vapeur, aucun pore d'un matériau donné n'est suffisamment petit pour que le liquide capillaire puisse s'y implanter selon le schéma de la figure 3.3 (Chap. 3). Il existe ainsi un domaine plus ou moins étendu du taux de saturation de la vapeur dans lequel on a affaire à l'adsorption pure. Un film adsorbé se développe sur la totalité de la *surface interne* de l'espace poreux, appelée aussi *surface spécifique*. La quantité de fluide adsorbé par unité de surface de l'espace poreux augmente avec le taux de saturation de la vapeur.

Le liquide capillaire apparaît au taux de saturation de la vapeur qui permet le remplissage des pores les plus fins de la distribution porométrique. La limite du domaine de l'adsorption pure dépend donc essentiellement du matériau poreux considéré. On entre alors dans le domaine où le fluide adsorbé et le liquide capillaire coexistent dans l'espace poreux. Avec l'apparition du liquide capillaire en quantité croissante avec le taux de saturation de la vapeur, des phénomènes d'hystérésis capillaire sont susceptibles de se produire. Les isothermes de sorption et de désorption observés sont généralement distincts dans ce domaine.

Que ce soit en sorption ou en désorption, plus le taux de saturation de la vapeur est élevé, plus le domaine porométrique concerné par le remplissage capillaire est étendu. En même temps, à taux de saturation de la vapeur croissant, la part de la surface interne disponible pour l'adsorption diminue, cependant que la quantité adsorbée par unité d'aire augmente. Ces trois facteurs contribuent aux isothermes de sorption ou désorption observés hors du domaine de l'adsorption pure.

Les mécanismes de sorption et de désorption se distinguent en second lieu par le fait que l'échantillon est environné par la vapeur du fluide considéré à taux de saturation contrôlé, à l'exclusion de tout contact avec une phase liquide extérieure. Le partage de l'espace poreux entre vapeur et fluide condensé est déterminé essentiellement par le changement de phase (condensation ou évaporation) au sein de l'espace poreux et non par les conditions de connexité de chacune des phases qui gouvernent les processus de déplacement immiscibles décrits au chapitre 3 (§ 1.2). Cela nous oblige à réexaminer tous les phénomènes de remplissage différé par l'une des deux phases et de piégeage précédemment décrits. De ce point de vue, il est important de préciser si la sorption ou la désorption a lieu en atmosphère de vapeur pure, ou en présence d'un gaz inerte. La sorption en atmosphère de vapeur pure est pratiquée de préférence dans des appareils automatisés dans des but de caractérisation porométrique qui intéressent entre autres les ingénieurs chimistes. Mais les isothermes obtenus ainsi ne coïncident pas nécessairement a priori avec ceux qui seraient observés dans les conditions standard de l'environnement atmosphérique¹.

2.2 ADSORPTION PURE : L'INTERPRETATION BET ET LA SURFACE SPECIFIQUE

2.2.1 Surface spécifique, expressions de la quantité adsorbée

La *surface spécifique* peut s'exprimer par unité de masse solide du poreux (m^2/kg) ou, ce qui est préférable dans notre optique, par unité de volume (m^2/m^3), et nous la noterons alors A . C'est une propriété importante de l'espace poreux.

La quantité de fluide (chimiquement pur, rappelons-le) adsorbé par unité de surface de l'espace poreux peut s'exprimer par la *concentration molaire surfacique* n_s (moles/ m^2 , Chap.2, § 1.3.1) ou par la *masse surfacique correspondante* Mn_s (kg/m^2). Dans le domaine de l'adsorption pure, où la totalité de la surface spécifique A (m^2/m^3) est couverte du film adsorbé, la masse d'adsorbat condensée par unité de volume du poreux est AMn_s . En attribuant au liquide adsorbé la masse volumique de l'adsorbat à l'état liquide, ρ_l , on définit la quantité adsorbée par une *teneur volumique en liquide équivalente* θ :

$$\theta = \frac{AMn_s}{\rho_l} \quad [4.4]$$

¹ Les développements qui suivent s'inspirent notamment de l'ouvrage de S.J. Gregg & K.S.W. Sing : *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 1982.

Avec cette même hypothèse, en considérant que le volume spécifique d'adsorbat équivalent θ est uniformément réparti sur la surface spécifique A , on peut définir une *épaisseur équivalente* du film adsorbé e (m) :

$$e = \frac{\theta}{A} = \frac{Mn_s}{\rho_l} \quad [4.5]$$

Les quantités θ et e ne représentent pas réellement l'encombrement du film adsorbé, puisque comme on l'a vu avec le schéma BET (Fig 2.2 Chap. 2), la concentration spatiale des molécules n'est pas uniforme dans le film¹.

2.2.2 Exploitation du modèle BET

Rappelons l'équation des isothermes qui découle du modèle BET d'adsorption sur une surface considérée comme plane (Chap. 2, § 1.3.1) :

$$\frac{\theta}{\theta_m} = \frac{n_s}{n_{sm}} = \frac{C\varphi}{(1-\varphi)(C\varphi+1-\varphi)} \quad \text{Rappel [2.2]}$$

Ce modèle comporte deux paramètres à identifier pour chaque poreux. La teneur en liquide adsorbé monomoléculaire θ_m est celle qui est atteinte lorsque la totalité de la surface spécifique A est couverte d'une couche de molécules adsorbées avec une concentration identique à celle de l'état liquide. Dans l'unité de volume de liquide, chaque molécule occupe statistiquement, nonobstant le désordre moléculaire, un cube dont l'arête est tout à la fois une évaluation du « diamètre » de la molécule et de l'épaisseur de la couche monomoléculaire e_m :

$$e_m = \left(\frac{M}{\rho_l N_{Av}} \right)^{1/3} \quad [4.6]$$

où N_{Av} est le nombre d'Avogadro. On calcule ainsi par exemple que l'épaisseur statistique d'une monocouche d'eau est de 3.1 Angström.

La teneur en liquide monomoléculaire est alors :

$$\theta_m = Ae_m \quad [4.7]$$

¹ Dans la suite de ce chapitre, nous caractériserons la quantité adsorbée par les grandeurs θ et e , parce que notre approche privilégie la description géométrique de l'espace poreux. En génie chimique, il est plus courant de la quantifier par la masse ou par le nombre de moles d'adsorbat condensé par unité de masse de solide poreux. Ces grandeurs s'expriment respectivement en fonction de θ par $\theta\rho_l / \rho_d$ et $\theta\rho_l / M\rho_d$. Cela a l'avantage d'éviter toute hypothèse sur la concentration moléculaire dans le film adsorbé.

Identifier θ_m sur une isotherme expérimentale revient donc à identifier la surface spécifique du poreux. Le second paramètre à identifier, C , est lié à l'énergie de liaison des molécules d'adsorbat à la surface solide (Chap. 2, § 1.3.1).

Pour évaluer l'adéquation de la relation BET à une isotherme expérimentale $\theta(\varphi)$ et identifier les paramètres, on met la relation [2.2] sous la forme :

$$\frac{\varphi}{(1-\varphi)\theta} = \frac{1+(C-1)\varphi}{C\theta_m}$$

En traçant le premier membre, issu de l'isotherme expérimentale, en fonction de φ , on obtient, si le modèle BET est adéquat, une droite dont l'équation figure au second membre, au moins dans le domaine des faibles valeurs de φ . Sa pente et son ordonnée à l'origine donnent accès à θ_m (donc à la surface spécifique A) et à C .

2.2.3 Les écarts au comportement BET

Les isothermes qui sont bien décrites par l'équation BET sur un assez large domaine sont classifiées en génie chimique dans le « type II ».

Lorsque l'isotherme expérimentale s'écarte de la courbe BET aux fortes valeurs de φ (supérieures à 0.4 pour fixer les idées) avec apparition d'une nette hystérésis entre sorption et désorption dans ce domaine, elle est rangée dans le « type IV ». Cela s'interprète comme l'apparition de la condensation capillaire dans une partie des pores, et les isothermes de ce type sont traitées au moyen du modèle BJH qui donne accès à une distribution porométrique pour les solides mésoporeux.

Lorsque l'inadéquation de l'équation BET se manifeste dès les faibles taux de saturation de la vapeur, on a affaire au « type I », généralement expliqué par la présence d'un volume notable de micropores. En effet, le schéma BET qui prévoit l'adsorption sur une surface plane n'est pas tenable pour des pores dont le diamètre est du même ordre de grandeur que l'épaisseur typique du film adsorbé (Chap. 2, § 1.2 et § 1.5.1). Cependant, l'adsorption microporeuse ne fait pas l'objet de théories aussi largement reconnues que le modèle BET où celui de Halsey.

Pour traiter les isothermes de ce type, et notamment évaluer la surface spécifique hors micropores, on a recours à une autre méthode que les chimistes anglo-saxons appellent dans leur langage fleuri le *t-plot*¹. On se donne une loi d'adsorption sur la surface hors micropores de l'espace poreux sous la forme d'une relation $e(\varphi)$. Ce n'est pas la forme BET qui est retenue en général pour cette opération, mais une forme du type de celle de Halsey ou Lifschitz (Chap. 2, § 1.3.2) :

¹ t comme *thickness*, l'épaisseur du film adsorbé, que par pur anticonformisme nous nous obstinons ici à noter e .

$$\frac{e}{e_m} = B(-\ln \varphi)^{-\nu} \quad [4.8]$$

Dans cette « isotherme standard », la constante B et l'exposant ν sont choisis en fonction de la nature chimique du poreux et de l'adsorbat en faisant appel aux données expérimentales de la littérature. L'exposant ν est ainsi en général légèrement supérieur à la valeur $1/3$ prévue par la théorie quantique de l'adsorption.

On trace alors la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de film prévue par l'« isotherme standard » (Fig.4.2). La courbe obtenue présente en général une partie rectiligne qui s'interprète comme le domaine de l'adsorption sur une surface plane ou modérément courbée (mésopores). La pente de cette droite n'est autre que la surface spécifique hors micropores, si le volume adsorbé est exprimé par θ (relation 4.5).

Les parties de la courbe expérimentale qui s'écartent de l'ajustement rectiligne représentent, aux faibles épaisseurs, le domaine de l'adsorption microporeuse, et aux fortes épaisseurs, le domaine de la condensation capillaire qui peut être traité selon le modèle BJH après avoir retranché des quantités adsorbées l'ordonnée à l'origine de l'ajustement (translation d'axe sur la figure 4.2).

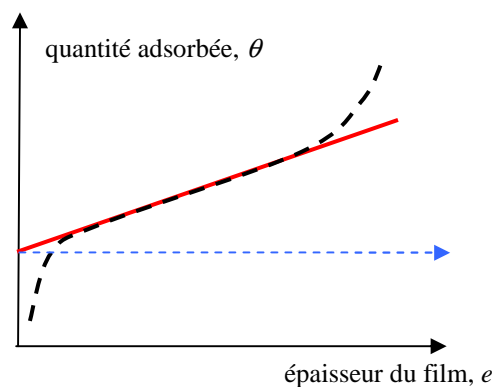


Fig. 4.2 Le « t-plot »

2.3 CONDENSATION CAPILLAIRE : L'INTERPRÉTATION BJH

Le principal modèle traitant du domaine où coexistent adsorption de surface hors micropores et occupation capillaire des pores est dû à Barrett, Joyner et Halenda (1951). Il peut s'appliquer aux solides ne comportant pas de micropores (isothermes « de type IV ») ou aux solides en partie microporeux, en éliminant la partie de l'isotherme correspondant à l'adsorption microporeuse comme indiqué au paragraphe précédent (Fig. 4.2).

2.3.1 Le modèle BJH

Les hypothèses sur lesquelles reposent le modèle sont les suivantes.

- Sorption ou désorption ont lieu en présence de vapeur pure, en l'absence de gaz inerte susceptible d'engendrer des phénomènes de piégeage.

- L'espace poreux est représenté par un ensemble de pores cylindriques de diamètre courant d dont la distribution porométrique est définie par le volume spécifique $\eta(d)$ cumulé à partir des plus petits diamètres (Chap. 3, § 1.1.2 et Fig. 3.5).
- La surface interne est la surface latérale des pores cylindriques qui composent l'espace poreux. On peut ainsi définir la distribution cumulative de la surface interne selon les diamètres de pores, $A(d)$, la surface spécifique totale du milieu notée jusqu'ici A est maintenant $A(d_{\max})$.
- Compte tenu du rapport surface latérale / volume d'un cylindre, qui est $4/d$, la distribution de la surface spécifique est :

$$A(d) = \int_{u=d_{\min}}^{u=d} \frac{4}{u} d\eta \quad [4.9]$$

Cette relation montre qu'à volume donné, les pores contribuent à la surface spécifique en raison inverse de leur diamètre. Dans le cas des distributions porométriques très étalées, l'essentiel de la surface spécifique provient des pores les plus fins.

- La surface latérale des pores exempts de condensation capillaire à taux de saturation de vapeur donné est couverte d'un film adsorbé dont l'épaisseur $e(\varphi)$ est celle prévue par l'« isotherme standard » comme si elle était plane. Pour le calcul de la quantité adsorbée, on néglige néanmoins la courbure du film, et sa section est évaluée par πde .
- Le remplissage capillaire éventuel des pores se fait selon le schéma décrit au chapitre 3 (§ 1.2.1 et Fig. 3.3), avec un angle de contact nul, à ceci près que l'interface hémisphérique s'appuie sur le film adsorbé et non sur la paroi du pore. Pour déterminer la limite d_1 entre les pores qui, au taux de saturation de vapeur φ , sont remplissables par capillarité et ceux qui sont sujets à l'adsorption latérale, il faut prendre en compte à la fois le rayon d'interface sphérique $d_k(\varphi)$ donné par la loi de Kelvin-Laplace, et l'épaisseur adsorbée donnée par le modèle standard $e(\varphi)$:

$$d_k(\varphi) = \frac{4\sigma M}{\rho_l RT(-\ln \varphi)} \quad e(\varphi) = e_m B(-\ln \varphi)^{-\nu} \quad d_1(\varphi) = d_k(\varphi) + 2e(\varphi) \quad [4.10]$$

Dans ces conditions, on peut définir une *isotherme BJH de référence* comme on a défini une caractéristique capillaire de référence. Elle dépend, outre de la distribution porométrique $\eta(d)$ et de la distribution associée de surface spécifique $A(d)$ (relation [4.9]), de la loi d'adsorption $e(\varphi)$. Elle est donnée par :

$$\theta(\varphi) = \eta(d_1) + [A(d_{\max}) - A(d_1)]e(\varphi) \quad [4.11]$$

où d_1 est donné par [4.10].

2.3.2 Exploitation du modèle

Le détermination des distributions de la surface et du volume spécifiques se pratique sur l'isotherme de désorption, dont on admet qu'elle coïncide avec l'isotherme de référence. Cette hypothèse sera discutée au paragraphe suivant.

Nous renvoyons à l'annexe § A.3 le détail de la procédure.

2.3.3 Phénomènes retardés et piégeage

En première analyse l'absence de fluide non mouillant autre que la vapeur du liquide lors de la sorption et de la désorption en atmosphère de vapeur pure devrait faire disparaître tous les phénomènes de remplissage différé et de piégeage décrits au chapitre 3 (§ 1.2) à propos des déplacements immiscibles. Ceux-ci découlent en effet de la condition de contiguïté de chacune des phases immiscibles. Au contraire, le changement de phase permet en principe au liquide comme à sa vapeur d'occuper sans restriction toute région de l'espace poreux dans le respect des conditions de contact avec le solide et de courbure interfaciale. On observe néanmoins dans la région capillaire une hystérésis entre les isothermes de sorption et de désorption, indiquant que d'autres mécanismes d'occupation différée de l'espace poreux par l'une ou l'autre phase sont en jeu. Leur origine réside cette fois dans la métastabilité.

Désorption en atmosphère de vapeur pure

En désorption, l'extraction du liquide capillaire se fait dans l'ordre décroissant des diamètres de pore. Rien ne s'oppose à la vaporisation du liquide capillaire contenu dans un pore dès lors qu'il est en contact par une interface avec la vapeur pure, c'est à dire que ce pore est au contact d'une région de l'espace poreux qui a été libérée du liquide capillaire aux stades antérieurs de la désorption.

Cependant, l'extraction du liquide d'un pore ou d'une région de l'espace poreux ayant le diamètre requis mais dont l'entrée est contrôlée par des pores de diamètre inférieur qui n'ont pas encore perdu leur liquide capillaire ne peut se faire que par *nucléation* et non par vaporisation au niveau d'une interface préexistante. Or nous avons vu précédemment (Chap. 2, § A.1.3) que la nucléation est sujette à des retards dus aux phénomènes de métastabilité. Elle présente un certain caractère aléatoire lié au rôle des impuretés et des microrugosités qui la favorisent, de sorte que certaines régions des caractéristiques capillaires et les isothermes de désorption sont mal définies.

Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans l'interprétation traditionnelle de la désorption et dans la procédure BJH d'identification des distributions de la surface interne et du volume poreux. Cela peut se justifier dans une certaine mesure pour les corps principalement mésoporeux (voir l'exercice Chap. 3, § A.7) par le fait que la procédure ne traite que les stades avancés de la désorption. D'une part, la contribution à la surface spécifique des pores de plus grande taille qui se libèrent le premiers peut en général être négligée (§ 2.3.1). D'autre part, on a vu au chapitre 3 (§ 1.2.2) à propos du cas un peu différent du déplacement immiscible, que les restrictions d'accessibilité à la phase pénétrante affectent principalement le début du processus et tendent à disparaître au delà du seuil de percolation. Négliger ces phénomènes aura donc peu de conséquences sur la détermination de la distribution de la surface spécifique et sur celle de la distribution porométrique dans le domaine des petits diamètres (mésopores). L'incertitude liée au caractère aléatoire de la nucléation affectera surtout l'évaluation du volume des pores de grand diamètre. Or dans ce domaine, la sorption n'est pas l'outil de caractérisation le plus approprié. Le domaine de pertinence du modèle BJH est essentiellement celui des mésopores.

Sorption en atmosphère de vapeur pure

Les auteurs du modèle BJH invoquent dans le cas de la sorption un phénomène spécifique de retard à la condensation. L'épaisseur de liquide adsorbé croît avec le taux de saturation de la vapeur φ . Dans un pore cylindrique, l'interface cylindrique entre le film adsorbé et la vapeur peut à partir d'une certaine épaisseur être considérée aussi comme une interface capillaire. Si l'épaisseur du film s'accroît, le rayon de courbure interfacial décroît. Or c'est contradictoire avec la croissance du taux de saturation de la vapeur φ . En effet, selon la loi de Kelvin-Laplace, lorsque la saturation de la vapeur augmente, le rayon de courbure augmente aussi. On en conclut qu'une interface capillaire cylindrique est instable.

L'instabilité apparaît pour la valeur de φ telle que le film adsorbé atteint un rayon de courbure interfacial égal à celui qui est prévu par la loi de Kelvin-Laplace pour une interface *cylindrique*. Alors, cette interface dégénère en interface *sphérique* et le pore se remplit totalement. Cet événement se produit dans le pore de diamètre d au stade φ défini par :

$$\frac{2\sigma M}{\rho_l RT(-\ln \varphi)} + 2e(\varphi) = d$$

Noter le facteur 2 au lieu de 4 dans le premier terme donnant le diamètre Kelvin pour une interface cylindrique. Cependant, la relation [4.10] prévoit la condensation capillaire au stade φ' donné par :

$$\frac{4\sigma M}{\rho_l RT(-\ln \varphi')} + 2e(\varphi') = d$$

Il est clair que $\varphi > \varphi'$. Il apparaît ainsi que le remplissage capillaire par dégénérescence d'une interface cylindrique est un processus *différé*.

Pour être complet, ajoutons que les auteurs du modèle BJH indiquent que ce mode de remplissage différé n'a pas lieu pour les pores « ouverts à un seul bout », autrement dit pour les cavités constituant la rugosité de la surface de l'espace poreux. Une interface sphérique s'amorce en effet dès le début en fond de cavité et permet le remplissage du pore à la valeur de φ prévue par la relation [4.10].

Sorption et désorption en atmosphère ordinaire

Dans les conditions ordinaires, la présence de l'air atmosphérique mélangé à la vapeur (d'eau dans l'environnement courant) peut modifier les conditions de la sorption et de la désorption.

En sorption, outre la condensation capillaire retardée que nous venons de décrire, on observe aux stades avancés le piégeage de l'air dans les régions qui se sont trouvées isolées de l'atmosphère ambiante au cours des stades antérieurs de la sorption. Les questions soulevées au chapitre 3 (§ 3.1.4 et A.6) concernant le devenir de l'air piégé se posent ici dans les mêmes termes que dans le cas du déplacement immiscible.

En désorption, se pose la question de l'interférence entre le processus de percolation de l'atmosphère dans l'échantillon et la nucléation dans les pores qui ne communiquent pas encore avec l'atmosphère ambiante. Le problème, qui a été abordé à propos du drainage en annexe du chapitre 3 (§ A.7), se pose dans les mêmes termes pour la désorption.

3 EFFETS THERMIQUES, CHALEUR D'ADSORPTION, EFFETS OSMOTIQUES

3.1 L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Le niveau de température a une double influence sur les caractéristiques capillaires et sur les isothermes de sorption.

Dans le domaine capillaire, cette influence provient des variations thermiques de la tension interfaciale $\sigma(T)$. Elle se manifeste sur les caractéristiques capillaires de la même façon pour le déplacement de deux liquides immiscibles et pour les couples capillaires liquide-gaz et liquide-vapeur pure.

Pour une configuration géométrique donnée du fluide mouillant dans l'espace poreux, incluant une courbure d'interface donnée et une saturation donnée, le changement de température de T à T' modifie la tension interfaciale, et selon la Loi de Laplace [1.1] la pression capillaire. A toute trajectoire décrite dans le plan (P_c, θ) à la température T correspond une trajectoire décrite à la température T' qui s'en déduit par affinité de rapport $\sigma(T')/\sigma(T)$ selon l'axe P_c . Si on adopte sur cet axe une échelle logarithmique comme on le fait souvent pour les matériaux à porométrie étalée, le changement de température se traduira par une translation.

Dans le domaine de l'adsorption pure, l'influence de la température sur l'isotherme de sorption (φ, θ) et sur sa transposition dans le plan (P_c, θ) est plus difficile à caractériser. Si on admet la validité du modèle BET, c'est la constante C qui détermine l'influence de la température (Chap. 2, § 1.3.1).

Ces deux modes d'intervention de la température peuvent être mis à profit pour délimiter le domaine où le comportement capillaire est dominant en utilisant deux caractéristiques capillaires établies à deux températures différentes, présentées de préférence avec échelle logarithmique de la pression capillaire.

3.2 LA CHALEUR D'ADSORPTION

Indépendamment du modèle d'adsorption retenu, on a vu au chapitre 2 (§ 1.5.7) que la détermination à deux ou plusieurs températures de l'isotherme d'un matériau donne accès à une évaluation de la chaleur d'adsorption. Nous renvoyons à l'exercice proposé en annexe § A.5 pour la procédure.

3.3 L'INFLUENCE DES ESPECES DISSOUTES

Comme le niveau de température, la présence d'espèces dissoutes en phase liquide exerce une influence sur les caractéristiques capillaires et les isothermes de sorption. Si on s'en tient au domaine capillaire, l'influence d'une concentration uniforme de soluté non volatil sur la caractéristique capillaire dans le plan (P_c, θ) est tout à fait analogue à celle de la température. Elle provient de même de la modification de la tension interfaciale dans la loi de Laplace et se traduit par une affinité de rapport σ'/σ selon l'axe P_c , σ' étant la tension interfaciale de la solution à la concentration considérée.

Cependant, l'effet le plus visible de la présence d'un corps en solution se manifeste sur les isothermes de sorption dans le plan (φ, θ) . En effet, la loi de Kelvin se trouve modifiée comme on l'a vu au chapitre 2 (§ 2.1.2). L'équivalence entre isotherme de sorption et caractéristique capillaire fondée sur la loi de Kelvin pour les liquides chimiquement purs est évidemment caduque pour les solutions.

Rappelons la relation [2.20] qui donne le taux de saturation de vapeur au contact d'une solution en poreux en fonction de la courbure interfaciale découlant de la pression capillaire d'une part, et de l'activité chimique du solvant d'autre part :

$$\frac{\rho_l RT}{M} \ln \varphi = P_c + \frac{\rho_l RT}{M} \ln a_{\text{solv}} = -\frac{\sigma'}{R_c(\theta)} + \frac{\rho_l RT}{M} \ln a_{\text{solv}}$$

Pour les matériaux à porométrie suffisamment étalée, la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration est faible, voire sans commune mesure avec la variation de la courbure interfaciale dans le domaine capillaire. La modification de l'isotherme due à l'espèce dissoute provient donc essentiellement du second terme de la relation. Elle se traduit par une translation sur l'échelle logarithmique de φ et, dans le plan habituel (φ, θ) avec échelles linéaires, par une affinité de rapport a_{solv} inférieur à 1 selon l'axe φ .

Par ailleurs, le comportement observé expérimentalement dépend essentiellement du type d'échange du solvant (l'eau en général) entre l'échantillon et son environnement. S'il s'agit d'introduction ou d'extraction en phase liquide d'une solution à concentration constante, l'activité reste constante. Si au contraire les échanges se font par condensation ou vaporisation du solvant, la concentration et partant l'activité du solvant varient au cours du processus. Les comportements peuvent être encore compliqués si les échanges aboutissent à la saturation de la solution et au dépôt à l'état solide de la matière en solution. Ces questions seront réexaminées dans les chapitres consacrés aux transferts.

ANNEXES ET EXERCICES

A.1 SECHAGE A L'ETUVE D'UN MATERIAU HYGROSCOPIQUE : ETUDE SIMPLIFIEE

EXERCICE

Rappel des principales notations :

T : Température Kelvin ρ : masse volumique (kg m^{-3})

$\varphi = \frac{\rho_v}{\rho_{vs}(T)} = \frac{P_v}{P_{vs}(T)}$: humidité relative (HR) ε : porosité θ : teneur en eau volumique

J : densité de flux massique ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$) h_m : coefficient d'échange de l'humidité (m s^{-1})

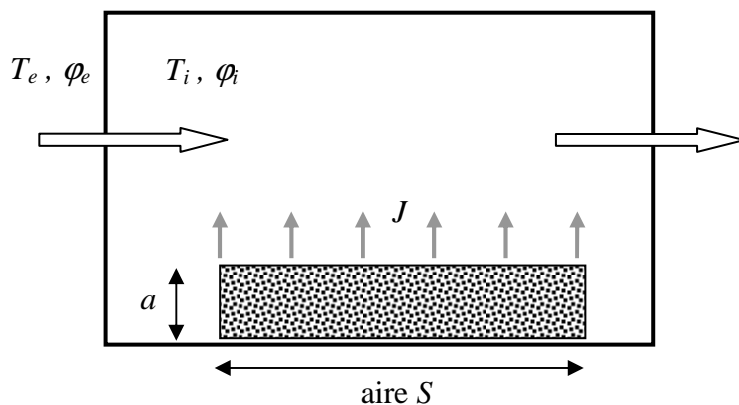
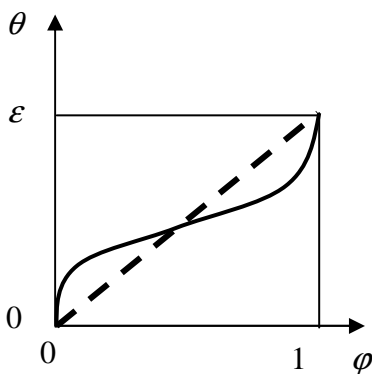
Données thermodynamiques concernant l'eau :

à 25°C $p_{vs} = 3,16 \cdot 10^3$ Pa $\rho_{vs} = 0,0230$ kg m⁻³ $\rho_l = 997$ kg m⁻³

à 105°C $p_{vs} = 1,21 \cdot 10^5$ Pa $\rho_{vs} = 0,705$ kg m⁻³ $\rho_l = 955$ kg m⁻³

L'étuve est suffisamment ventilée pour que l'air intérieur soit maintenu à pression atmosphérique et dans l'état uniforme (T_i, φ_i) . Le matériau à sécher se présente sous la forme d'une plaque d'épaisseur a , et d'aire S . Son isotherme de sorption (voir figure) est assimilée pour simplifier à la droite $\theta = \varepsilon\varphi$. On admet que sa perméabilité est suffisamment grande pour qu'au cours du séchage, la teneur en eau et l'humidité relative dans la plaque restent uniformes et n'évoluent qu'en fonction du temps : $\theta(t)$, $\varphi(t)$. Le flux latéral est négligé. On suppose enfin que la température de surface de l'échantillon reste égale à la température ambiante T_i . La cinétique de séchage est contrôlée par la loi d'échange à l'interface avec l'ambiance, qui s'écrit dans ces conditions :

$$J = h_m \rho_{vs}(T_i)(\varphi - \varphi_i)$$



1) L'air ambiant (température 25°C, HR 40%) est porté dans l'étuve à 105°C sans variation de la pression partielle de la vapeur P_v . Quelle est l'humidité relative ambiante φ_i dans l'étuve ?

2) Faire le bilan de masse de l'échantillon et en déduire l'équation différentielle suivante : $\tau \frac{d\varphi}{dt} = \varphi_i - \varphi$. Montrer que la cinétique de séchage est exponentielle. Exprimer et évaluer la constante de temps τ pour un échantillon d'épaisseur 10 cm et de porosité 0,3, avec un coefficient d'échange évalué à $5 \cdot 10^{-3}$ m s⁻¹.

3) Critiquer les simplifications admises dans ce calcul. La durée typique du séchage est-elle à votre avis surestimée ou sous-estimée du fait de ces simplifications ? Que pensez vous de la consigne « 24h à l'étuve à 105° » généralement donnée ? Que proposez-vous pour plus de sûreté ?

1) La conservation de la pression de vapeur s'écrit : $\varphi_e P_{vs}(T_e) = \varphi_i P_{vs}(T_i)$ on en déduit $\varphi_i = 0.01$ qui est une humidité relative extrêmement basse.

2) La masse d'eau perdue par l'échantillon par unité de temps transite vers l'ambiance selon la loi d'échange indiquée :

$$\rho_l \frac{d\theta}{dt} aS = JS = h_m \rho_{vs}(T_i)(\varphi - \varphi_i)S$$

Compte tenu de l'isotherme simplifiée $\theta = \varepsilon\varphi$, on obtient bien l'équation différentielle indiquée avec la constante de temps

$$\tau = \frac{\rho_l a \varepsilon}{\rho_{vs}(T_i) h_m} = \mathbf{2.26 \text{ heures}}$$

La solution de cette équation différentielle est : $\varphi - \varphi_i = (\varphi_0 - \varphi_i) \exp(-t/\tau)$

5) Les principales critiques à adresser à cette approche sont du domaine des transferts, nous y reviendrons dans la deuxième partie du manuel. La loi d'échange de masse isotherme entre l'échantillon et l'ambiance ignore les phénomènes thermiques qui ont lieu à l'interface, notamment le refroidissement dû à la chaleur absorbée par la vaporisation. La température de l'interface est donc inférieure à celle de l'ambiance, ce qui oblige d'une part à écrire une loi d'échange thermique, d'autre part à reformuler l'échange de masse.

En second lieu, à la température de 105°C, la pression de vapeur saturante est supérieure à la pression atmosphérique ambiante qui est censée régner dans l'étuve. On aurait donc ébullition, au moins tant que l'humidité relative de l'échantillon est proche de l'unité, ce qui est incompatible avec la loi d'échange adoptée qui repose sur une hypothèse implicite de diffusion de vapeur. On peut cependant espérer que la température de la surface restera inférieure à 100°C pour les raisons indiquées auparavant.

Enfin, la principale objection concerne l'hypothèse selon laquelle la condition d'échange interfacial contrôle la cinétique de séchage. C'est relativement juste au début, mais en fin de séchage, les phénomènes de transfert de l'humidité au sein de l'échantillon deviennent dominants. Il en résulte une fin de séchage également exponentielle, mais dont la constante de temps n'est pas du tout déterminée comme ici par le coefficient d'échange. Nous y reviendrons en détail avec l'étude du séchage dans les chapitres consacrés aux transferts.

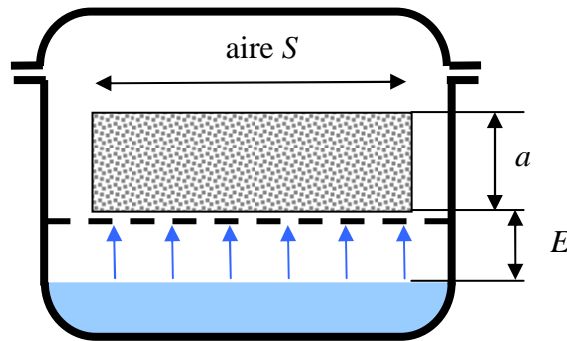
A.2 CINÉTIQUE D'EQUILIBRAGE DANS UNE ENCEINTE A CONDITIONNEMENT OSMOTIQUE

On étudie la cinétique de mise en équilibre dans le dispositif de détermination des isothermes de sorption par contrôle osmotique de l'humidité relative (§ 1.2.2) avec les mêmes hypothèses principales que dans l'exercice précédent. L'échantillon initialement dans l'état d'équilibre (φ_0, θ_0) est placé dans l'enceinte en présence de la solution à la surface de laquelle règne l'humidité relative $\varphi_1 = \varphi_0 + \Delta\varphi$.

La loi d'échange entre la surface de la solution et la face inférieure de l'échantillon (on néglige les échanges avec le reste de sa surface) est donnée par :

$$J = \frac{D_v}{E} \rho_{vs} (\varphi_1 - \varphi)$$

où J est la densité de flux massique ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$), φ l'humidité relative instantanée de l'échantillon, supposée uniforme, ainsi que sa saturation instantanée θ , et D_v le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air.



L'intervalle $\Delta\varphi$ et l'intervalle de saturation correspondant $\Delta\theta$ sont supposés suffisamment petits pour que la saturation θ varie linéairement avec φ . Faire le bilan de masse de l'échantillon, et en déduire l'équation différentielle :

$$\tau \frac{d\varphi}{dt} = \varphi_1 - \varphi$$

Exprimer la constante de temps τ . Calculer sa valeur numérique pour la diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère ambiante à 20°C :

$$\rho_{vs} = 0.0173 \text{ kg m}^{-3} \quad D_v = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$\text{et avec } \Delta\varphi = 0.05 \quad \Delta\theta = 0.03 \quad a = 1 \text{ cm} \quad E = 1 \text{ cm}$$

Le bilan de masse s'écrit :

$$\rho_l \frac{d\theta}{dt} aS = JS = \frac{D_v}{E} \rho_{vs} (\varphi_1 - \varphi)S \quad \text{avec} \quad d\theta = \frac{\Delta\theta}{\Delta\varphi} d\varphi$$

$$\tau \frac{d\varphi}{dt} = \varphi_1 - \varphi \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\rho_l a E}{\rho_{vs} D_v} \frac{\Delta\theta}{\Delta\varphi} \quad \varphi_1 - \varphi = (\varphi_1 - \varphi_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

La constante de temps augmente proportionnellement à l'épaisseur de l'échantillon, à l'épaisseur de la lame d'air, et à la pente de l'isotherme. Cette dernière est généralement modérée dans le domaine de l'adsorption pure. Elle peut devenir très grande dans la région de la condensation capillaire dominante. Mais dans cette région de l'isotherme qui est celle des humidités relatives proches de l'unité, les procédés de contrôle de la pression de vapeur sont inadaptés, il faut passer au contrôle de la pression capillaire.

Avec les valeurs numériques indiquées, on trouve une constante de temps de 38 heures. Il faut une durée 4 fois plus longue, soit plus de 6 jours pour approcher l'équilibre à 2% près. On

voit l'intérêt d'accélérer les transferts en opérant sous vide. Mais dans ces conditions, la cinétique de mise en équilibre sera vraisemblablement contrôlée par les transferts d'humidité internes à l'échantillon. Ces questions seront examinées plus en détail dans les chapitres concernant les transferts.

A.3 POROMETRIE BJH

Le détermination des distributions de la surface et du volume spécifiques selon le modèle BJH (§ 2.3) se pratique sur l'isotherme de désorption, en admettant qu'elle coïncide avec l'isotherme de référence. L'équation de celle-ci est :

$$\theta(\varphi) = \eta(d_1) + [A(d_{\max}) - A(d_1)]e(\varphi) \quad \text{rappel [4.11]}$$

où d_1 est le diamètre de pore qui, à φ donné, délimite les pores remplis par capillarité et ceux où règne l'adsorption pure.

Dans cette équation :

$$A(d) = \int_{u=d_{\min}}^{u=d} \frac{4}{u} d\eta \quad \text{rappel [4.9]}$$

$$d_k(\varphi) = -\frac{4\sigma M}{\rho_l RT \ln \varphi} \quad e(\varphi) = e_m B(-\ln \varphi)^{-v} \quad d_1(\varphi) = d_k(\varphi) + 2e(\varphi) \quad \text{rappel [4.10]}$$

L'isotherme de désorption expérimentale est découpée en petits intervalles de φ et θ . On procède par valeurs décroissantes de φ et d_1 à partir d'un point proche de la saturation, $\varphi = 0.99$ par exemple. On évite le point de saturation absolue pour lequel les formules [4.10] divergent. Dans ces conditions, il est plus commode d'utiliser la surface cumulée des pores de diamètre *supérieur* à d_1 :

$$\bar{A}(d_1) = A(d_{\max}) - A(d_1)$$

La différentiation de [4.11] donne au premier ordre, pour chaque intervalle considéré sur l'isotherme :

$$\Delta\theta = \Delta\eta + \bar{A}(d_1)\Delta e + e\Delta\bar{A} \quad \text{avec} \quad \Delta\eta = \frac{d_1}{4} \Delta\bar{A}$$

Dans ces relations, les intervalles $(\Delta\theta, \Delta\varphi)$ étant choisis sur l'isotherme expérimentale, le diamètre d_1 ainsi que la valeur de e et sa variation sont donnés pour chaque intervalle par les relations [4.10]. On peut donc en déduire simultanément $\Delta\bar{A}$ et $\Delta\eta$, et les cumuler pour obtenir les distributions de la surface et du volume spécifique. Seul le premier intervalle pose problème, car on ignore l'aire $\bar{A}(d_1)$ des pores non occupés par capillarité initialement. Comme il s'agit des pores de plus grand diamètre, on sait que leur contribution à la surface deviendra vite négligeable au cours du cumul, on peut donc négliger cette aire.

A.4 POROMETRIE MERCURE ET MODELE BJH

EXERCICE (sur tableur)

1) On donne dans les deux premières colonnes du tableau ci dessous la caractéristique d'injection du mercure pour l'argillite présentée comme exemple au chapitre 3, § 3.3 (volume de mercure injecté en fonction du diamètre de pore accessible au mercure). Programmer l'aire latérale cumulée des pores occupés par le mercure (ou une approximation ce celle-ci ? A discuter).

2) Générer une série de valeurs de l'humidité relative ϕ allant de 0.1 à 0.99 au pas 0.01. Programmer les trois relations [4.10]. La tension interfaciale de l'eau est $\sigma = 0.073$ N/m. Dans la relation de Halsey, prendre $Be_m = 0.6$ nanomètre et $\nu = 1/3$.

3) A partir de ces deux tableaux, on va établir l'isotherme de désorption du matériau selon le modèle BJH. Pour cela, sélectionner dans le tableau de la seconde question les lignes où le diamètre d_1 est proche de l'une des valeurs figurant dans le tableau de la caractéristique d'injection du mercure. A quelle humidité relative passe-t-on dans le domaine de l'adsorption pure ? Programmer la contribution de l'eau adsorbée θ_{ads} à la saturation totale θ . Compléter l'isotherme par quelques points dans le domaine de l'adsorption pure.

4) Si quelque chose vous chiffonne dans cette démarche, n'hésitez à le dire !

Diamètre nanomètre d	Volume mercure mL/mL V	Aire cumulée m^2 / m^3 A
1.9E+05	0.000	0.00E+00
1.4E+05	0.001	1.72E+01
9.9E+04	0.001	3.33E+01
7.0E+04	0.001	4.45E+01
5.0E+04	0.001	4.45E+01
3.5E+04	0.002	6.69E+01
2.5E+04	0.002	6.69E+01
1.8E+04	0.002	6.69E+01
1.2E+04	0.002	1.30E+02
8.8E+03	0.002	1.30E+02
6.1E+03	0.002	2.57E+02
4.3E+03	0.002	2.57E+02
3.0E+03	0.002	5.17E+02
2.2E+03	0.002	5.17E+02
1.6E+03	0.003	1.02E+03
1.1E+03	0.003	1.74E+03
7.6E+02	0.003	2.76E+03
5.2E+02	0.003	4.23E+03
3.8E+02	0.004	8.42E+03
2.6E+02	0.004	1.44E+04
1.9E+02	0.005	2.70E+04
1.4E+02	0.006	5.01E+04
9.7E+01	0.007	9.07E+04
6.9E+01	0.009	1.71E+05
4.9E+01	0.011	3.16E+05
3.5E+01	0.014	6.58E+05

2.4E+01	0.030	2.82E+06
1.7E+01	0.073	1.13E+07
1.2E+01	0.100	1.86E+07
8.6E+00	0.114	2.42E+07
6.1E+00	0.126	3.06E+07
4.3E+00	0.135	3.77E+07
3.0E+00	0.142	4.53E+07

1) L'aire latérale cumulée portée en troisième colonne du tableau ci dessus a été obtenue en programmant la formule de récurrence analogue à la relation [4.9] :

$$A_i = A_{i-1} + \frac{4}{\sqrt{d_i d_{i-1}}} (V_i - V_{i-1}) \times 10^9$$

La moyenne logarithmique des diamètres extrêmes de l'intervalle est utilisée pour calculer l'aire latérale des pores. Le facteur 10^9 correspond à la conversion des nm^{-1} en m^{-1} . La valeur finale, qui représente une estimation de la surface spécifique est de $4.5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, ou, ce qui est plus parlant, $45 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Les logiciels associés aux porosimètres à mercure du commerce utilisent ce calcul pour déterminer la surface spécifique et sa distribution sur l'échelle des tailles de pore.

Or, ce calcul ne donne pas la surface spécifique totale, ni sa distribution cumulative sur l'échelle des diamètres de pores. Elle ne donne même pas l'aire latérale des pores occupés par le mercure à un stade donné de l'injection. En effet, l'injection de mercure est une forme de drainage sujet à l'occupation différée des pores (chap. 3, § 1.2.3). A chaque pas de pression, correspondant à un intervalle de diamètre dans le tableau, sont occupés par le mercure certains des pores dont le diamètre est compris dans cet intervalle, mais aussi des pores de plus grande taille qui n'étaient pas jusque là connectés au bord de l'échantillon. L'évaluation de la surface latérale s'en trouve donc surestimée, du fait de la sous estimation du diamètre de pore.

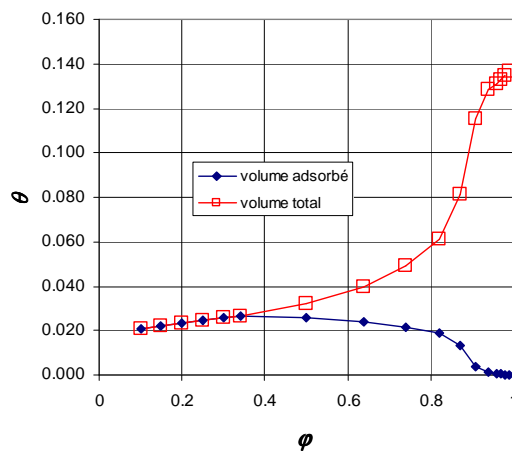
L'erreur qui en résulte dépend de l'importance du remplissage différé et du niveau de pression jusqu'où il se manifeste. On voit dans le tableau que les contributions à l'aire latérale ne deviennent significatives que pour les huit dernières lignes environ. Si dans cette région le seuil de percolation est à peine franchi, l'erreur sur l'aire latérale sera importante. Dans le cas contraire, le remplissage différé pourra avoir perdu beaucoup de son importance, engendrant une erreur mineure sur l'évaluation de l'aire latérale cumulative et de la surface spécifique.

3) Dans les 13 premières lignes du tableau ci-dessous, on a repris dans les trois premières colonnes les dernières lignes du premier tableau, et ajouté dans les 4 colonnes suivantes les lignes correspondantes du tableau de la question 2) donnant φ , e , d_k et d_l (aussi proche que possible du diamètre figurant en première colonne). θ_{ads} est le produit eA , avec le facteur de conversion 10^{-9} . Le volume de liquide capillaire est le complément du volume V (de mercure ou de « fluide non mouillant », c'est à dire de la vapeur d'eau pour la désorption). La saturation totale en désorption est ainsi obtenue en programmant :

$$\theta = eA \times 10^{-9} + (0.142 - V)$$

d (nm)	V (mL/mL)	A (m ²)	ϕ	e (nm)	d_k (nm)	$d_1=e+d_k$	θ_{ads}	θ
190	0.005	2.70E+04	0.99	2.78	200.91	206.47	0.000	0.14
140	0.006	5.01E+04					0.000	0.14
97	0.007	9.07E+04	0.98	2.20	99.95	104.35	0.000	0.13
69	0.009	1.71E+05	0.97	1.92	66.29	70.14	0.000	0.13
49	0.011	3.16E+05	0.96	1.74	49.46	52.95	0.001	0.13
35	0.014	6.58E+05	0.94	1.52	32.63	35.67	0.001	0.13
24	0.030	2.82E+06	0.91	1.32	21.41	24.05	0.004	0.12
17	0.073	1.13E+07	0.87	1.16	14.50	16.81	0.013	0.08
12	0.100	1.86E+07	0.82	1.03	10.17	12.23	0.019	0.06
8.6	0.114	2.42E+07	0.74	0.90	6.71	8.50	0.022	0.05
6.1	0.126	3.06E+07	0.64	0.79	4.52	6.09	0.024	0.04
4.3	0.135	3.77E+07	0.50	0.68	2.91	4.27	0.026	0.03
3.0	0.142	4.53E+07	0.34	0.59	1.87	3.04	0.026	0.03
	0.142	4.53E+07	0.30	0.56	1.75	2.88	0.026	0.03
	0.142	4.53E+07	0.25	0.54	1.52	2.60	0.024	0.02
	0.142	4.53E+07	0.20	0.51	1.21	2.33	0.023	0.02
	0.142	4.53E+07	0.15	0.48	1.11	2.08	0.022	0.02
	0.142	4.53E+07	0.10	0.45	0.91	1.82	0.021	0.02

Dans les 5 dernières lignes, les valeurs de d_1 calculées en question 2) sont inférieures au plus petit diamètre de pores, 3 nm. On suppose qu'on est alors dans le domaine de l'adsorption pure, et la saturation θ se réduit au premier terme, eA . Voici l'isotherme d'adsorption obtenue.



4) La première objection opposable à cette démarche a été formulée à la première question : la surface des pores occupés par l'eau adsorbée est surestimée à un degré qu'il est impossible d'évaluer sans faire appel à un modèle de l'injection de mercure permettant de quantifier l'occupation différée.

Une seconde objection découle des remarques qui ont été faites au chapitre 3 (§ 3.3.2) sur la fin d'injection. La fin de la caractéristique (Fig. 3.13-a) montre que ce matériau contient très probablement un certain volume de pores de taille inférieure à 3 nm qui n'ont pas été explorés par le mercure (rappelons que la porosité mesurée par ailleurs est 0.18, sensiblement supérieure à la valeur donnée par l'injection de mercure, 0.142). La présence de liquide capillaire est donc susceptible de se prolonger aux humidités relatives plus basses que 0.34. De plus, on entre ici dans le domaine de l'adsorption microporeuse où la distinction entre

liquide capillaire et phase adsorbée devient hasardeuse et où l'épaisseur adsorbée de Halsey n'est plus fiable. Pour ces différentes raisons, la région des faibles humidités relatives de l'isotherme calculée est donc fort douteuse. Le déficit de porosité dû aux micropores non explorés par le mercure se répercute quant à lui sur l'ensemble de l'isotherme.

A.5 DETERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION

L'exercice suivant a pour but d'illustrer quantitativement à partir de l'équation du modèle BET (Chap. 2, § 1.3.1) les notions de thermodynamique des films adsorbés : pression bidimensionnelle et équation d'état, chaleur d'adsorption (Chap. 2, § 1.5.6 et 1.5.7). Pour la commodité des calculs, on introduira les notations suivantes :

$$n^* = \frac{n_s}{n_{sm}} \quad \pi^* = n_{sm} \pi$$

L'équation [2.2] du modèle BET devient dans ces conditions

$$n^* = \frac{C\varphi}{(1-\varphi)(C\varphi+1-\varphi)} \quad \text{avec} \quad C = B \exp\left[\frac{M(E_1 - L_v)}{RT}\right] \quad [4A.1]$$

La relation [2.11] qui donne la pression bidimensionnelle du film devient alors :

$$\pi^* = RT \int_0^\varphi n^* d(\ln \varphi) \quad [4A.2]$$

La relation [2.13] qui permet de calculer la chaleur d'adsorption à π constante peut être réécrite en utilisant la variable φ :

$$ML_\pi = RT^2 \left[\frac{d(\ln P_{vs})}{dT} + \left(\frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial T} \right)_\pi \right]$$

En rapprochant avec la relation de Clapeyron [2A.11], on obtient :

$$ML_\pi = ML_v + RT^2 \left(\frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial T} \right)_\pi$$

puis la forme la plus commode pour le calcul :

$$\frac{L_\pi}{L_v} = 1 - \frac{R}{ML_v} \left(\frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial(1/T)} \right)_\pi \quad [4A.3]$$

La même formule s'applique à la chaleur isostère L_{st} .

EXERCICE (sur tableur) assez laborieux ...

1) Pour les températures $T_1 = 293 \text{ K}$ (20°C) et $T_2 = 313 \text{ K}$ (40°C), programmer le calcul de $1/T$, de la constante C , et de RT . La chaleur molaire de vaporisation de l'eau est 43.74 kJ/mole . On prend pour énergie d'activation de la première couche $E_1 = 1.5 L_v$ et le préfacteur B de la constante C égal à $1/500$.

2) Générer une série de valeurs de φ de 0 à 0.6 au pas 0.002. Programmer les isothermes [4A.1] aux deux températures et les tracer.

3) Programmer pour chaque température la pression bidimensionnelle [4A.2] et la tracer. Vérifier le comportement type « gaz parfait » prévu au chapitre 2 (§ 1.5.6) pour les faibles humidités relatives.

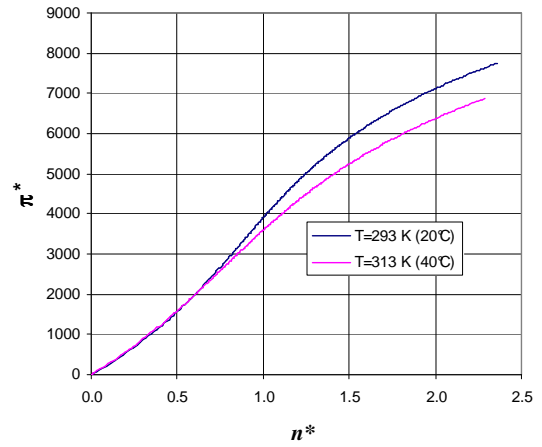
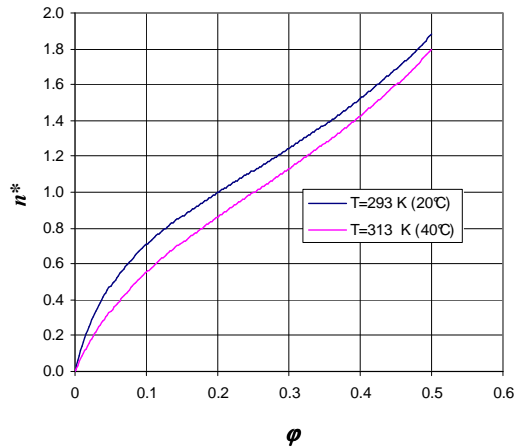
4) Extraire de ce tableau quelques couples de lignes présentant des valeurs aussi proches que possible de $\pi^*(T_1)$ et $\pi^*(T_2)$. En déduire la chaleur d'adsorption à π constante par [4A.3]. Faire de même pour le calcul de la chaleur d'adsorption isostère et représenter graphiquement l'évolution de ce chaleur d'adsorption avec l'humidité relative.

1) Voici les constantes numériques nécessaires aux calculs ultérieurs :

MLv (J/mole)	43740	T (K)	293	313
E1/Lv	1.5	1/T (1/K)	0.003413	0.003195
1/B	500	C	15.75	8.88
		RT (J/mole)	2437	2604

2) Les deux isothermes $n^*(\varphi)$ sont représentées ci dessous. A φ donné, la quantité adsorbée diminue quand la température s'accroît.

3) L'intégration [4A.2] se calcule par la méthode des trapèzes. Sur la figure ci dessous, les valeurs calculées de la pression bidimensionnelle pour chacune des températures sont représentées en fonction de la quantité adsorbée. En calculant le rapport π^*/n^* dans une colonne accessoire, on constate que la pente initiale de chacune de ces courbes est égale au produit RT donné en première question, confirmant l'équation d'état $\pi = n_s RT$. On s'écarte vite de ce comportement pour des valeurs très faibles de n^* . Ce n'est pas étonnant, car dans le rapport n^* , la concentration moléculaire de référence est celle de l'état liquide, considérablement plus grande que celle d'un gaz. Par ailleurs, les deux courbes se croisent pour $n^* = 0.6$ environ.

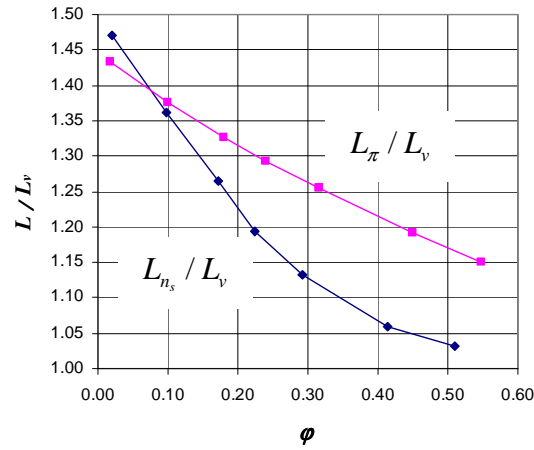


Isothermes de sorption pour deux températures.

Représentation de l'équation d'état du film adsorbé.

4) Dans le tableau ci dessous, les couples de valeurs voisines de n^* et de π^* respectivement sont repérés par une même couleur. Les chaleurs d'adsorption L_{n_s} et L_{π} , rapportées à la chaleur de vaporisation L_v , sont indiquées avec cette même couleur dans le tableau. Elles s'obtiennent par [4A.3], en faisant appel aux deux valeurs de $1/T$ calculées à la question 1).

ϕ	n^* (T1)	n^* (T2)	π^* (T1)	π^* (T2)	ϕ_{moyen}	L_{n_s} / L_v	ϕ_{moyen}	L_{π} / L_v
0.014	0.19	0.11	491	309				
0.022	0.27	0.17	739	474				
0.024	0.29	0.18	798	514	0.02	1.47	0.02	1.43
0.078	0.62	0.47	2064	1459				
0.118	0.77	0.62	2763	2039	0.10	1.36		
0.12	0.78	0.62	2795	2066			0.10	1.38
0.146	0.85	0.71	3184	2405				
0.198	0.99	0.86	3868	3022	0.17	1.27		
0.2	1.00	0.86	3892	3045				
0.212	1.03	0.89	4036	3178			0.18	1.33
0.25	1.12	1.00	4467	3584	0.23	1.19		
0.27	1.17	1.05	4682	3789				
0.28	1.19	1.08	4786	3889			0.24	1.29
0.314	1.28	1.17	5132	4224	0.29	1.13		
0.362	1.41	1.31	5597	4682			0.32	1.26
0.4	1.52	1.43	5953	5037				
0.428	1.61	1.52	6212	5296	0.41	1.06		
0.498	1.87	1.79	6852	5946			0.45	1.19
0.5	1.88	1.80	6870	5964				
0.518	1.96	1.88	7035	6134	0.51	1.03		
0.594	2.36	2.29	7751	6871			0.55	1.15



Chaleur d'adsorption isostère et chaleur d'adsorption à pression bidimensionnelle constante

Les deux chaleurs d'adsorption sont représentées sur la figure ci dessus en fonction de l'humidité relative. L_{n_s} présente un comportement de bon aloi, décroissant de l'énergie d'activation $E_1 = 1.5 L_v$ à l'énergie de vaporisation L_v . Le comportement de L_{π} est similaire mais moins lisible.

RECAPITULATION BIBLIOGRAPHIQUE

Nous récapitulons ici les ouvrages et articles mentionnés dans les différents chapitres de la première partie. L'insuffisance de la bibliographie n'est pas la moindre faiblesse de ce manuel. Cela vaudra certainement à son auteur les foudres de la gent académique et des adeptes de la bibliométrie. Comment s'en excuser ? Peut être en paraphrasant un aphorisme un peu éculé : ce que j'ai mis dans cet ouvrage, j'ai oublié où je l'ai lu.

Ouvrages de référence

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

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

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

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

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

LUIKOV A.V. *Heat and mass transfer in capillary porous bodies*. Pergamon Press, 1966.

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

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

Chapitre 1

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

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

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

Gélarid David. *Thèse de Doctorat, INPG Grenoble*, 2005.

http://tel.archives-ouvertes.fr/index.php?halsid=v6cu558jebk218ltmefufmsi37&view_this_doc=tel-00008287&version=1

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

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

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

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

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

Chapitre 2

Ouvrages de référence:

G. BRUHAT, A. KASTLER, *Thermodynamique*, Masson ed., 1968.

R. DEFAY, I. PRIGOGINE, *Surface tension and adsorption*, Wiley (NY), 1966.

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

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

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

Ilya PRIGOGINE et Dilip KONDEPUDI, *Thermodynamique : des moteurs thermiques aux structures dissipatives* (Masson ed., 1999)

Daniel Maugis, Mécanique et thermodynamique de la phase superficielle, *Cahiers du Groupe français de Rhéologie*, tome V, N°5, 1980

Chapitre 3

J.F. Daïan, Porométrie au mercure, le modèle XDQ (2007)

<http://lthein21.hmg.inpg.fr/LTHE/spip.php?article226>

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

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

M. Han, S. Youssef, E. Rosenberg, M. Fleury, and P. Levitz, Deviation from Archie's law in partially saturated porous media : Wetting film versus disconnectedness of the conducting phase. *Phys. Rev. E* 79, 031127 (2009)

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

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

G. Peter Matthews, Christophe F. Canonville, and Adam K. Moss : Use of a void network model to correlate porosity, mercury porosimetry, thin section, absolute permeability, and NMR relaxation time data for sandstone rocks. *Physical review E* 73, 031307 (2006)

http://www.pore-cor.com/downloads_41/Matthews_Canonville_PhysRevE.pdf

Tsakiroglou C.D., Kolonis G.B., Roumeliotis T.C., Payatakes A.C., Mercury Penetration and Snap-off in Lenticular Pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 193, Number 2, 1997.

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

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

Théorie de la Percolation et application aux poreux

Ouvrages de référence:

SAHIMI M. *Applications of Percolation Theory*. Francis & Taylor, 1994.

STAUFFER D. & AHARONY A. *Intoduction to Percolation Theory* (2^{ème} ed.). Francis & Taylor, 1994

C.E. Diaz, I. Chatzis, F.A.L. Dullien, Simulation of capillary pressure curves using bond correlated site percolation on a simple cubic network, *Transport in porous media*, 2, pp 215-240 (1987).

Hinrichsen E.L. et al., A fast algorithm for estimating large scale permeabilities of correlated anisotropic media. *Transport in porous media*, 12 (N°1), 1993

Kirkpatrick S., Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.*45, 1973.

Chapitre 4

Ouvrages de référence déjà cités : J. FRIPIAT, J. et al, GREGG & SING.

Laurent Bruckler, Utilisation de microspectromètres pour la mesure du potentiel hydrique du sol en laboratoire et in situ. *Agronomie*, 4 (2), 1984

Rouquerol J. et al, A critical assessment of quasi-equilibrium gas adsorption techniques ... in *Characterization of porous solids*, 1988, Elsevier.

NOMENCLATURE.....	8
-------------------	---

Les milieux poreux et tout ce qui peut s’y passer 11

S’IL FAUT ABSOLUMENT DEFINIR LES POREUX.....	11
Y A-T-IL UNE SCIENCE SPECIFIQUE DES POREUX ?.....	12
DE L’HETEROGENE A L’HOMOGENE	13
TOUT EST POREUX OU PRESQUE.....	15
DE QUOI PARLERONS NOUS ?.....	16

Chap. 1 Les fluides à l’équilibre dans l’espace poreux. Le comportement capillaire 20

1 L’ESPACE POREUX ET SA REPRESENTATION21

1.1 COMPLEXITE DE L’ESPACE POREUX	21
1.2 LA DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE	22
1.3 LA « DISTRIBUTION DES TAILLES DE PORES ». LE SCHEMA DES PORES CYLINDRIQUES. .	23

2 LA PRESSION CAPILLAIRE ET L’ÉQUILIBRE MÉCANIQUE INTERFACIAL.

LOI DE LAPLACE.....24

2.1 L’OCCUPATION DIPHASIQUE DE L’ESPACE POREUX	24
2.2 LA CAPILLARITE : MOUILLAGE ET TENSION INTERFACIALE	24
2.3 LA LOI DE LAPLACE. LA PRESSION CAPILLAIRE.....	25
2.4 LA SATURATION. LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES	27
2.4.1 <i>La capillarité à l’échelle de l’élément de volume représentatif (EVR)</i>	27
2.4.2 <i>La saturation volumique</i>	27
2.4.3 <i>Les caractéristiques capillaires</i>	28
2.5 LES FLUIDES ET LA COHESION DES MILIEUX GRANULAIRES	29

3 L’ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-VAPEUR : LA LOI DE

KELVIN.....31

3.1 LE COUPLE CAPILLAIRE LIQUIDE VOLATIL-GAZ INERTE.....	31
3.2 LA PRESSION PARTIELLE DE LA VAPEUR. LA LOI DE KELVIN	32
3.3 LES ISOTHERMES DE SORPTION. LE DOMAINE CAPILLAIRE ET CELUI DE L’ ADSORPTION	34
3.4 VARIABLES D’ETAT ET VARIABLES « CONTINGENTES »	35

Chap. 2 Interfaces, équilibre des solutions, gel en poreux : aspects thermodynamiques..... 36

1 INTERFACES, ADSORPTION39

1.1 FILMS INTERFACIAUX.....	39
1.2 L’INTERFACE CAPILLAIRE	39
1.3 FILMS DE MOUILLAGE ET ADSORPTION	41
1.3.1 <i>L’isotherme d’adsorption BET</i>	41
1.3.2 <i>Le film adsorbé de Lifshitz</i>	43
1.3.3 <i>La tension interfaciale et la pression bidimensionnelle</i>	44
1.4 INTERSECTION DES INTERFACES, ANGLE DE MOUILLAGE.....	44
1.5 THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ET DE L’ ADSORPTION	45

1.5.1 Les films interfaciaux sont-ils des phases ?	45
1.5.2 Energie interne, relation de Gibbs-Duhem et enthalpie libre pour une phase superficielle.....	47
1.5.3 L'équilibre vapeur-liquide capillaire en poreux : précisions sur la loi de Kelvin.....	48
1.5.4 L'enthalpie libre capillaire.....	50
1.5.5 L'équilibre vapeur-film adsorbé pour un corps pur	51
1.5.6 La pression bidimensionnelle du film adsorbé	52
1.5.7 Chaleur d'adsorption. La relation de Clapeyron généralisée aux films adsorbés	53
2 LES SOLUTIONS EN POREUX : POTENTIEL CAPILLAIRE ET POTENTIEL OSMOTIQUE	55
2.1 L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS	55
2.1.1 L'effet des matières dissoutes sur la tension capillaire	55
2.1.2 Extension de la loi de Kelvin	55
2.2 LES BARRIERES OSMOTIQUES	56
3 LE GEL DU LIQUIDE INTERSTITIEL	57
3.1 L'EQUILIBRE MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE	57
3.2 LE PROCESSUS DE GEL. THERMOPOROMETRIE	59
Apparition et progression de la glace.....	60
Nucléation.....	61
Thermoporométrie	61
Effets mécaniques du gel	61
ANNEXE. REPERES DE THERMODYNAMIQUE	62
A.1 LA PRESSION DANS LES FLUIDES.....	62
A.1.1 Forces intermoléculaires.....	62
A.1.2 La pression dans les gaz parfaits, dans les gaz réels, dans les liquides.....	64
Bilan de quantité de mouvement.....	65
Pression, énergie cinétique moléculaire et température	65
Pression et énergie d'interaction	66
A.1.3 Le liquide sous traction et la nucléation	66
Nucléation contrôlée par le volume	66
Nucléation en poreux contrôlée par la pression	67
A.2 LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE, LES FONCTIONS D'ETAT	68
A.2.1 Systèmes fermés.....	68
A.2.2 Energie interne, entropie.....	68
A.2.3 Autres fonctions thermodynamiques.....	70
A.2.4 Les relations de Maxwell. La relation de Mayer.....	70
A.3 EQUILIBRE DIPHASIQUE D'UN CORPS PUR	72
A.3.1 L'égalité des enthalpies libres spécifiques	72
A.3.2 La chaleur de changement de phase. Relation de Clapeyron.....	72
A.4 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES.....	73
A.4.1 Les potentiels chimiques.....	73
A.4.2 L'enthalpie libre et ses applications.....	74
A.5 L'EXPRESSION DES FONCTIONS D'ETAT	75
A.5.1 Phases incompressibles.....	75
A.5.2 Les gaz parfaits chimiquement purs.....	76
A.5.3 Les mélanges de gaz parfaits.....	77
A.5.4 Solutions idéales et non idéales.....	78

Chap. 3 Comportement capillaire et porométrie : investigations expérimentales 80

1 LES CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES	82
1.1 CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES ET MORPHOLOGIE DE L'ESPACE POREUX	82

1.1.1	Variété des modes d'occupation diphasique de l'espace poreux.....	82
1.1.2	Distribution porométrique, connexion, réseaux de pores.....	83
1.1.3	Porométrie et granulométrie	85
	Détermination expérimentale de la granulométrie	85
	Texture et structure	86
	Granulométrie et caractéristiques capillaires	87
1.1.4	L'élément de volume représentatif (EVR) structurel	87
1.1.5	Structuration, échelles d'observation, moyens d'investigation	89
1.2	DEPLACEMENTS DE LIQUIDES IMMISCIBLES	90
1.2.1	Caractéristique capillaire de référence	90
1.2.2	Les phases du processus	91
	Déplacement superficiel.....	92
	Le seuil de percolation	92
	Piégeage	93
1.2.3	Commentaires	94
	Remplissage différé irréversible, effet « bouteille d'encre »	94
	Effets de taille	94
	Du schéma théorique à la réalité	96
1.3	LE COUPLE LIQUIDE-GAZ.....	96
1.4	LA FORME VAN GENUCHTEN.....	97
1.5	ORDRES DE GRANDEUR.....	98
1.6	LE CAS DES MATERIAUX DEFORMABLES	99
2	METROLOGIE DE LA CAPILLARITE	100
2.1	MESURE DE LA PRESSION CAPILLAIRE. TENSIOMETRE.....	100
	Rôle de la cellule poreuse	100
	Mesure des pressions	101
	Cavitation du liquide mouillant.....	101
	Temps de réponse	102
2.2	MESURE DE LA SATURATION.....	102
2.2.1	Saturation et grandeurs connexes.....	102
2.2.2	La pycnométrie	104
2.2.3	Gravimétrie et volumétrie.....	105
	Gravimétrie et protocole expérimental.....	105
2.2.4	Gammadensimétrie	106
2.2.5	Humidimétrie neutronique.....	107
2.2.6	Autres procédés	107
	Conductivité électrique et constante diélectrique des poreux	107
	Le capteur Boyoucos.....	108
	La réflectométrie temporelle (Time domain reflectometry, TDR).....	109
	La résonance magnétique nucléaire	109
2.3	CHOIX ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	110
2.3.1	Choix de la taille d'échantillon.....	110
	Taille d'échantillon, taille de l'EVR, hétérogénéité, effets de bord.....	110
	L'effet gravitaire	111
	La durée de mise en équilibre	111
	Echantillons prélevés et échantillons reconstitués	112
2.3.2	La saturation d'un échantillon	112
2.3.3	Les procédés de séchage.....	113
	Séchage à l'étuve	113
	Séchage sous vide partiel	115
	Cryoséchage ou lyophilisation.....	116
3.	DETERMINATION EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION DES	
	CARACTERISTIQUES CAPILLAIRES.....	117
3.1	DRAINAGE ET IMBIBITION A L' AIR LIBRE	117

3.1.1 Dispositif expérimental et protocole.....	117
3.1.2 Les effets hydrostatiques.....	118
3.1.3 La saturation résiduelle au drainage.....	119
3.1.4 Les effets de la compressibilité de l'air.....	119
3.2 LA PLAQUE DE PRESSION (DE RICHARDS).....	120
3.3 LA POROMETRIE AU MERCURE.....	122
3.3.1 Principe et mise en oeuvre.....	122
3.3.2 Eléments d'interprétation.....	124
Phase de pénétration superficielle.....	125
Fin d'injection.....	125
L'extraction du mercure.....	126
3.4 IMAGERIE DE L'ESPACE POREUX ET DES FLUIDES INTERSTITIELS.....	127
3.4.1 Microscopie optique sur lame mince.....	127
3.4.2 Tomodensimétrie aux rayons X bidimensionnelle.....	128
3.4.3 Tomographie aux rayons X tridimensionnelle.....	128

ANNEXES ET EXERCICES.....	129
A.1 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE ET HYDROSTATIQUE.....	129
A.2 CARACTERISTIQUE CAPILLAIRE D'UN MATERIAU A POROMETRIE GROSSIERE.....	130
A.3 EGOUTTAGE ET CENTRIFUGATION.....	132
A.4 DISTRIBUTIONS POROMETRIQUES ET EQUILIBRE HYDROSTATIQUE SUR SITE.....	136
A.5 BARRIERE CAPILLAIRE.....	139
A.6 LE DEVENIR DE L'AIR OCCLUS DURANT L'IMBIBITION.....	140
A.7 LA NUCLEATION AU DRAINAGE.....	144
A.8 NOTIONS ELEMENTAIRES DE LA THEORIE DE LA PERCOLATION.....	146
A.8.1 Occupation aléatoire des réseaux de percolation.....	147
A.8.2 Seuil de percolation, amas infini.....	147
A.8.3 Invasion des réseaux de taille finie.....	149

Chap. 4 Sorption et porométrie : investigations expérimentales..... 150

1 METROLOGIE DE LA SORPTION.....	152
1.1 MESURE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR.....	152
1.1.1 Température de rosée.....	152
1.1.2 Application à la mesure du taux de saturation de la vapeur : psychrométrie.....	153
Le psychromètre ventilé.....	153
Le psychromètre à refroidissement Peltier.....	154
Fonctionnement en évaporation libre.....	154
Fonctionnement en régime régulé.....	155
1.1.3 Capteurs capacitifs d'humidité relative.....	155
1.2 CONTROLE DU TAUX DE SATURATION DE LA VAPEUR. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ISOTHERMES DE SORPTION.....	156
1.2.1 Contrôle thermique de l'humidité relative.....	156
1.2.2 Contrôle osmotique de l'humidité relative.....	157
1.2.3 Autres procédés. Dispositifs automatisés.....	159
Bancs de sorption en conditions standard.....	159
La sorption continue en atmosphère de vapeur pure.....	159
Dispositifs commercialisés.....	160
2 ISOTHERMES DE SORPTION : INTERPRETATION.....	160
2.1 COMPORTEMENT CAPILLAIRE ET ADSORPTION.....	160
2.2 ADSORPTION PURE : L'INTERPRETATION BET ET LA SURFACE SPECIFIQUE.....	161
2.2.1 Surface spécifique, expressions de la quantité adsorbée.....	161
2.2.2 Exploitation du modèle BET.....	162
2.2.3 Les écarts au comportement BET.....	163
2.3 CONDENSATION CAPILLAIRE : L'INTERPRETATION BJH.....	164

2.3.1 Le modèle BJH.....	164
2.3.2 Exploitation du modèle	165
2.3.3 Phénomènes retardés et piégeage.....	166
Désorption en atmosphère de vapeur pure	166
Sorptions en atmosphère de vapeur pure	167
Sorptions et désorptions en atmosphère ordinaire.....	167
3 EFFETS THERMIQUES, CHALEUR D'ADSORPTION, EFFETS OSMOTIQUES	
.....	168
3.1 L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	168
3.2 LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	168
3.3 L'INFLUENCE DES ESPECES DISSOUTES	168
ANNEXES ET EXERCICES	169
A.1 SECHAGE A L'ETUVE D'UN MATERIAU HYGROSCOPIQUE : ETUDE SIMPLIFIEE	169
A.2 CINETIQUE D'EQUILIBRAGE DANS UNE ENCEINTE A CONDITIONNEMENT OSMOTIQUE.....	171
A.3 POROMETRIE BJH.....	173
A.4 POROMETRIE MERCURE ET MODELE BJH	174
A.5 DETERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION.....	177
RECAPITULATION BIBLIOGRAPHIQUE.....	181