



HAL
open science

Modèle multi-échelle du transport de fluide dans un milieu poreux chargé avec réactions chimiques

Thibault Lemaire, Salah Naïli, Vittorio Sansalone, Joanna Kaiser

► To cite this version:

Thibault Lemaire, Salah Naïli, Vittorio Sansalone, Joanna Kaiser. Modèle multi-échelle du transport de fluide dans un milieu poreux chargé avec réactions chimiques. CFM 2009 - 19ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2009, Marseille, France. hal-03390804

HAL Id: hal-03390804

<https://hal.science/hal-03390804>

Submitted on 21 Oct 2021

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.

Modèle multi-échelle du transport de fluide dans un milieu poreux chargé avec réactions chimiques

J. KAISER, T. LEMAIRE, S. NAÏLI, V. SANSALONE

Laboratoire de Mécanique Physique, Université Paris Est, 61 Avenue du Général de Gaulle 94010 Créteil

Résumé :

Un modèle d'écoulement d'électrolyte dans les milieux poreux chargés électriquement nécessite de tenir compte d'effets électro-chimiques. Ceux-ci sont sensibles aux propriétés du milieu, ainsi qu'aux échanges chimiques entre les phases le constituant. Le but est ici de modéliser l'écoulement interstitiel intégrant ces échanges chimiques à la nanoéchelle.

Abstract :

A model of electrolyte flow in charged porous media needs to take into account electro-chemical effects. These effects are sensitive to the chemical exchanges between the phases constituting the medium and to its properties. Modelling the interstitial flow with chemical exchanges at the nanoscale is the aim of this paper.

Mots clés : Modélisation multi-échelle, Phénomènes multiphysiques, Milieux poreux chargés, Echanges cationiques, Nernst-Planck

1 Introduction

La modélisation des phénomènes multiphysiques qui régissent le comportement des milieux poreux saturés et électriquement chargés intervient dans des domaines aussi variés que la chimie, les géosciences ou la biologie. Les échelles spatiales rencontrées dans une telle entreprise peuvent s'étendre sur plusieurs décades. Ainsi, pour comprendre à l'échelle du mètre le comportement d'une barrière argileuse servant à confiner les déchets radioactifs, il est indispensable de prendre en compte des phénomènes électrochimiques complexes sis à l'échelle submicronique, tels la répulsion électrostatique à l'origine du gonflement observé macroscopiquement [1]. En biomécanique, pour comprendre le phénomène du remodelage osseux, il est nécessaire de relier les *stimuli* générés à l'échelle de l'organe au niveau des cellules osseuses d'une part, puis de retranscrire la réponse cellulaire induite en terme de modifications structurelle et physiologique macroscopiques [2].

Depuis quelques années déjà, nous cherchons à utiliser des modèles à échelles multiples afin de capter les phénomènes multiphysiques régissant *in vivo* les interactions entre le fluide interstitiel, la matrice solide et les cellules formant les tissus ostéo-articulaires [3, 4, 5]. Ces modèles prennent en compte les effets moteurs hydrauliques (écoulements induits par la déformation de la matrice solide), chimiques (osmose) et électriques (potentiels d'écoulements). La technique de changement d'échelle mise en œuvre dans ces travaux est l'homogénéisation périodique, qui s'appuie sur une représentation du milieu macroscopique comme la superposition de cellules élémentaires représentatives périodiques.

Si jusqu'à présent nos modèles ont quelque peu occulté le rôle actif de la cellule, préférant se focaliser sur la sensibilité aux phénomènes électro-visqueux dont elle fait l'objet lors des activités quotidiennes, il nous apparaît désormais essentiel de prendre en compte son activité biochimique, c'est-à-dire de prendre en compte de possibles échanges chimiques avec le fluide qui l'entoure. Comme introduit dans une première partie, les conséquences de ces échanges chimiques quant au comportement multiphysique du matériau sont très importantes puisqu'ils affectent directement la densité surfacique de charge électrique présente au niveau des parois du pore. Les ingrédients utiles pour obtenir le modèle étant récapitulés rapidement dans une deuxième partie, nous présentons ensuite le changement d'échelle. Nous concentrerons notre propos sur les équations de transport chimique dites de Nernst-Planck et obtiendrons une équation de transport ionique macroscopique où interviennent explicitement les phénomènes d'échanges microscopiques.

2 Echanges chimiques : conséquences sur la densité de charge surfacique

Dans les milieux poreux chargés négativement classiques, qu'ils soient de nature géologique ou biologique, la densité surfacique de charge négative qui caractérise les interfaces fluide-solide est contrebalancée par une couche de cations compensateurs adsorbés (couche de Stern) et le développement d'une couche diffuse cationique dans leur voisinage [6]. Par ailleurs, il est possible d'échanger des espèces ioniques au niveau des sites réactifs de la phase solide $X_{(s)}^-$. Les réactions cationiques étant plus fréquentes dans le cas des milieux poreux à

charge surfacique négative, nous négligerons ici les échanges anioniques. De plus, dans un souci de simplicité, nous travaillerons avec des ions monovalents. Ainsi la seule réaction d'échange chimique prise en compte est :



Cette réaction, caractérisée par une constante d'équilibre K_+ , traduit la neutralisation d'une charge élémentaire négative de la phase solide se traduisant par un cation adsorbé $XN_{(s)}$. La densité surfacique de charge globale σ va donc varier avec la concentration cationique n^+ suivant une loi analogue à celle proposée dans [7] :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{max} \frac{K_+ n^+}{1 + K_+ n^+}, \quad (2)$$

σ_0 étant la densité surfacique structurelle de charge du solide et σ_{max} la quantité de charge surfacique échangeable maximale.

3 Micromodèle de la phase fluide

Dans cette section, nous allons présenter les ingrédients microscopiques de notre modèle. Nous nous plaçons à l'échelle du motif périodique élémentaire. Les micropores sont considérés comme saturés par une solution aqueuse constituée d'eau et d'un sel monovalent entièrement dissocié. En outre, l'échelle est suffisamment grande pour que les effets stériques et d'hydratation soient négligés et que la phase liquide se comporte comme une solution d'électrolyte diélectrique dont les ions sont assimilés à des charges ponctuelles. Les équations sont présentées en terme de variables équivalentes obtenues suite à un changement de variables s'appuyant sur le concept de solution fictive d'électrolyte (bulk virtuel) à l'équilibre thermodynamique (dont les caractéristiques sont indexées par "b") vérifiant l'électroneutralité. L'intérêt de ce changement de variables va être de séparer les variables purement macroscopiques, dites "lentes", des variables à forte fluctuation microscopique, dites "rapides" [8, 9, 7]. Les équations de passage entre les variables réelles et virtuelles sont :

$$\phi = \psi_b + \varphi, \quad n^\pm = n_b \exp(\mp \bar{\varphi}), \quad p_b = p - 2RTn_b(\cosh \bar{\varphi} - 1), \quad K_{b+} = K_+^{(i)} = K_+ \exp(-\overline{\varphi_{int}}). \quad (3)$$

Dans ces équations apparaissent la concentration du bulk virtuel n_b , la pression du bulk virtuel p_b différence entre les pressions hydraulique p et de Donnan, le potentiel électrique du bulk virtuel ψ_b qui s'interprète comme un potentiel d'écoulement et l'écart électrique entre le potentiel ϕ du fluide interstitiel et celui de la solution fictive $\varphi = \phi - \psi_b$, s'interprétant comme un potentiel de double couche. Par ailleurs, il apparaît que la constante d'équilibre K_{b+} de la réaction d'échange (1) exprimée en terme de variables fictives coïncide avec la constante d'équilibre intrinsèque de cette réaction $K_+^{(i)}$, φ_{int} étant le potentiel électrique de l'interface fluide-solide. Notons enfin que la réduction du potentiel électrique $\bar{\varphi} = F\varphi/RT$ est obtenue à l'aide de la constante de Faraday F , de la température absolue T et de la constante des gaz parfaits R . Cette réduction des potentiels électriques sera adoptée systématiquement par la suite.

3.1 Equation de Poisson-Boltzmann

Dans les micropores, si nous négligeons les effets magnétiques, le bilan électrostatique nous amène à écrire l'équation de Poisson-Boltzmann [6] :

$$\nabla \cdot \nabla(\bar{\psi}_b + \bar{\varphi}) = \frac{1}{L_D^2} \sinh \bar{\varphi}, \quad (4)$$

où apparaît la longueur de Debye $L_D = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0 RT/(2F^2 n_b)}$ qui caractérise l'épaisseur de la double couche électrique, ε_0 étant la permittivité du vide et ε la constante diélectrique du milieu. Les conditions aux limites associées s'obtiennent en considérant la continuité du flux électrique aux parois du micropore, de vecteur normal unitaire sortant \mathbf{n} . On a donc $\nabla\phi \cdot \mathbf{n} = \sigma/(\varepsilon\varepsilon_0)$.

3.2 Equation de l'écoulement avec terme électrique

Si la solution d'électrolyte se comporte comme un fluide newtonien incompressible, elle est soumise à l'action des forces électriques de Coulomb $q\mathbf{E}$, où $q = F(n^+ - n^-)$ est la densité locale volumique de charge et \mathbf{E} le champ électrique ambiant. Ce dernier génère l'électro-migration des ions qui, par effet d'entraînement visqueux, participe au mouvement du fluide. Par ailleurs, dans les applications liées aux écoulements interstitiels dans les tissus vivants, il est parfois indispensable de prendre en compte l'effet de frottement visqueux généré par des fibres nanométriques cellulaires occupant partiellement l'espace du pore. Nous avons donc proposé de prendre en compte ce frottement supplémentaire en utilisant un modèle de Stokes avec force électrique incluant un terme de Darcy supplémentaire pour rendre compte de cet effet submicroscopique [4, 5] :

$$\mu_f \nabla \cdot \nabla \mathbf{v} - \frac{\mu_f}{K_f} \mathbf{v} - \nabla p_b - 2RT(\cosh \bar{\varphi} - 1) \nabla n_b + 2RT n_b \sinh \bar{\varphi} \nabla \bar{\psi}_b = \mathbf{0}, \quad (5)$$

où μ_f est la viscosité dynamique du fluide, \mathbf{v} sa vitesse, et K_f un paramètre de perméabilité intrinsèque quantifiant les effets des nanofibres. Dans cette équation, les termes dus à la gravité et à l'inertie ont été négligés. Au niveau des interfaces sont considérées des conditions d'adhérence.

3.3 Transport des espèces ioniques

Notons t le temps et D_{\pm} les coefficients de diffusion aqueuse des cations et anions. Le transport ionique sous l'action de la convection, de la diffusion et de l'électromigration est gouverné par les équations de Nernst-Planck :

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_b \exp(\mp \bar{\varphi})) + \nabla \cdot (n_b \exp(\mp \bar{\varphi}) \mathbf{v}) = \nabla \cdot (D_{\pm} \exp(\mp \bar{\varphi}) (\nabla n_b \pm n_b \nabla \bar{\psi}_b)). \quad (6)$$

Si cette équation est analogue à celle proposée dans nos travaux ultérieurs sur la modélisation des micro-écoulements biologiques [3, 4, 5], la condition aux parois d'imperméabilité qui lui était associée ne l'est plus, les échanges aux interfaces étant désormais possibles :

$$-D_{\pm} \exp(\mp \bar{\varphi}) (\nabla n_b \pm n_b \nabla \bar{\psi}_b) \cdot \mathbf{n} = \alpha^{\pm} \frac{\partial n_b}{\partial t}, \quad (7)$$

où α^+ est un coefficient caractérisant les échanges cationiques et α^- est nul par hypothèse.

Plutôt que de travailler avec les deux équations de transport des ions (6), nous allons nous concentrer sur le rôle des cations et, après manipulations de ces deux équations et de l'équation de la conservation de la masse, celles-là sont transformées en une équation du flux cationique $\mathbf{J}_+ = -D_+ \exp(-\bar{\varphi}) (\nabla n_b + n_b \nabla \bar{\psi}_b)$ et une équation de conservation de la charge électrique :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (n_b \exp(-\bar{\varphi})) + \nabla \cdot (n_b \exp(-\bar{\varphi}) \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_+ = 0, & (8) \\ \nabla \cdot \mathbf{I}_f = 0. & (9) \end{cases}$$

Dans cette seconde équation apparaît la densité de courant électrique $\mathbf{I}_f = F(n_b \sinh(\bar{\varphi}) \mathbf{v} + A \nabla n_b + B \nabla \bar{\psi}_b)$. Les quantités A et B présentes dans l'expression de cette densité de courant sont respectivement exprimées par $A = \frac{1}{2} (D_+ \exp(-\bar{\varphi}) - D_- \exp(+\bar{\varphi}))$ et $B = \frac{1}{2} n_b (D_+ \exp(-\bar{\varphi}) + D_- \exp(+\bar{\varphi}))$.

Par la suite, nous exprimerons aussi plus simplement le flux cationique \mathbf{J}_+ via les concentrations fictives $n_f^{\pm} = n_b \exp(\pm \bar{\psi}_b)$ proposées dans [9]. Il vient alors

$$\mathbf{J}_+ = -D_+ \exp(-\bar{\varphi}) (\nabla n_b + n_b \nabla \bar{\psi}_b) = -D_+ \exp(-\bar{\varphi}) \nabla n_f^+. \quad (10)$$

Pour finir, les conditions limites correspondantes sont elles-aussi transformées :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_+ \cdot \mathbf{n} = \alpha^+ \frac{\partial n_b}{\partial t}, & (11) \\ \mathbf{I}_f \cdot \mathbf{n} = 0. & (12) \end{cases}$$

4 Changement d'échelle

En s'inspirant de l'approche proposée dans [10], nous considérons que le milieu poreux à l'échelle macroscopique (de taille L) périodique peut être représenté par un motif microscopique (de taille ℓ). Le paramètre $\eta = \ell/L$ doit être petit devant l'unité pour assurer la condition d'indépendance des échelles.

4.1 Mise sous forme adimensionnelle et lois d'échelle

La première étape de cette procédure de changement d'échelle consiste à écrire le modèle sous une forme adimensionnelle en divisant toutes les quantités par des valeurs de références indexées "r". Les quantités sans dimension seront signalées par un "prime". Par exemple, l'opérateur de dérivation spatiale est réduit par la longueur de référence $L_r \equiv L$ et nous avons $\nabla = \frac{1}{L} \nabla'$.

En notant x et X les coordonnées associées respectivement au motif microscopique et au milieu macroscopique et en choisissant comme longueurs de références associées $x_r = \ell$ et $X_r = L$, l'opérateur de dérivation spatiale est transformé en $\nabla' = \eta^{-1} \nabla'_x + \nabla'_X$.

Equations de Poisson-Boltzmann et de l'écoulement L'écriture sous forme adimensionnelle de ces deux équations est identique à celle proposée dans [5] et ne sera pas détaillée ici, contrairement au traitement des équations de transport ionique. Toutefois, nous rappelons les lois d'échelle prises en compte.

Comme potentiel électrique de référence est choisi celui à la surface des pores (typiquement de l'ordre du millivolt). En conséquence, le potentiel électrique de référence $Q = F\phi_r/RT$ est un $O(\eta^0)$. Ce nombre Q peut être interprété comme le rapport entre les énergies électrique et thermique. Par ailleurs, la longueur de Debye apparaissant dans le bilan électrostatique caractérise l'épaisseur des doubles-couches ioniques qui est donc de l'ordre de ℓ . Remarquons que la donnée de cette longueur nous donne une concentration de référence $n_r \equiv \varepsilon\varepsilon_0\phi_r/F\ell^2$. Enfin la continuité du flux électrique à la paroi nous donne une densité surfacique de charge de référence $\sigma_r \equiv \varepsilon\varepsilon_0\phi_r/\ell$.

D'autre part, en introduisant une pression de référence p_r ainsi qu'une vitesse de référence v_r , l'écriture adimensionnelle de l'équation (5) fait apparaître deux nombres caractéristiques : les nombres de Reynolds $Re^{-1} = p_r L/\mu_f v_r$ et de Derjaguin $De = RTn_r/p_r$. Ce dernier mesure l'importance des effets électriques en comparaison aux effets de pression. En ce qui concerne la réduction du paramètre de perméabilité représentant l'interaction avec les nanofibres, dans [5] il est suggéré que la valeur de ce paramètre est typiquement un $O(\ell^2)$. Il est nécessaire pour traiter l'équation de l'écoulement de donner l'ordre de grandeur des nombres de Reynolds et Derjaguin. Le nombre de Reynolds qui compare les effets inertiels et visqueux est évalué selon l'analyse donnée dans [10] $Re \equiv O(\eta^2)$. Par ailleurs, dans [6] il est indiqué que les contraintes de nature électrique contrebalancent les effets de pression osmotique. Ainsi, si effets électriques et de pression sont comparables, nous avons $De \equiv O(\eta^0)$.

Équations de transport ionique Si nous choisissons comme temps de référence $t_r = L^2/D_{\pm}$, l'écriture des équations (8) et (9) fait apparaître le nombre de Péclet $P_e = v_r L/D_{\pm}$ et le nombre sans dimension $J_d = I_r L/FD_{\pm}n_r$ qui compare les effets électrique et diffusif, où I_r est un courant de référence. Ainsi il vient

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t'}(n'_b \exp(-\bar{\varphi}')) + P_e \nabla' \cdot (n'_b \exp(-\bar{\varphi}')) \mathbf{v}' + J_d \nabla' \cdot \mathbf{J}'_+ = 0, & (13) \\ J_d \nabla' \cdot \mathbf{I}'_f = 0. & (14) \end{cases}$$

Selon que le mécanisme de transport prépondérant soit la diffusion ou la convection, nous choisirons l'ordre de grandeur du nombre de Péclet. Dans le premier cas, nous aurons un petit nombre de Péclet $P_e \equiv O(\eta)$ et dans le second un nombre de Péclet plus important $P_e \equiv O(\eta^{-1})$. Lorsque ces deux mécanismes sont équivalents, le nombre de Péclet est proche de l'unité. Pour ce qui est du nombre J_d , l'origine du courant électrique étant essentiellement liée à la diffusion des espèces chargées, on aura $J_d \equiv O(\eta^0)$.

Les conditions aux limites correspondantes (11) et (12) font quant à elles apparaître le nombre de Damköhler $D_a = \frac{\alpha_r L}{t_r D_{\pm}}$ (α_r est un coefficient d'échange de référence) qui définit les conditions opérationnelles d'une réaction. Ainsi, nous avons

$$\begin{cases} J_d \mathbf{J}'_+ \cdot \mathbf{n} = D_a \alpha_r \frac{\partial n'_b}{\partial t'}, & (15) \\ J_d \mathbf{I}'_f \cdot \mathbf{n} = 0. & (16) \end{cases}$$

En utilisant notre temps de référence, ce nombre devient $D_a = \frac{\alpha_r}{L}$. Par l'étude numérique fournie dans [11], il apparaît que, pour des valeurs usuelles de la force ionique et du pH, le nombre de Damköhler suit une loi d'échelle du type $D_a = O(\eta)$.

4.2 Propagation asymptotique

Les différentes quantités q sont à présent cherchées sous la forme d'une série du petit paramètre η : $q(x, X) = \sum_i \eta^i q_{[i]}(x, X)$. Des développements de Taylor sont utilisés pour évaluer les termes de Boltzmann en $\exp(\mp \bar{\varphi}') = \exp(\mp \bar{\varphi}'_{[0]}) (1 \mp \bar{\varphi}'_{[1]}\eta + (\frac{\bar{\varphi}'_{[1]}^2}{2} \mp \bar{\varphi}'_{[2]})\eta^2) + O(\eta^3)$.

Nous ne nous attarderons pas ici sur les problèmes électrostatique et de l'écoulement qui sont à traiter exactement comme chez [5], et nous appesantirons sur les équations de transport des ions avec échanges non traitées par ces auteurs. Retenons toutefois que dans le cas où la diffusion est le mécanisme principal de transport des ions, ce qui est le cas pour des milieux poreux dont les pores sont petits (typiquement les cas des argiles gonflantes ou des tissus ostéo-articulaires) les trois variables du bulk (pression p_b , concentration n_b et potentiel électrique ψ_b) sont des variables dites "lentes" qui ne varient pas à l'échelle du pore [9, 3]. Ainsi, en prenant un

nombre de Péclet $P_e = O(\eta)$ traduisant une prédominance des phénomènes diffusifs et en prenant en compte ces variables lentes, nous obtenons après récolte des termes selon les puissances du petit paramètre η :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla'_x \cdot \mathbf{J}'_{+[0]} = 0, \quad (17) \\ \nabla'_x \cdot \mathbf{I}'_{f[0]} = 0, \quad (18) \\ \frac{\partial}{\partial t'} (n'_{b[0]} \exp(-\bar{\varphi}'_{[0]})) + \nabla'_x \cdot (n'_{b[0]} \exp(-\bar{\varphi}'_{[0]}) \mathbf{v}'_{[0]}) + \nabla'_X \cdot \mathbf{J}'_{+[0]} + \nabla'_x \cdot \mathbf{J}'_{+[1]} = 0, \quad (19) \\ \nabla'_X \cdot \mathbf{I}'_{f[0]} + \nabla'_x \cdot \mathbf{I}'_{f[1]} = 0, \quad (20) \\ \mathbf{J}'_{+[0]} = -D'_+ \exp(-\bar{\varphi}'_{[0]}) [(\nabla'_x n'_{b[1]} + \nabla'_X n'_{b[0]}) + n'_{b[0]} (\nabla'_x \bar{\psi}'_{b[1]} + \nabla'_X \bar{\psi}'_{b[0]})], \quad (21) \\ \mathbf{I}'_{f[0]} = A'_{[0]} (\nabla'_x n'_{b[1]} + \nabla'_X n'_{b[0]}) + B'_{[0]} (\nabla'_x \psi'_{b[1]} + \nabla'_X \psi'_{b[0]}), \quad (22) \\ \mathbf{J}'_{+[0]} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (23) \\ \mathbf{I}'_{f[0]} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (24) \\ \mathbf{J}'_{+[1]} \cdot \mathbf{n} = \alpha'_{[0]} \frac{\partial n'_{b[0]}}{\partial t'}, \quad (25) \\ \mathbf{I}'_{f[1]} \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (26) \end{array} \right.$$

4.3 Problèmes de fermeture

En utilisant le changement de variables $n'_f{}^\pm = n'_b \exp(\pm \bar{\psi}'_b)$ proposé dans [9], nous retrouvons un problème de fermeture proche de celui visible dans [12]. Ainsi, un travail sur les équations (17) et (21) d'une part, (18) et (22) d'autre part, et les conditions aux interfaces (23) et (24) amène à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla'_x \cdot (D'_\pm \exp(\mp \bar{\varphi}'_{[0]}) (\nabla'_X n'_{f[0]}{}^\pm + \nabla'_x n'_{f[1]}{}^\pm)) = 0, \quad (27) \\ -D'_\pm [\exp(\mp \bar{\varphi}'_{[0]}) (\nabla'_X n'_{f[0]}{}^\pm + \nabla'_x n'_{f[1]}{}^\pm)] \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (28) \end{array} \right.$$

Ces deux équations forment le problème de fermeture pour le terme fluctuant $n'_{f[1]}{}^\pm$. En utilisant la propriété de linéarité de ce dernier, les concentrations $n'_{f[1]}{}^\pm$ sont trouvées sous la forme $n'_{f[1]}{}^\pm = \theta^\pm(x, X, t) \cdot \nabla'_X n'_{f[0]}{}^\pm + N'_f{}^\pm(X, t)$, où $N'_f{}^\pm(X, t)$ sont des fonctions indépendantes de la coordonnée microscopique et $\theta^\pm(x, X, t)$ sont des fonctions périodiques, de période égale à la taille de la cellule représentative, satisfaisant au problème sur le volume élémentaire représentatif :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla'_x \cdot (D'_\pm \exp(\mp \bar{\varphi}'_{[0]}) (\nabla'_x \theta^\pm(x, X, t) + \mathbf{I})) = 0, \quad (29) \\ D'_\pm \exp(\mp \bar{\varphi}'_{[0]}) (\nabla'_x \theta^\pm(x, X, t) + \mathbf{I}) \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (30) \end{array} \right.$$

4.4 Equation macroscopique pour le transport cationique

Il ne nous reste plus qu'à obtenir les équations de transport macroscopiques des espèces ioniques. Pour ce qui est des anions, les échanges surfaciques ne sont pas pris en compte, et une équation de transport semblable à celle proposée chez [9] sera obtenue. Dans le cas des cations, il est nécessaire de refaire le travail à partir de l'équation (19). Après prise de moyenne sur la cellule représentative notée $\langle \cdot \rangle$, il vient en prenant en compte les variables lentes ainsi que les équations (21) et (25) et la condition d'adhérence aux parois :

$$\alpha'^* \frac{\partial n'_{b[0]}}{\partial t'} = \nabla'_X \cdot (D'_+{}^* \nabla'_X n'_{f[0]}{}^+). \quad (31)$$

Dans cette équation à l'échelle macroscopique apparaît d'une part un coefficient d'échange cationique effectif $\alpha'^* = \varepsilon \langle \exp(-\bar{\varphi}'_{[0]}) \rangle + \langle \alpha'_{[0]} \rangle_{int}$, où ε est la porosité et $\langle \cdot \rangle_{int}$ l'intégrale de la quantité considérée sur l'interface solide-fluide. D'autre part, il se dégage un coefficient de diffusion cationique effectif $D'_+{}^* = \langle D'_+ \exp(-\bar{\varphi}'_{[0]}) (\nabla'_x \theta^+(x, X, t) + \mathbf{I}) \rangle$. Enfin, nous remarquons qu'après homogénéisation, le terme convectif a disparu à l'échelle macroscopique, ce qui résulte directement du choix de la loi d'échelle pour le nombre de Péclet $P_e = O(\eta)$.

4.5 Récapitulation du modèle macroscopique

Ce nouveau résultat est ajouté à ceux fournis dans nos précédents travaux pour obtenir le modèle à l'échelle macroscopique.

Loi de Darcy couplée Détaillée dans [5], cette loi exprime la vitesse de Darcy comme la réponse à des gradients hydraulique, chimique et électro-osmotique :

$$\langle \mathbf{v}'_{[0]} \rangle = \langle \mathbf{v}'_{P_{[0]}} \rangle + \langle \mathbf{v}'_{C_{[0]}} \rangle + \langle \mathbf{v}'_{E_{[0]}} \rangle = -\mathbf{K}'_P \nabla'_X p'_{b_{[0]}} - \mathbf{K}'_C \nabla'_X n'_{b_{[0]}} - \mathbf{K}'_E \nabla'_X \bar{\psi}'_{b_{[0]}}, \quad (32)$$

les perméabilités \mathbf{K}'_i pour $i = P, C$, et E étant déterminées au cours du processus d'homogénéisation.

Double-couche purement microscopique L'équation de Poisson-Boltzmann (4) disparaît à la macroéchelle et permet de calculer le potentiel de double-couche $\bar{\varphi}'_{[0]}$ purement microscopique [3].

Transport cationique et conservation de la charge Les deux dernières équations sont l'équation de transport cationique (31) et la version moyennée de l'équation de conservation de la charge (18) donnée dans [13].

5 Conclusions et perspectives

Ce travail qui s'attache à proposer un modèle couplé à deux échelles des transferts hydriques dans les milieux poreux s'inscrit dans la continuité de nos travaux dans ce domaine. Permettant de décrire les effets couplés qui régissent ces écoulements interstitiels, la nouveauté est ici de propager les phénomènes d'échanges chimiques à l'échelle du pore au niveau supérieur de l'écoulement macroscopique grâce à des coefficients d'échange cationique et de diffusion effectifs.

L'utilisation de ce modèle dans le domaine de la biomécanique ostéo-articulaire va nous permettre de transposer les conséquences de l'activité cellulaire (échanges biochimiques) à l'échelle macroscopique du tissu.

Références

- [1] Laird D. A. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science*, 34, 74–87, 2006.
- [2] Lemaire T. and Naili S. Stimuli physiques du remodelage osseux. In *Reconstruction osseuse et cutanée : Biomécanique et Techniques de l'Ingénieur*, pages 57–71. Eds. Sauramps Medical, 2008.
- [3] Lemaire T., Naili S., and Rémond A. Multi-scale analysis of the coupled effects governing the movement of interstitial fluid in cortical bone. *Biomechan. Model. Mechanobiol.*, 5, 39–52, 2006.
- [4] Lemaire T., Naili S., and Rémond A. Study of the influence of fibrous pericellular matrix in the cortical interstitial fluid movement. *J. Biomech. Eng.*, 130, 11001 :1–11, 2008.
- [5] Lemaire T., Sansalone V., and Naili S. Multiphysical modelling of fluid transport through osteo-articular media. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, in press, 2009.
- [6] Derjaguin B., Churaev N., and Muller V. *Surface Forces*. Plenum Press, 1987.
- [7] Lemaire T., Moyne C., and Stemmelen D. Modelling of electro-osmosis in clayey materials including ph effects. *Phys. Chem. Earth*, 32, 441–452, 2007.
- [8] Dormieux L., Barbois P., Coussy O., and Dangla P. A macroscopic model of the swelling phenomenon of a saturated clay. *European J. Mech. - A/Solids*, 14(6), 981–1004, 1995.
- [9] Moyne C. and Murad M. A. Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure. *Int. J. Sol. Struct.*, 39(25), 6159–6190, 2002.
- [10] Auriault J. L. Dynamic behaviour of porous media. In *Transport processes in Porous Media*, pages 471–519. Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [11] Araujo de Lima S. Modelagem Multiescala do Acoplamento Eletro-Químico em um Meio Poroso Argiloso com Dependência do pH. PhD thesis, Laboratório Nacional de Computação Científica, Petropolis, Brazil, 2007.
- [12] Auriault J. L. and Adler P. M. Taylor dispersion in porous media : Analysis by multiple scale expansions. *Advances in Water Resources*, 18, 217–226, 1995.
- [13] Lemaire T., Moyne C., Stemmelen D., and Murad M. Modèles à deux et trois échelles pour l'étude des phénomènes électro-chimio-mécaniques dans les milieux poreux gonflants. In *Microstructure et propriétés des matériaux*, pages 195–202. presses de l'ENPC, 2005.