



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale du changement de phase liquide/gaz dans un sol hygroscopique - Evaporation et condensation de l'eau, dissolution du CO<sub>2</sub>

Anne-Laure Lozano

► **To cite this version:**

Anne-Laure Lozano. Etude expérimentale du changement de phase liquide/gaz dans un sol hygroscopique - Evaporation et condensation de l'eau, dissolution du CO<sub>2</sub>. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Montpellier 2, sciences et techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT : . tel-00567001

**HAL Id: tel-00567001**

**<https://theses.hal.science/tel-00567001>**

Submitted on 17 Feb 2011

**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.

UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2  
– Sciences et Techniques du Languedoc –

# THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2

**Discipline :** Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil  
**Formation Doctorale :** Mécanique des matériaux et des milieux complexes,  
des structures et des systèmes  
**Ecole Doctorale :** Information, Structures et Systèmes

Présentée et soutenue publiquement par

Anne-Laure LOZANO

Le 4 juillet 2007

## ETUDE EXPERIMENTALE DU CHANGEMENT DE PHASE LIQUIDE/GAZ DANS UN SOL HYGROSCOPIQUE

---

Evaporation et condensation de l'eau  
Dissolution du CO<sub>2</sub>

JURY :

R. MOTRO	Professeur à l'Université Montpellier 2	Président
M. PRAT	Directeur de Recherche à l'IMF de Toulouse	Rapporteur
F. SKOCZYLAS	Professeur à l'Ecole Centrale de Lille	Rapporteur
L. LALOU	Professeur à l'Ecole Polytechnique de Lausanne	Examineur
F. CHERBLANC	Maître de Conférences à l'Université Montpellier 2	Examineur
J.C. BENET	Professeur à l'Université Montpellier 2	Directeur de thèse



# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'équipe Couplages en Milieux Hétérogènes du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil de l'Université Montpellier 2, sous la direction de Jean-Claude BENET, Bruno COUSIN et Fabien CHERBLANC.

Je voudrais commencer par remercier Monsieur René MOTRO, Professeur à l'Université Montpellier 2 et Directeur du laboratoire durant les deux premières années de ma thèse, pour l'accueil chaleureux qui m'a été réservé. En acceptant de présider le jury de soutenance de cette thèse, il m'a fait un honneur « aux limites insaisissables ».

Je voudrais ensuite adresser mes remerciements aux rapporteurs de cette thèse, Monsieur Marc PRAT, Directeur de recherche à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, et Monsieur Frédéric SKOCZYLAS, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille, qui ont accepté de juger ce travail, de la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et de l'intérêt qu'ils y ont porté. Merci également à Monsieur Lyesse LALOUI pour l'attention particulière qu'il a porté à mon travail et ma présentation.

Cette thèse n'aurait vu le jour sans la confiance et la patience de mes directeurs de recherche : Jean-Claude BENET, Bruno COUSIN et Fabien CHERBLANC. Cette pleine confiance qu'ils m'ont accordée dès le début de ma thèse, m'a permis d'élaborer un plan de thèse personnel et propre à mes aspirations. Je souhaite remercier Monsieur Jean-Claude BENET, Professeur à l'Université Montpellier 2, non seulement en tant que Directeur d'équipe pour m'avoir accueilli, mais aussi en tant que directeur scientifique, pour ces trois années durant lesquelles j'ai bénéficié d'un contact privilégié avec lui. Il m'a guidée, encouragée, conseillée tout en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités desquelles j'espère avoir été à la hauteur. Cela m'a permis d'enrichir mes connaissances dans le domaine de la thermodynamique des processus irréversibles et de mettre en œuvre la démarche scientifique qui est celle d'un chercheur.

Je voudrais remercier tout particulièrement Fabien CHERBLANC, Maître de Conférence à l'Université Montpellier 2 et co-directeur, pour le temps, la patience dont il a fait preuve à mon égard et les encouragements qu'il m'a prodigué tout au long de ces années.

Que messieurs Christian SAIX, Professeur, et Saïd EL YOUSOUFI, Maître de Conférences, trouvent ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont manifesté, à travers les échanges ponctuels mais très riches que nous avons eus. Je remercie également tous les membres des équipes Couplages en Milieux Hétérogènes et Conception et Structures, avec qui j'ai partagé de grandes discussions aux repas, aux pauses-café et à l'IUT de Nîmes : Dominique AMBARD, Gérard BERTHOMIEU, Franck

CEVAER, Bernard CROSNIER, Jean-Yves DELENNE, Jean-François DUBE, Nadjib KAZI AOUAL, Bernard MAURIN et Pascale ROYER. Je tiens également à remercier Thierry RUIZ, Maître de Conférence à l'Université Montpellier 2, pour les discussions scientifiques, certes trop rares, que nous avons eues. Ses commentaires et ses suggestions ont été enrichissants et nos échanges fructueux.

Merci à l'ensemble des personnes travaillant à la Halle de Mécatronique (Bertrand WATRISSE, Vincent HUON, Jean-Michel MURACCIOLE...) pour tous ces moments d'une grande convivialité, en particulier le vendredi... Mes remerciements les plus vifs vont à Alain CLARY pour son soutien, sa patience et son efficacité dans le travail qui lui était demandé ainsi que son aide sur les parties techniques et à Gilles CAMPS d'avoir toujours répondu présent pour arranger mes déboires expérimentaux. Ce travail a pu également se concrétiser grâce à l'aide d'Yves EL KAÏM pour la mise en place du système d'acquisition et de traitement des données.

Merci à Andrée CHRYSOCHOOS et François FOREST qui étaient prêts à soulever des montagnes pour que je soutienne à la date prévue.

Merci à Reine BONNET-CAUSSE pour mille et une raisons, dont en voici quelques unes : le rôle fondamental qu'elle joue pour tous les doctorants, sa gentillesse, sa chaleur humaine, son dynamisme, la bonne ambiance qu'elle sait faire régner et sans oublier, bien entendu, « les gourmandises ».

Je tiens aussi à remercier ici tous les doctorants ou ex-doctorants.

Commençons par les anciens : Frédéric JAMIN, pour sa disponibilité. Thibault WEL-  
LER, pour ces conseils cinématographiques et littéraires. Jérôme BOSCUS et sa petite famille, pour avoir partagé avec moi une année de leur vie. Vincent HONORAT et Fabien SOULIE, pour leur écoute, leur soutien sans faille et leurs encouragements permanents. Je n'oublie pas Vincent RICHEFEU, Philippe AUBERT et Stéphane MOREAU.

Continuons avec la génération C.....'s B... : Nicolas ANGELLIER, pour sa bonne humeur perpétuelle et son entrain. Bruno BERTHEL et Aline, pour leur convivialité et leurs bon repas arrosés. Romain LANIEL et Félix LATOURTE, pour ces photos qui m'ont permis de voyager aussi bien en Asie, qu'en Afrique tout en restant assise dans le bureau 240. Emilien AZEMA, pour son côté « tranquille ». Florent LYON, pour sa sérénité imperturbable.

Les juniors : Marine BAGNERIS, Etienne MALACHANNE, Anne SCHACHER, Vincent TOPIN , Charles VOIVRET. Et pour finir côté Burkina : Samuel OUABA et Mamadou TRAORE.

Mais il en manque deux essentiels voire fondamentaux : Simon SALAGER et François OUEDRAOGO. Une pensée particulière pour eux deux avec qui j'ai passé le plus clair de mon temps, qui ont toléré mon caractère marqué, pour les conseils qu'ils ont su me donner lors de nombreuses conversations, leur soutien et leur aide. Je n'oublie pas non plus Jennifer GASPAROUX et Pénélope, que je n'ai toujours pas eu le plaisir de voir.

Merci à l'ensemble des personnes travaillant au département Génie Civil de l'IUT de Nîmes, avec qui j'ai passée de très agréables moments au cours de ces trois années. C'est un réel plaisir de travailler et d'apprendre à leur côté et je tiens à les remercier pour leur

chaleureux accueil, leur convivialité et leur disponibilité mais aussi pour leurs qualités humaines exceptionnelles. Merci à Franck CEVAER de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner à ses côtés à l'ITCBTP.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à toutes celles et à tous ceux qui m'ont conseillée et soutenue pendant ces trois longues et dures années de thèse. Je souhaite que toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, trouvent à travers ce mémoire les remerciements que je leur adresse.

Enfin, une thèse est aussi une « épreuve familiale », j'adresserai plus que des remerciements à Bruno et à mes parents, pour la conviction qu'ils ont manifestée en me renouvelant quotidiennement leur soutien sans faille, pour la patience avec laquelle ils ont supporté mes inégalités d'humeur, mes manques de disponibilité et l'expression quelques fois irritante de mes incertitudes...



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Etude bibliographique des transferts de matière dans un sol incluant un changement de phase liquide/gaz</b>	<b>11</b>
1.1 Caractérisation de l'état hydrique d'un sol . . . . .	11
1.1.1 Etat hydrique d'un sol . . . . .	12
1.1.2 Approche thermodynamique de l'état de l'eau dans un sol - Potentiel chimique . . . . .	19
1.1.3 Applications incluant un changement de phase . . . . .	22
1.1.4 Mise en évidence du rôle prépondérant du changement de phase liquide/gaz . . . . .	25
1.2 Transferts hydriques et changement de phase dans les milieux poreux à l'échelle des pores . . . . .	32
1.2.1 Mécanismes de transfert à l'échelle microscopique . . . . .	32
1.2.2 Mécanismes de transfert à l'échelle macroscopique . . . . .	43
<b>2 Approche phénoménologique du changement de phase de l'eau dans un milieu poreux</b>	<b>49</b>
2.1 Modélisation macroscopique des transferts dans un milieu poreux avec prise en compte d'un changement de phase . . . . .	50
2.1.1 Paramètres de description . . . . .	50
2.1.2 Bilan de masse . . . . .	52
2.1.3 Bilan de quantité de mouvement . . . . .	52
2.1.4 Bilan d'énergie totale . . . . .	53
2.1.5 Bilan d'énergie interne . . . . .	53
2.1.6 Dissipations . . . . .	53
2.1.7 Relations phénoménologiques linéaires . . . . .	55
2.2 Changement de phase dans un milieu poreux . . . . .	59
2.2.1 Changement de phase et retour à l'équilibre thermodynamique . . .	59
2.2.2 Résultats antérieurs dans le cas d'un sol . . . . .	62
<b>3 Dispositif expérimental pour l'étude du changement de phase de l'eau dans un sol hygroscopique</b>	<b>65</b>
3.1 Présentation du dispositif expérimental . . . . .	65
3.1.1 Principe de l'expérience . . . . .	65
3.1.2 Dispositif expérimental . . . . .	68
3.1.3 Modes opératoires . . . . .	71
3.1.4 Automatisation de l'expérience . . . . .	74

3.1.5	Programme expérimental . . . . .	74
3.2	Matériaux de l'étude . . . . .	75
3.2.1	Grandeurs caractéristiques des matériaux . . . . .	75
3.2.2	Isotherme de désorption . . . . .	76
3.3	Essai type et traitement des données . . . . .	81
3.3.1	Présentation des mesures d'un essai type . . . . .	81
3.3.2	Traitement des données expérimentales . . . . .	83
3.3.3	Modélisation du coefficient phénoménologique de changement de phase . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Etude expérimentale de retours à l'équilibre consécutifs à l'évaporation de l'eau dans un sol</b>	<b>91</b>
4.1	Essais de référence du changement de phase liquide/vapeur . . . . .	91
4.1.1	Domaine proche de l'équilibre . . . . .	92
4.1.2	Domaine loin de l'équilibre . . . . .	93
4.2	Vérification des hypothèses de base et analyse des sources d'erreurs . . . . .	95
4.2.1	Homogénéité des paramètres . . . . .	95
4.2.2	Analyse des sources d'erreurs . . . . .	100
4.3	Influence de différents paramètres sur le phénomène de changement de phase liquide/vapeur dans un sol . . . . .	107
4.3.1	Influence de la microstructure du sol . . . . .	107
4.3.2	Influence de la pression de retour à l'équilibre . . . . .	110
4.3.3	Influence de la température de retour à l'équilibre . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Extension à l'étude de la condensation de l'eau et de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans un sol</b>	<b>115</b>
5.1	Condensation de l'eau . . . . .	115
5.1.1	Isotherme d'adsorption de l'eau . . . . .	115
5.1.2	Expériences de condensation . . . . .	116
5.1.3	Exploitation des résultats expérimentaux et première interprétation	119
5.2	Dissolution du dioxyde de carbone . . . . .	121
5.2.1	Dispositif expérimental et mode opératoire . . . . .	121
5.2.2	Présentation des mesures d'un essai type . . . . .	121
5.2.3	Influence de la teneur en eau et interprétations . . . . .	125
<b>6</b>	<b>Analyse des résultats</b>	<b>127</b>
6.1	Elaboration d'une solution numérique : le modèle du pore . . . . .	127
6.1.1	Modélisation numérique . . . . .	127
6.1.2	Simulation d'une expérience . . . . .	132
6.1.3	Influence de différents paramètres . . . . .	134
6.2	Interprétation des résultats . . . . .	136
	<b>Conclusion</b>	<b>141</b>
	<b>Annexe 1 : Système d'acquisition et de traitement des données</b>	<b>159</b>
	<b>Annexe 2 : Détail des résultats expérimentaux - Méthode par intégration</b>	<b>165</b>
	<b>Annexe 3 : Détail des résultats expérimentaux - Méthode par dérivation</b>	<b>169</b>

# Introduction

Les sols sont caractérisés par l'imbrication de phases, séparées par des couches superficielles de grande extension qui contribuent à leur comportement mécanique ainsi qu'à leur évolution. Afin de satisfaire les équilibres thermodynamique, mécanique et électrique, les couches superficielles sont le siège de forts gradients de grandeurs physiques telles que : pressions et contraintes, vitesses, températures, charges électriques et potentiels thermodynamiques. L'hétérogénéité de structure et des propriétés à l'échelle microscopique des sols est à l'origine d'une grande diversité de comportements et d'évolutions due aux combinaisons de phénomènes dissipatifs : mécanique des phases, friction, transport de matière, réactions chimiques, changements de phase, échanges ioniques entre phases, conduction et échanges thermiques. Ces phénomènes sont fortement couplés.

Les changements de phase en milieux hétérogènes : vaporisation, condensation, dissolution, précipitation contribuent de manière prépondérante à l'évolution de l'état de ces systèmes. D'une part, ils déterminent les échanges de matière entre phases et, d'autre part, ils affectent le comportement mécanique global du milieu notamment par précipitation et cimentation.

Dans le cadre phénoménologique qui est adopté ici, le changement de phase est caractérisé par un taux de changement de phase défini en tout point de l'espace. Il caractérise l'apparition ou la disparition d'un constituant et se manifeste par la variation de grandeurs macroscopiques telles que la concentration en phase liquide ou la pression partielle en phase gazeuse. Le changement de phase est la superposition de phénomènes micro-locaux qu'il n'est pas possible de discerner dans une approche phénoménologique. Cette situation se retrouve à l'échelle expérimentale où les capteurs donnent, pour l'instant, des informations macroscopiques. La contre partie de cette approche est l'obligation de tenter d'analyser les résultats macroscopiques par des considérations physiques à l'échelle des pores.

La conséquence de la présence des couches superficielles est la modification des propriétés thermodynamiques des constituants et plus particulièrement de l'eau. La propriété la plus caractéristique est le potentiel chimique. Dans le cas de l'eau supposée pure, il est modifié par la présence d'interfaces courbes (capillarité) mais surtout par les phénomènes d'adsorption (hygroscopicité) qui peuvent, dans un sol limoneux argileux, faire varier sa valeur de 0 (eau libre) à  $100000 \text{ J.kg}^{-1}$ . Dans ces conditions, il est légitime de se poser les questions suivantes :

- Les changements de phase sont-ils des phénomènes instantanés ? Sinon, quels sont les mécanismes à l'échelle microscopique ou moléculaire qui peuvent induire un retard ?
- La forte énergie de liaison entre l'eau et le solide modifie-t-elle la cinétique des

- phénomènes d'échange de matière à l'interface entre phase liquide et phase gazeuse ?
- Bien que résultant de mécanismes à différentes échelles, peut-on espérer décrire le phénomène en terme de variables macroscopiques mesurables, comme c'est le cas pour la filtration ou la conduction thermique dans un sol ?
  - Quelle est l'influence des paramètres micro-structuraux et de l'ambiance thermodynamique sur le phénomène ?
  - Existe-t-il des similitudes entre les phénomènes de changement de phase liquide/gaz : évaporation, condensation et dissolution d'un constituant gazeux ?

C'est à ces questions que nous tenterons de répondre par la suite. L'hygroscopicité est la caractéristique centrale de l'étude et les conclusions qui pourraient être tirées de cette étude sont limitées à ce cas.

Dans certaines situations de déséquilibre thermodynamique imposé, certaines observations montrent l'existence d'un temps propre à l'évaporation qui sous tend un non-équilibre liquide/vapeur [Bénet et Jouanna, 1983; Fras, 1989; Armstrong et al., 1994]. Un des enjeux essentiels de ce mémoire est de confirmer ou d'infirmer l'existence d'un déséquilibre thermodynamique de changement de phase qui se traduit à l'échelle macroscopique par un saut de potentiel chimique massique du constituant considéré à l'échelle de l'interface.

Ce document est structuré en six chapitres.

Le premier aborde les différents états de l'eau dans un sol. Nous présenterons ensuite les applications visées par ce mémoire et mettrons en évidence l'importance du phénomène de changement de phase. Une description des phénomènes de transport de matière à l'échelle des pores sera proposée.

Les développements théoriques, donnés dans le second chapitre, conduisent à l'élaboration d'un modèle macroscopique de description des milieux poreux non saturés et à l'établissement d'une loi phénoménologique de changement de phase. A l'issue de ce chapitre, les objectifs de l'étude seront précisés.

Le troisième chapitre détaille le dispositif expérimental mis en place pour étudier la loi macroscopique de changement de phase liquide/gaz dans un sol. Les matériaux étudiés, ainsi que les techniques de traitement des données seront présentés.

Dans le quatrième chapitre, on s'intéresse à l'influence de différents paramètres (texture, pression de la phase gazeuse et température) sur le taux de changement de phase. On propose une modélisation du phénomène pour des sollicitations éloignées de l'équilibre thermodynamique.

Dans le cinquième chapitre, le dispositif expérimental est modifié afin de pouvoir étudier deux autres phénomènes de changement de phase : la condensation de la vapeur d'eau et la dissolution du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ).

Le dernier chapitre est consacré à l'interprétation des résultats. Deux approches sont utilisées : la simulation numérique du rééquilibrage dans les pores d'un milieu poreux et une approche microscopique du changement de phase à l'interface liquide/gaz.

# Chapitre 1

## Etude bibliographique des transferts de matière dans un sol incluant un changement de phase liquide/gaz

La difficulté essentielle lorsqu'on décide de travailler sur les problèmes de transferts de chaleur et de masse est de constituer une bibliographie à la fois pertinente et utile, sur le sujet traité ici, vu l'abondance de références sur ce thème. L'étude bibliographique présentée dans cette partie n'est évidemment pas exhaustive mais s'attache plutôt à identifier les points essentiels pour la compréhension du mécanisme étudié : le changement de phase liquide/gaz.

Dans une première partie, nous commencerons par détailler l'état d'un liquide, et plus particulièrement de l'eau, dans un sol. Ceci nous permettra d'explicitier les applications relatives à ce travail de thèse. Puis, nous finirons par mettre en évidence l'importance du phénomène étudié : le changement de phase, dans l'étude des transferts dans les sols à faible teneur en eau.

### 1.1 Caractérisation de l'état hydrique d'un sol

L'importance du rôle du sol est l'objet d'une véritable prise de conscience. Autrefois, considéré uniquement comme une ressource économique (ressource de minerais, de pétrole...) ou le support des constructions (génie civil), le sol est aujourd'hui reconnu pour ses fonctions environnementales (rétention des pollutions, épuration, habitat naturel...). L'aptitude à prévoir et à décrire quantitativement les transferts dans les couches superficielles du sol représente un objectif d'importance dans certains domaines :

- l'agronomie (nutrition minérale des plantes),
- les sciences de l'environnement (gestion des ressources en eau, séchage des boues d'épuration, pollution et dépollution des sols),
- l'hydrogéologie,
- le stockage souterrain de déchets domestiques ou industriels, y compris le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)...

### 1.1.1 Etat hydrique d'un sol

L'état hydrique d'un sol peut être abordé de différentes manières suivant la discipline concernée : agronomie, génie civil, environnement... , et suivant le point de vue scientifique adopté : mécanique, transfert de matière, fonctionnement physico-chimique... On présente tout d'abord l'état hydrique dans le cadre de la relation sol-plante, puis l'état de l'eau dans un sol est abordé d'un point de vue thermodynamique. Ce choix correspond aux applications environnementales visées par ce document.

#### Etat de l'eau dans un sol et relation sol-plante

L'alimentation en eau des plantes se fait essentiellement par les racines. Celles-ci extraient l'eau des pores du sol. Le sol, quant à lui, la retient par une force de rétention due à la capillarité et à l'hygroscopicité, qui est d'autant plus forte que le sol est sec. Il y donc compétition entre le sol et les racines pour extraire l'eau. Les forces s'exerçant sur l'eau présente dans le sol sont de trois sortes (Fig. 1.1 [Gobat et al., 2003]) :

- la force de gravitation  $P$ ,
- la force de rétention par la phase solide  $F$ ,
- la force de succion des plantes  $S$ .

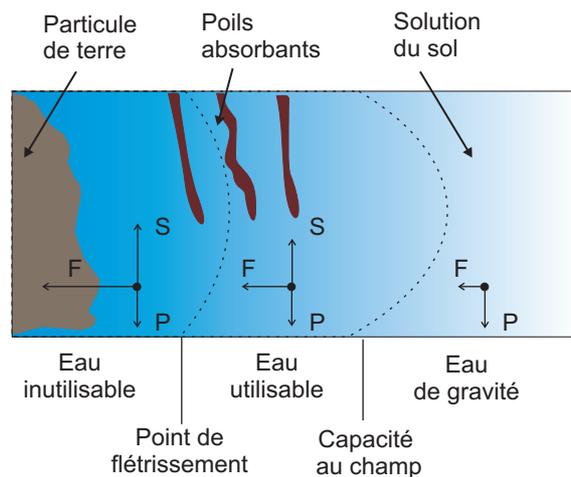


FIG. 1.1 – Forces s'exerçant sur l'eau du sol d'après Gobat et al. [2003].

Dans un sol en région humide, sans action extérieure autre que la pesanteur, l'humidité se stabilise vers une valeur appelée **capacité au champ** : c'est la quantité d'eau retenue par le sol. Mais le sol se dessèche :

- soit par évaporation (passage de l'eau de la phase liquide à la phase gazeuse) et diffusion vers l'atmosphère,
- soit par prélèvement par la racine des plantes.

L'eau abandonne les pores les plus grossiers pour se cantonner aux plus fins. A partir d'une certaine valeur d'humidité, l'eau présente est retenue avec des forces de rétention qui empêchent l'extraction par les plantes. On appelle **point de flétrissement**, l'humidité du sol à laquelle la plante ne peut plus prélever d'eau. Cette valeur dépend de la plante considérée. La réserve en eau utilisable par les plantes est donc comprise entre la capacité au champ et le point de flétrissement. Ces deux caractéristiques sont étroitement liées à la texture (Fig. 1.2). Pour les plantes cultivées, plantes des prairies ou des sous-bois

des régions tempérées qui ne subissent guère de stress hydrique, la valeur limite de la succion s'élève à  $-1,6 \text{ MPa}$ . Pour coloniser des endroits secs, les plantes ont développé des succions allant jusqu'à  $-16,3 \text{ MPa}$  pour l'armoise *Artemisia herba-alba* du désert du Neguev [Etherington, 1982].

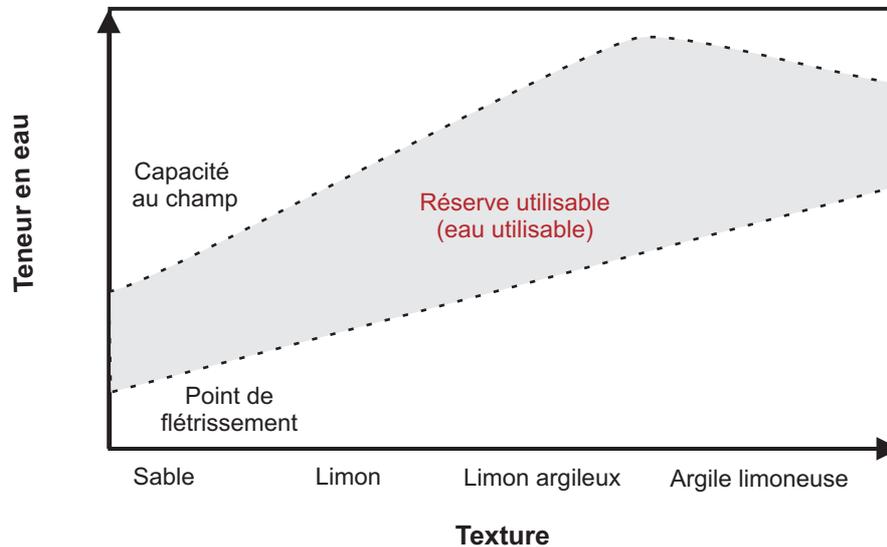


FIG. 1.2 – Allure de la réserve utilisable en fonction de la texture du sol d'après Duchaufour [1970].

Suivant le degré de saturation du sol (Fig. 1.3), on distingue la **zone saturée** sans phase gazeuse où la phase liquide est continue et peut circuler sous l'influence de la pesanteur, de la **zone non saturée** où la phase liquide est toujours continue par l'intermédiaire de la pellicule d'eau adsorbée mais elle ne peut plus se déplacer sous la seule influence de la pesanteur. Dans la zone non saturée, le phénomène de rééquilibrage par évaporation-condensation de l'eau à l'intérieur des pores du sol peut devenir un phénomène majeur. Dans ces zones, l'eau est présente sous diverses formes [Hillel, 1974] :

### 1. Eau de constitution

C'est celle qui se trouve au sein même des cristaux et des molécules minérales et organiques du sol. Elle fait partie de la structure chimique du sol et n'est donc pas utilisable par les végétaux. Elle ne disparaît pas lors d'un séchage du sol à l'étuve à  $105^\circ\text{C}$ .

### 2. Eau adsorbée ou hygroscopique

Elle est formée d'une fine pellicule d'eau de quelques molécules d'épaisseur, qui est adsorbée à la surface des particules du sol. Cette eau n'est pas utilisable par les végétaux car elle est trop fortement retenue par les particules du sol. En laboratoire, elle disparaît lors du séchage du sol à l'étuve à  $105^\circ\text{C}$ .

### 3. Eau capillaire

Elle est constituée de la phase condensée remplissant le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et séparée de la phase gazeuse par des ménisques dont la concavité est orientée vers la phase liquide : l'équilibre mécanique de l'eau obéit à la loi de Laplace. Cet équilibre est caractérisé par une différence de pression entre la phase gazeuse et la phase liquide appelée succion lorsqu'elle est exprimée en mètre d'eau. On distingue l'eau capillaire adsorbable de celle qui ne l'est pas.

- L'eau capillaire non adsorbable est celle retenue par les particules du sol avec une force de succion qui dépasse celle que les plantes peuvent exercer. Elle occupe les pores les plus fins du sol et de ce fait sa quantité dépend de la granulométrie. Il y en a plus dans les sols argileux que dans les sols sableux. Elle peut être éliminée par évaporation dans les conditions de sécheresse.
- L'eau capillaire adsorbable est celle qui est la plus utile pour la croissance végétale. Elle est retenue par le sol par capillarité et est absorbable par les végétaux.

#### 4. Eau de gravité ou eau libre

Elle est constituée de la phase condensée qui n'est plus uniquement dans le champ d'influence de la capillarité mais dans celui de la gravité. Elle s'écoule verticalement dans le profil du sol. Elle se trouve principalement dans les pores capillaires et les macropores.

#### 5. L'eau sous forme vapeur

Elle est présente dans les pores. Dans le domaine non hygroscopique, sa pression partielle de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$  est égale à la pression de vapeur saturante  $P_{vs}$ . Dans le domaine hygroscopique, sa pression partielle de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$  est définie par :

$$P_{veq}(w, T) = a(w, T) P_{vs}(T) \quad (1.1)$$

$a(w, T)$  est appelée activité, elle est donnée par l'isotherme de désorption ou d'adsorption.

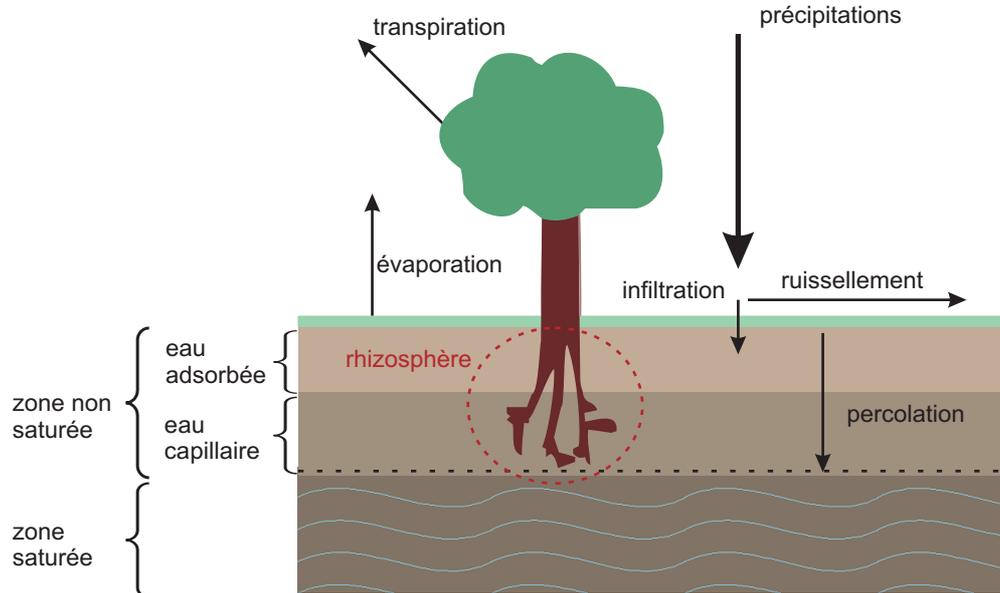


FIG. 1.3 – Place de l'eau du sol dans le cycle de l'eau.

Dans la zone non saturée, les trois phases : solide, liquide et gazeuse coexistent. On y trouve donc l'eau de constitution, l'eau adsorbée et/ou l'eau capillaire et la vapeur d'eau.

Une autre façon de décrire l'état de l'eau est de se référer à la géométrie des amas d'eau dans le sol. On distingue dans la littérature trois répartitions schématisées sur la

figure 1.4 [Worth et Housbly, 1985; Bear et Buchlin, 1991].

**(1) Le domaine hygroscopique**

L'eau est adsorbée autour des grains. Elle se présente sous forme de couches qui enveloppent les grains.

**(2) Le domaine pendulaire**

L'eau est présente sous forme de couches superficielles et de ponts liquides entre les grains.

**(3) Le domaine funiculaire**

La phase liquide est continue et la phase gazeuse se présente sous forme de bulles occluses.

Cette description du sol est schématique et réductrice, mais adoptée pour sa commodité.

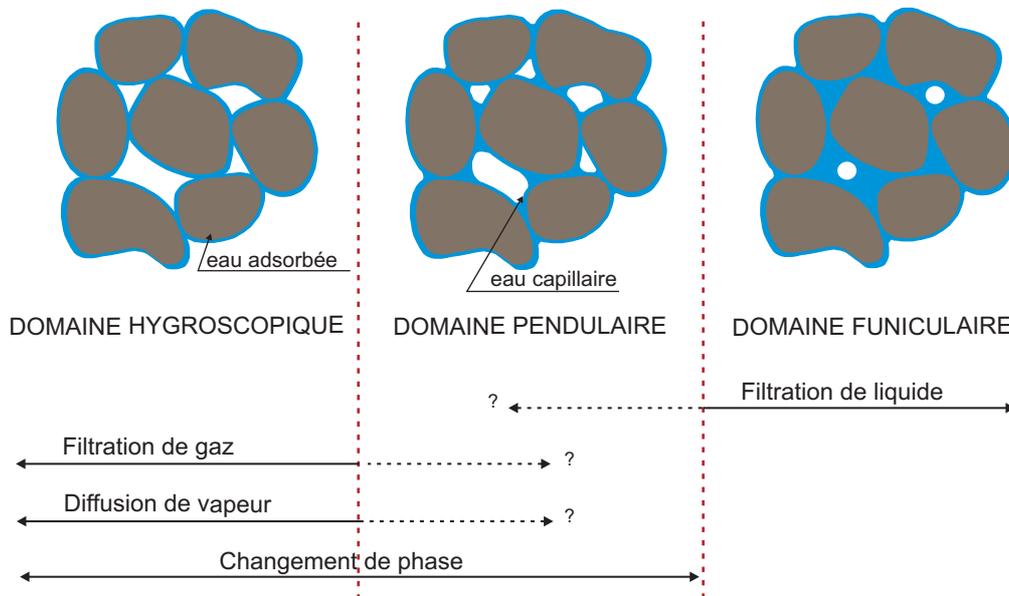


FIG. 1.4 – Répartition de l'eau dans la zone non saturée.

Les transferts de matière dans le domaine hygroscopique s'effectuent en phase gazeuse par diffusion et filtration. L'eau adsorbée présente des propriétés proches du solide et ne s'écoule pas. Dans le domaine funiculaire, le transfert d'eau s'effectue en phase liquide sous l'action du gradient de pression et de la pesanteur. Les limites du domaine pendulaire sont mal définies : on peut admettre que, dans ce domaine, les transferts de matière s'effectuent à la fois en phase liquide et en phase gazeuse. Il y a donc changement de phase dans les domaines hygroscopique et pendulaire (Fig. 1.4).

**Les interfaces dans un sol non saturé**

La structure triphasique d'un sol est caractérisée par la présence d'interfaces de grande extension qui modifient les propriétés thermodynamiques de l'eau. C'est cette structure

triphasique qui permet le transport d'eau et de nutriments vers les racines tout en autorisant la respiration de celles-ci. On présente, dans un premier temps, les résultats classiques concernant :

- l'interface liquide/gaz, qui est à l'origine des phénomènes capillaires,
- l'interface solide/liquide, qui est responsable du caractère hygroscopique du sol.

*L'interface liquide/gaz - Capillarité et hygroscopicité liées à l'interface courbe*

Lorsque la teneur en eau augmente, il y a apparition d'interfaces liquide/gaz courbes dont la concavité est tournée vers la phase gazeuse. Cela se traduit par la relation de Laplace :

$$P_g - P_e = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.2)$$

avec  $P_g$  la pression de la phase gazeuse,  $P_e$  la pression de l'eau,  $\sigma$  la tension superficielle et  $r$  le rayon moyen des ménisques.

On admet généralement que le rayon moyen des ménisques ne dépend que de la teneur en eau  $w$ , de la température  $T$  et de l'indice des vides  $e$  :

$$P_g - P_e = f(w, T, e) \quad (1.3)$$

Cette relation caractérise l'état capillaire de l'eau dans un sol. Sa détermination fait appel à des mesures tensiométriques [Salager et al., 2007]. On peut étendre le domaine d'application du tensiomètre en appliquant une surpression de la phase gazeuse, ce qui d'après l'équation 1.3 provoque une augmentation de la pression de la phase liquide [Salager et al., 2007].

La présence d'une interface liquide/gaz se traduit par une modification thermodynamique de l'eau et en particulier de la pression de vapeur d'équilibre [Guggenheim, 1965]. Pour une géométrie sphérique de type bulle de rayon  $r$  la déviation de la pression de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$  par rapport à la pression de vapeur saturante  $P_{vs}$  est donnée par la loi de Kelvin-Laplace :

$$\ln \frac{P_{veq}}{P_{vs}(T)} = -\frac{2\sigma v_e}{rRT} \quad (1.4)$$

où  $v_e$  est le volume molaire de l'eau liquide,  $R$  la constante de gaz parfaits et  $T$  la température.

TAB. 1.1 – Variation du rapport  $P_{veq}/P_{vs}(T)$  en fonction du rayon d'une bulle

Rayon de courbure $r$ [m]	$P_{veq}/P_{vs}(T)$
$10^{-3}$	$\approx 1$
$10^{-6}$	0,999
$10^{-7}$	0,989
$10^{-8}$	0,897
$10^{-9}$	0,337

Le tableau 1.1 ci-dessus donne la variation du rayon de courbure en fonction du rapport de la pression de vapeur d'équilibre sur la pression de vapeur saturante  $P_{veq}/P_{vs}(T)$ . Ce tableau montre que la variation de la pression de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$  par rapport à la pression de vapeur saturante  $P_{vs}(T)$  ne se fait sentir que pour des courbures très faibles. A titre d'exemple pour  $P_{veq}/P_{vs}(T) = 98,9\%$ , le rayon est de l'ordre de quelques centaines de molécules d'eau ( $r_{eau} = 0,3 \cdot 10^{-9} m$ ). On atteint la limite de validité de la physique macroscopique [Hulin et al., 1994], ce qui rend les relations de Laplace et Kelvin difficilement utilisables aux très faibles teneurs en eau. En effet, l'hypothèse essentielle à la démonstration de ces relations est la présence d'interfaces de forme sphérique dont la concavité est tournée vers la phase gazeuse. Cette vision de la géométrie de la phase liquide peut être admise aux fortes teneurs en eau mais est d'autant plus mise en défaut que la teneur en eau diminue.

### *L'interface solide/liquide - Adsorption et hygroscopicité*

Lorsque la teneur en eau diminue, le sol retient l'eau par adsorption moléculaire surfacique. Ce phénomène est fonction des caractéristiques microstructurales du sol et se manifeste par une forte déviation de la pression partielle de vapeur d'équilibre de l'eau  $P_{veq}$  par rapport à la pression de vapeur saturante  $P_{vs}$ .

A température fixée, le nombre de couches de molécules d'eau adsorbées sur la surface d'un solide dans l'air humide est une fonction croissante de la pression partielle de vapeur. Les énergies de liaison de ces diverses couches d'eau diminuent avec la distance au solide. Le tracé des isothermes permet de décrire ce phénomène.

On définit l'activité de l'eau  $a$  dans un sol par le rapport entre la pression de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$  et la pression de vapeur saturante  $P_{vs}$  :

$$a(w, T) = \frac{P_{veq}(w, T)}{P_{vs}(T)} \quad (1.5)$$

A l'équilibre, l'humidité relative  $HR$  de la phase gazeuse est par définition égale à l'activité  $a$ .

La courbe représentant, pour une température  $T$  donnée, la teneur en eau  $w$  d'un sol en fonction de la valeur de l'activité de l'eau  $a$ , est appelée :

- isotherme d'adsorption, si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un sol sec,
- isotherme de désorption, si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un sol saturé en eau.

Ces courbes présentent un phénomène d'hystérésis. On admet généralement que le phénomène est lié à des géométries différentes de la phase liquide dans le sol suivant l'évolution de la teneur en eau.

De manière générale, les isothermes d'adsorption/désorption présentent trois zones (Fig. 1.5). Chaque zone correspond à un mécanisme de fixation de l'eau particulier : couche monomoléculaire, couche multimoléculaire et condensation capillaire [Jannot, 2003].

#### 1. Zone 1

Elle correspond à la constitution de la première couche moléculaire à la surface des

particules de sol. Les interactions responsables de l'adsorption sont les forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'eau est dans un état « rigide » en raison de l'importance des forces de liaison entre les molécules d'eau et la surface solide. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface de la phase solide est saturée.

## 2. Zone 2

Elle correspond à l'adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est quasi-linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

## 3. Zone 3

Avec les matériaux poreux, au-delà d'une certaine humidité, l'accroissement d'épaisseur de la couche adsorbée conduit à la condensation de l'eau dans les pores : c'est la condensation capillaire (Zone 3). Cette condensation est décrite par la formule de Kelvin (Eq. 1.4) aux fortes teneurs en eau. Dans cette zone, l'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide « libre » dans les pores du matériau.

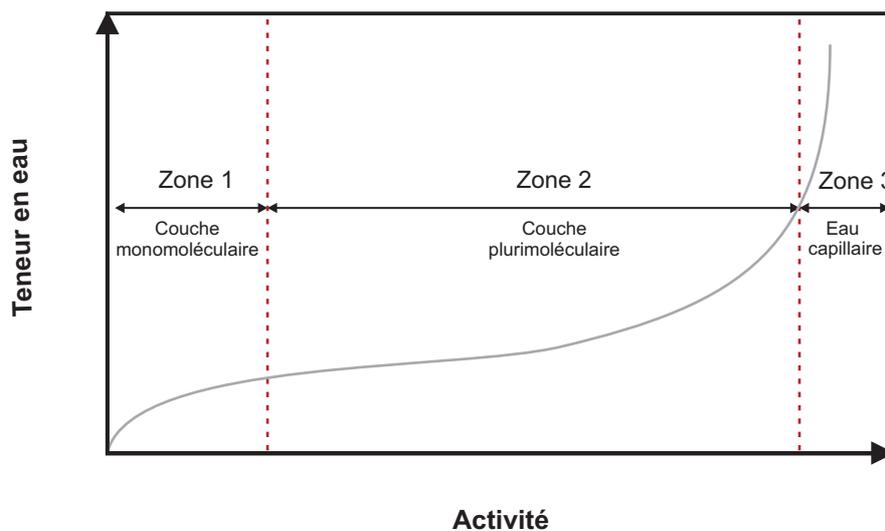


FIG. 1.5 – Allure d'une isotherme de désorption.

Les modèles les plus communément utilisés pour modéliser les isothermes sont ceux de Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET) et Guggenheim-Anderson-Boer (GAB). La relation GAB, modèle à trois paramètres, est une extension du modèle à deux paramètres de BET, qui est lui-même une généralisation de la théorie de Langmuir. Dans le modèle BET, seuls deux types de molécules adsorbées sont considérés [Bossart, 2006] :

- les molécules adsorbées constituant la couche monomoléculaire,
- les molécules adsorbées autres que celles appartenant à la couche monomoléculaire, dont les propriétés sont identiques à celles de l'eau liquide.

Le modèle GAB, quant à lui, prend en compte les propriétés modifiées des molécules adsorbées dans la région multimoléculaire en introduisant un troisième paramètre à son modèle

[Anderson, 1946]. D'autres modèles moins usités existent (Harkings, Smith, Henderson, Oswin, Chung...).

### 1.1.2 Approche thermodynamique de l'état de l'eau dans un sol - Potentiel chimique

Comme on l'a vu précédemment, la description de l'état de l'eau dans un sol utilise plus souvent des conventions que des concepts scientifiques. De plus, les limites entre les domaines pendulaire et funiculaire et entre domaines pendulaire et hygroscopique sont difficiles à établir. Il est choisi ici de décrire l'état thermodynamique de l'eau par une fonction continue sur tout le domaine de teneur en eau : le potentiel chimique.

En 1875, Gibbs introduisit le concept de potentiel chimique pour décrire les systèmes à composition variable [Guggenheim, 1965]. Cette grandeur est définie comme la dérivée partielle de l'énergie interne de l'ensemble du milieu par rapport au nombre de moles  $n_i$  (ou à la masse  $m_i$ ) du constituant considéré, à entropie, volume et quantité des autres constituants constants :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, n_j, j \neq i} \quad (1.6)$$

Dans un milieu complexe, et particulièrement un sol, le potentiel chimique rend compte de l'effet du reste du milieu sur l'espèce considérée (plus particulièrement l'eau). Cette fonction thermodynamique est peu utilisée en mécanique des sols. On lui préfère des grandeurs directement reliées à l'expérience : potentiel capillaire, humidité relative d'équilibre. Le potentiel chimique présente l'énorme avantage d'être une grandeur fondamentale, déduite des principes de la thermodynamique, au même titre que la température. De même, on peut lui appliquer les outils physiques et mathématiques de cette discipline. Il établit également le lien entre mécanique et physico-chimie.

Il représente l'énergie des interactions chimiques de l'espèce considérée avec son environnement dans le milieu. La propriété fondamentale du potentiel chimique est une conséquence directe du second principe [Guggenheim, 1965], qui stipule que lors d'une transformation naturelle à température constante, une espèce chimique se déplace des régions où son potentiel chimique est élevé vers les régions où il est faible. Le potentiel chimique est donc le paramètre clé pour décrire le transport de matière dans un système, au même titre que la température permet de rendre compte du transport de chaleur. Le problème majeur rencontré lors de son utilisation est lié à sa mesure expérimentale.

La mesure du potentiel chimique s'appuie sur la restriction de la propriété fondamentale aux transformations réversibles. Dans ce cas, le long d'une transformation isotherme, le potentiel chimique d'une espèce a la même valeur dans toutes les parties du système où il est présent, et qui sont en communication par des frontières perméables à l'espèce considérée. Lorsque cela est possible, l'évaluation du potentiel chimique dans une partie du système donne sa valeur aux autres parties ; la partie du système utilisée acquiert alors le statut d'appareil de mesure [Bénet et Mrani, 2002]. En science du sol, dans le domaine capillaire, le tensiomètre permet de déterminer le potentiel chimique massique de l'eau

supposée pure. La pierre poreuse joue le rôle de membrane semi-perméable à l'eau. Le potentiel chimique de l'eau dans le sol, affecté par les interfaces courbes liquide/gaz, est donné par la pression de l'eau  $P_e$  dans le réservoir du tensiomètre [Bénet et Mrani, 2002] :

$$\mu_e = \mu^o(T) + P_e v_e \quad (1.7)$$

où  $\mu^o(T)$  est une valeur de référence qui ne dépend que de la température,  $P_e$  est la pression de l'eau mesurée dans le réservoir du tensiomètre,  $v_e$  est le volume molaire ou massique suivant que l'on considère le potentiel chimique massique ou molaire.

Lorsque l'eau est liée à la phase solide par des phénomènes d'adsorption, la mesure de la pression devient impossible. Les techniques basées sur l'isotherme de désorption (paragraphe 1.1.1) prennent le relais. Elles consistent à établir l'équilibre thermodynamique entre l'eau contenue dans un milieu complexe et sa vapeur maintenue à une pression partielle donnée par une solution saline saturée. A température constante, la déviation du potentiel chimique massique de l'eau dans le milieu  $\mu_e$  par rapport à l'eau libre à la même température  $\mu^o(T)$  est donnée par [Bénet et Mrani, 2002] :

$$\mu_e - \mu^o(T) = \frac{RT}{M_e} \ln \frac{P_v}{P_{vs}(T)} \quad (1.8)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $M_e$  est la masse molaire de l'eau et  $P_v$  la pression de vapeur dans la phase gazeuse. L'isotherme de désorption établit la relation entre la teneur en eau du milieu et l'humidité relative de l'air en équilibre :

$$HR = P_{veq}/P_{vs}(T) \quad (1.9)$$

et, d'après l'équation (1.8), entre la teneur en eau et le potentiel chimique de l'eau.

Ces deux techniques ont leur domaine d'application spécifique. La première est limitée par la possibilité de mettre en contact le fluide à travers la pierre poreuse ; elle peut être améliorée par la boîte de Richard qui augmente la pression de l'eau par l'application d'une pression sur la phase gazeuse et augmente la plage de mesure du tensiomètre. La seconde ne s'applique que si la déviation de la pression partielle de la vapeur d'eau par rapport à la pression de vapeur saturante est significative, c'est à dire dans le domaine hygroscopique.

On donne à titre d'exemple, figure 1.6, la variation du potentiel chimique de l'eau supposée pure dans le sable limoneux argileux utilisé par la suite, en fonction de la teneur en eau, à partir des mesures tensiométriques effectuées par Salager et al. [2006] et des isothermes de cette étude.

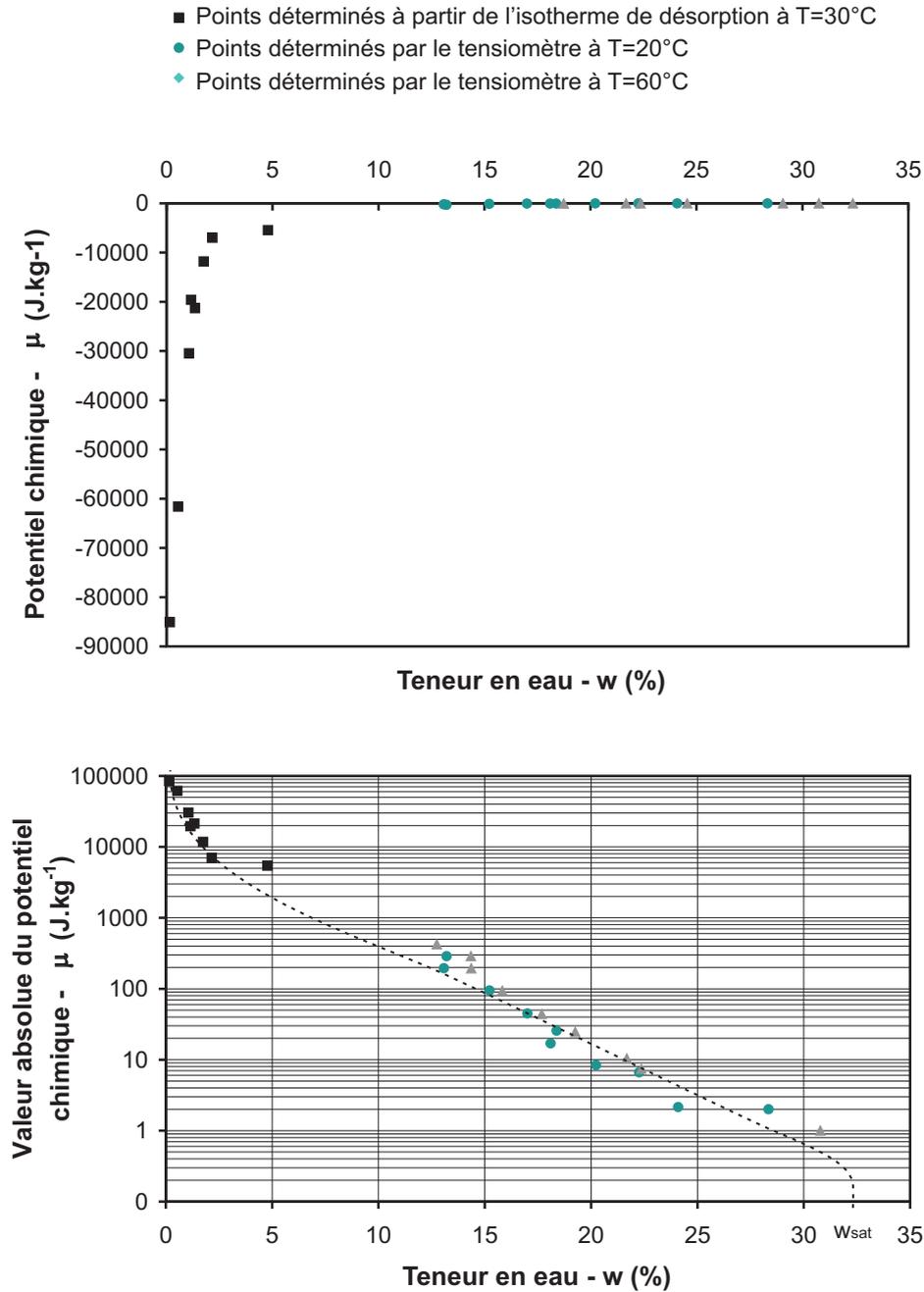


FIG. 1.6 – Variation du potentiel chimique dans un sable limoneux argileux.

La représentation en échelle logarithme met en évidence les variations aux faibles valeurs du potentiel chimique. Le potentiel de référence est celui de l'eau pure à la même température. Dans le cas du sol étudié (Fig. 1.6), aucune de ces deux techniques ne permet d'obtenir des potentiels chimiques compris entre  $-500$  et  $-5000 \text{ J.kg}^{-1}$ , on suppose cependant qu'il y a continuité entre les deux domaines étudiés. D'après la relation (1.8) lorsque la teneur en eau  $w$  tend vers zéro, la pression de vapeur saturante tend vers zéro et donc le potentiel chimique tend vers l'infini. Pour les milieux à phase solide peu déformable, la teneur en eau ne peut pas dépasser la valeur à saturation notée  $w_{sat}$ . Si pour cette valeur, l'eau du milieu présente des propriétés voisines de celles de l'eau libre, alors quand la teneur en eau  $w$  tend vers sa valeur de saturation  $w_{sat}$ , le potentiel chimique

de l'eau  $\mu_e$  tend vers zéro. D'après le second principe, le potentiel chimique est une fonction croissante de la teneur en eau. Ces trois propriétés déterminent de façon précise la variation du potentiel chimique en fonction de la teneur en eau. Cette allure de variation représentée figure 1.6 se retrouve pour de nombreux milieux hétérogènes : gels, produits biologiques et agroalimentaires [Ouedraogo et al., 2007].

De par sa définition thermodynamique rigoureuse sur tout le domaine de teneurs en eau, le concept de potentiel chimique sera utilisé par la suite pour caractériser l'état thermodynamique de l'eau dans le sol, de préférence aux grandeurs expérimentales qui permettent de le déterminer : pression de l'eau dans le domaine capillaire (Eq. 1.7), humidité relative d'équilibre dans le domaine hygroscopique (Eq. 1.8). Un autre avantage de cette grandeur thermodynamique fondamentale est de relier les phénomènes de transfert de matière par diffusion et filtration, les réactions chimiques et le changement de phase à la dissipation déduite du second principe, comme on le verra par la suite.

### 1.1.3 Applications incluant un changement de phase

A plusieurs reprises, le changement de phase permettant de coupler les transferts en phase liquide aux transferts en phase gazeuse a été évoqué. Pour illustrer ceci, quatre applications incluant un changement de phase sont détaillées.

#### Transfert d'eau dans les sols arides

Les problèmes de sécheresse (phénomène naturel dû à une baisse importante des précipitations) voire de désertification (dégradation des terres par suite de divers facteurs comme les variations climatiques et les activités humaines) concernent un nombre de plus en plus important de pays, situés au voisinage des zones désertiques. Dans ces pays, en particulier ceux du tiers-monde, un cercle vicieux s'est installé : la pauvreté incite les populations à surexploiter la terre pour se nourrir et cette surexploitation engendre une perte progressive de la productivité. La surexploitation n'est pas la seule en cause, les contraintes climatiques (température, pluies ...) auxquelles sont soumises les régions semi-arides et arides ne font qu'aggraver la situation. De manière générale, il faut que la végétation utilise le mieux possible l'eau disponible. Pour cela il faut réduire au maximum les pertes d'eau par ruissellement excessif (pluies diluviennes sur une courte période) et par évaporation sous l'action du rayonnement solaire. C'est ce deuxième point qui est abordé ici. Deux types de solutions sont envisageables.

La première consiste à favoriser l'évaporation de l'eau liée du sol afin de la récupérer pour ensuite en approvisionner les plantes. En effet, la zone non saturée contient une réserve en eau (sous forme adsorbée et/ou capillaire) que les plantes n'arrivent pas à capter mais qui pourrait néanmoins être utilisable. Les chercheurs du Nimbkar Agricultural Research Institute [Rajvanshi et Zende, 1991] travaillent sur l'extraction de cette eau liée par énergie solaire, qui est la ressource naturelle la plus abondante en pays semi-désertique.

La seconde solution consiste à favoriser le maintien de l'eau dans la rhizosphère (partie occupée par les racines, Fig. 1.3), en réduisant les transferts d'eau par adjonction de matière organique ou de particules de sol très fines. Certaines civilisations ont déjà profité de ce type de solutions. En Egypte, les boues foncées (limon noir) déposées par certaines

crues du Nil ont rendu le sol aride fertile. Dans l'ouest du Guatemala, la terre a été rendue fertile par les cendres volcaniques (Tajumulco et Tacana). Il existe beaucoup d'autres techniques de conservation de l'eau :

- le hersage du sol avant la pluie pour augmenter l'infiltration,
- l'arrosage le soir pour permettre à l'eau de s'infiltrer durant la nuit avant que l'évaporation ne soit trop forte,
- l'adaptation des cultures au cycle des précipitations,
- le dry farming.

Cette dernière technique est une technique de conservation de l'eau par modification de la texture en surface. Son principe est le suivant : il faut réduire la force de succion, associée au potentiel de l'eau du sol en surface, pour empêcher la remontée de celle-ci depuis les couches les plus profondes et son évaporation depuis les sols nus. Pour cela, sachant que la force de succion est associée à la microporosité dont le potentiel baisse avec l'évaporation, on aère le sol ce qui a pour effet de remplacer la microporosité par une macroporosité dont le potentiel est plus élevé, désamorçant ainsi l'effet de « pompe aspirante » lié aux particules fines et aux très petits espaces entre-elles. C'est comme si on remplaçait la partie superficielle du sol par une texture plus grossière donc moins en mesure d'assurer les transferts d'eau du sol.

L'amélioration de la fertilité d'un sol passe donc par une récupération ou un maintien de l'eau dans la rhizosphère. De ce fait, le processus d'évaporation global de l'eau joue un rôle fondamental : soit on le favorise pour la récupérer par condensation, soit on l'empêche, pour permettre au sol de garder une teneur en eau suffisante. Quelle que soit la solution envisagée (récupération ou maintien), il est nécessaire de comprendre et de modéliser les phénomènes de transfert de l'eau qui ont lieu dans le sol à l'échelle des pores, en particulier les rééquilibres par évaporation-condensation.

## Dépollution

Les problèmes de sols contaminés et de réhabilitation des sites sont en train de devenir des priorités environnementales. Avant de dépolluer un site, le diagnostic est une phase essentielle, qui permet bien souvent de faire des économies sur le coût de traitement. Pour chaque partie du site, la technologie de dépollution la moins coûteuse pourra être adoptée, et on ne traitera que les parties du site qui le nécessitent. La complexité du diagnostic vient de l'hétérogénéité du sous-sol : il peut être composé de plusieurs matériaux (argile, sable, roche, calcaire...) dont les caractéristiques sont très différentes (en particulier la perméabilité). Certaines parties d'un site peuvent être saturées d'eau (nappe phréatique), et cette eau peut s'écouler en entraînant la pollution. Il est toujours difficile de choisir la technique de dépollution. Certains polluants évoluent : des polluants organiques peuvent être biodégradés par des micro-organismes souterrains, des substances (issues des polluants et du sol) peuvent se combiner entre elles pour en créer de nouvelles (plus ou moins toxiques et plus ou moins mobiles que les substances polluantes initiales).

La tendance actuelle consiste à évaluer l'efficacité de l'atténuation naturelle des contaminants dans les sols avant d'envisager un traitement actif. L'atténuation naturelle est basée sur trois processus :

- la diffusion et la filtration liquide et gazeuse dans l'espace poral,
- l'adsorption et la filtration physico-chimique à la surface du sol (bio-dépollution),

- la transformation microbiologique des composés organiques à travers la minéralisation et la métabolisation.

Les recherches actuelles dans ce domaine traitent principalement de la dépollution dans la zone saturée. En zone non saturée, la compréhension des mécanismes de rééquilibrage par adsorption, évaporation, dissolution... d'un polluant à l'échelle des pores permettra non seulement d'estimer l'efficacité de l'atténuation naturelle mais aussi de la quantifier. Il sera nécessaire de prendre en compte le changement de phase du polluant lorsque celui-ci est volatil.

## Nutrition minérale des plantes

L'alimentation hydrique et minérale des plantes est assurée par leurs racines [Nye et Tinker, 1977; Jaillard et Hinsinger, 1993; Anoua et al., 1997]. Les plantes prélèvent du sol l'eau dont elles ont besoin, la transportent vers les différents organes et la transpirent dans l'atmosphère au niveau de leurs parties aériennes. Au niveau des racines, ce processus est à l'origine d'un dessèchement local et d'un transfert par filtration de la phase liquide du sol vers la racine.

Les plantes prélèvent aussi dans la solution du sol tous les éléments minéraux dont elles ont besoin pour leur croissance [Marschner, 1986; Hinsinger, 1994; Anoua et al., 1997]. Ces éléments étant présents sous forme d'ions, ce processus s'accompagne également d'un transfert de charge entre le sol et la racine [Haynes, 1990; Jaillard et al., 1996; Anoua et al., 1997]. Au niveau des racines, la nutrition minérale se traduit donc à la fois par une diminution de la concentration des éléments prélevés, ce qui entraîne leur transfert par diffusion depuis le sol vers la racine, et par une modification du pH de la solution du sol.

Enfin, et du fait même de leur métabolisme, les racines respirent, c'est à dire qu'elles prélèvent de l'oxygène dissout dans la solution du sol et excrètent de l'acide carbonique issu de l'oxydation des molécules organiques dont elles tirent leur énergie. Ces processus d'échange de matière et d'énergie entre sol et racines ont pour effet de modifier profondément les conditions physico-chimiques du sol au voisinage immédiat des racines. Ces modifications ont des conséquences multiples : transferts de matière, réactions de changement de phase, déplacement d'équilibres ioniques, mobilisation d'éléments minéraux liés à la phase solide, altération ou dissolution de minéraux constitutifs du sol [Jaillard, 1987; Anoua et al., 1997]. Le fonctionnement physico-chimique de la rizhosphère est par conséquent particulièrement complexe.

Ce fonctionnement est essentiellement dynamique, continûment maintenu en état de non-équilibre du fait des actions exercées par la racine. De plus, la rizhosphère est le siège de processus de natures diverses dont les constantes de temps peuvent être très différentes. Ainsi les constantes de processus tels que l'échange d'ions sont de l'ordre de la minute, tandis que celles d'autres processus comme les réactions d'oxydo-réduction, la dissolution de minéraux ou les réactions de changement de phase liquide/gaz sont de l'ordre de l'heure voire de la journée ou de la semaine, empêchant de ce fait le système d'atteindre son état d'équilibre. Le changement de phase intervient dans la chaîne des processus d'alimentation de la plante.

## Stockage du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)

La prise de conscience, que la production de CO<sub>2</sub> due à l'activité humaine pourrait avoir des conséquences sur l'évolution de la planète, a amené les pouvoirs publics à se poser la question de son élimination. Le stockage dans des formations géologiques a été envisagé. La modélisation à long terme de l'évolution de ce stockage s'inscrit dans la problématique des transferts en milieux poreux. Ce gaz étant très soluble dans l'eau, la prédiction de la stabilité du stockage doit prendre en compte le changement de phase liquide/gaz. Et cela d'autant plus que, suivant la nature de la roche ou du sol, des réactions chimiques peuvent être induites en phase liquide. Ces réactions sont en partie pilotées par les échanges de matière de cette phase avec les phases gazeuse et solide.

### 1.1.4 Mise en évidence du rôle prépondérant du changement de phase liquide/gaz

Les nombreuses études réalisées dans le domaine des fortes teneurs en eau montrent que la loi de Darcy décrit bien le transport en phase liquide, c'est à dire pour des teneurs en eau proches de la saturation. Le problème s'avère plus complexe pour les faibles teneurs en eau où la phase vapeur et la phase liquide peuvent coexister simultanément comme notamment au cours d'un processus de séchage.

Dans ce domaine qualifié de pendulaire, il y a coexistence de transferts en phase liquide et en phase gazeuse. La continuité de la phase liquide est essentiellement due à la pellicule d'eau adsorbée, cependant vu l'état de l'eau, cette continuité ne permet pas de façon évidente d'avoir des transferts en phase liquide. L'eau capillaire, quant à elle, est présente dans le réseau mais ne forme pas une phase continue dans le milieu. Il ne peut donc y avoir de mouvement d'eau dans ces îlots capillaires que par suite d'échanges évaporation-condensation avec la phase gazeuse [Witasse, 2000].

Les mécanismes de transfert qui entrent en jeu dans les sols à faible teneur en eau, en particulier dans le domaine dit pendulaire, ne sont pas encore clairement identifiés. En supposant qu'il y ait équilibre eau/vapeur dans les pores et que l'on ne soit pas encore dans le domaine hygroscopique, on ne voit pas quel est le mécanisme qui produit le transfert d'eau. Pour mettre en évidence un éventuel déséquilibre liquide/vapeur, on présente ici deux expériences réalisées par Fras [1989]. Le sol utilisé est un sol limoneux, composé en masse de 40 % de sable fin, de 55 % de limon et de 5 % d'argile. Son isotherme de désorption est présentée figure 1.7.

Pour les deux expériences, les échantillons fabriqués ont une masse volumique apparente de  $1700 \text{ kg.m}^{-3}$ , ce qui correspond à une porosité de 0,35. A cette porosité, le coefficient de perméabilité du sol saturé est de  $5,5.10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ .

Pour la première expérience, des échantillons de  $53 \text{ cm}^3$  ( $D = 60 \text{ mm}$  et  $h = 20 \text{ mm}$ ) de limon sont préparés pour une teneur en eau uniforme de 10 % (soit un degré de saturation initial de 50 %) et placés dans une enceinte régulée à  $30^\circ \text{C}$ . Une solution saline saturée permet de réguler l'humidité relative de l'air à 33 %. L'échantillon est conditionné pour que le flux soit unidirectionnel suivant  $z$  (Fig. 1.8). Des thermocouples placés dans le sol lors du compactage n'ont pas permis de déceler une variation du profil de température.

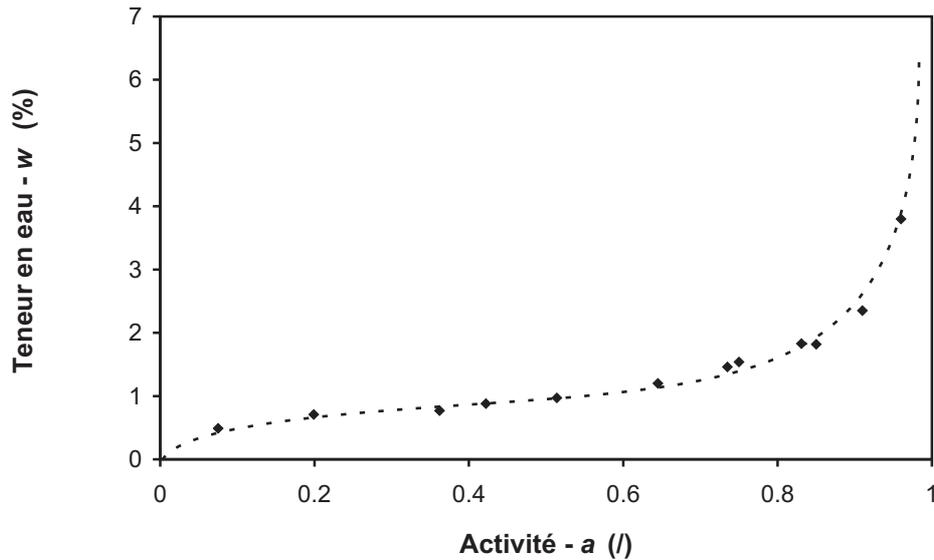


FIG. 1.7 – Isotherme de désorption du sol limoneux  $T = 30^{\circ}C$  d'après Fras [1989].

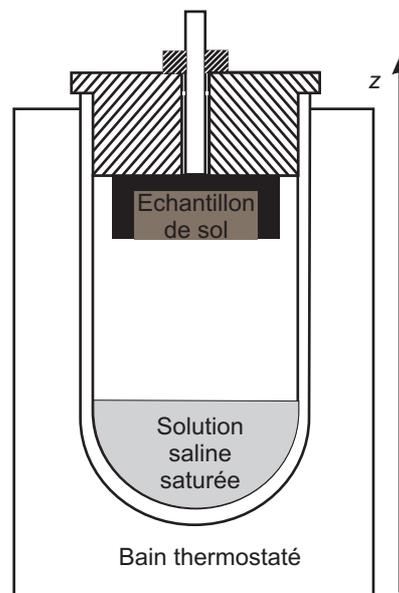


FIG. 1.8 – Schéma du dispositif expérimental de la première expérience de Fras [1989].

Au cours du temps, on relève la cinétique de séchage des échantillons de sol (Fig. 1.9) et les profils d'évolution de la teneur en eau, par une méthode destructive de certains échantillons (Fig. 1.10 et 1.11).

Lorsque cette expérience est réalisée dans une atmosphère séchante ( $HR = 33\%$ ), la cinétique (Fig. 1.9) et l'évolution des profils (Fig. 1.10) présentent un aspect habituel. L'expérience est renouvelée mais à l'instant  $t_0$ , qui correspond à une teneur en eau moyenne de  $5,5\%$  (Fig. 1.9), la solution saline saturée dans l'enceinte est remplacée par de l'eau pure. La pression partielle de vapeur d'eau  $P_v$  de la phase gazeuse du sol devient alors égale à la pression de vapeur saturante  $P_{vs}(T)$ . L'eau présente dans l'échantillon n'étant

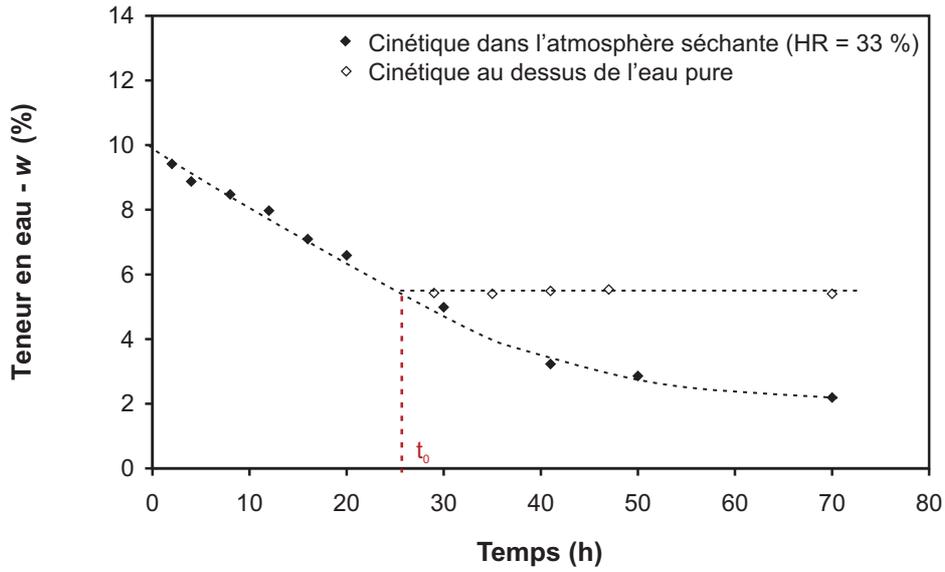


FIG. 1.9 – Cinétiques dans un air à 33 % d’humidité et au-dessus d’une solution d’eau pure.

pas encore totalement dans un état hygroscopique, cette pression correspond également à la pression de vapeur d’équilibre  $P_{veq}$ . On constate alors une stabilisation du poids de l’échantillon (Fig. 1.9) et des profils de teneur en eau, malgré des gradients fortement marqués (Fig. 1.11). On remarque que si l’échantillon est replacé dans les conditions expérimentales initiales ( $HR = 33\%$ ) alors la cinétique et les profils reprennent leur évolution habituelle.

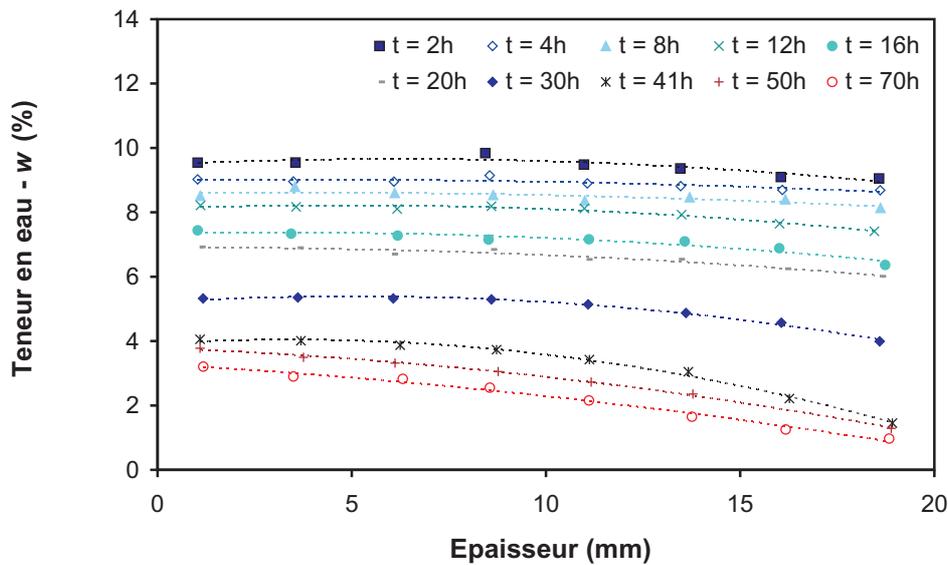


FIG. 1.10 – Evolution des profils de teneur en eau dans de l’air à 33 % d’humidité relative.

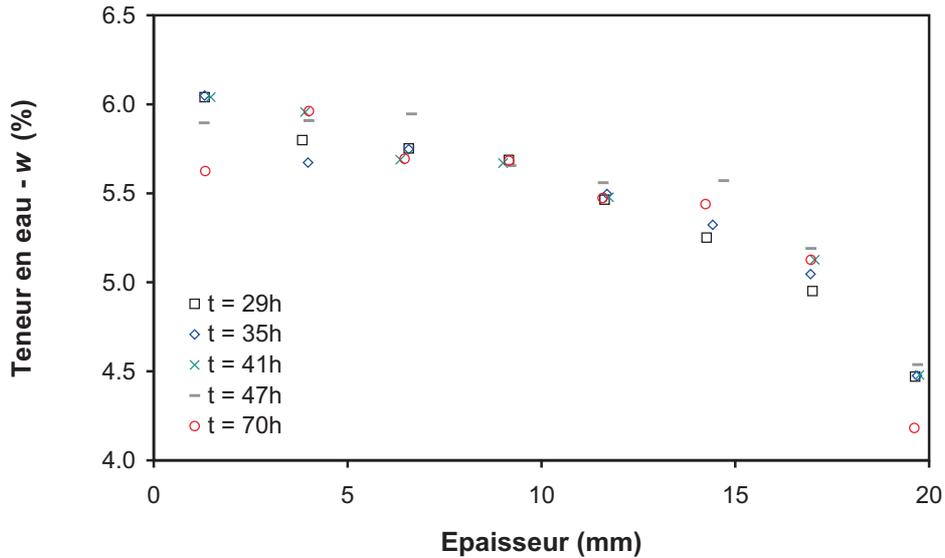


FIG. 1.11 – Stabilisation des profils de teneur en eau au-dessus de l'eau pure.

On déduit de cette expérience que pour le limon étudié et dans le domaine pendulaire :

- l'introduction d'une humidité relative d'équilibre à la surface de l'échantillon produit un arrêt des transferts à l'intérieur de celui-ci,
- le gradient de teneurs en eau au sein d'un milieu n'est pas en mesure de provoquer un transfert en phase liquide lorsque l'atmosphère est stable et est maintenue dans un état saturé pendant 41 heures (Fig. 1.11),
- le changement de condition à la limite sur l'humidité relative est rapidement répercuté dans tout l'échantillon.

Dans la seconde expérience, les échantillons constitués de trois lamelles (A, B et C) de sol à teneur en eau initiale de 10 % (domaine pendulaire) séparées par des lames d'air de 1 mm d'épaisseur (Fig. 1.12), sont placés dans une atmosphère séchante ( $T = 30^{\circ}C$  et  $HR = 19,5 \%$ ).

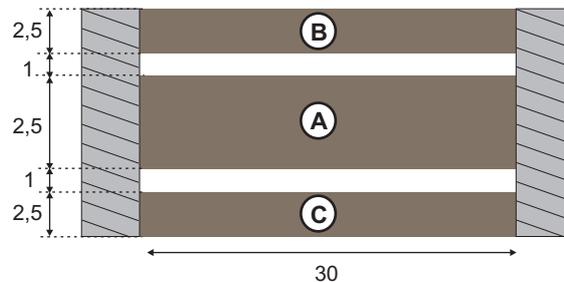


FIG. 1.12 – Schéma du dispositif expérimental de la seconde expérience de Fras [1989] (côtes en mm).

Le principe de l'étude consiste à suivre l'évolution de la teneur en eau dans les trois parties des échantillons au cours du temps. Il s'agit d'un process destructif puisque les trois lamelles doivent être désolidarisées avant d'être pesées. Les résultats obtenus par Fras [1989] sont présentés figure 1.13.

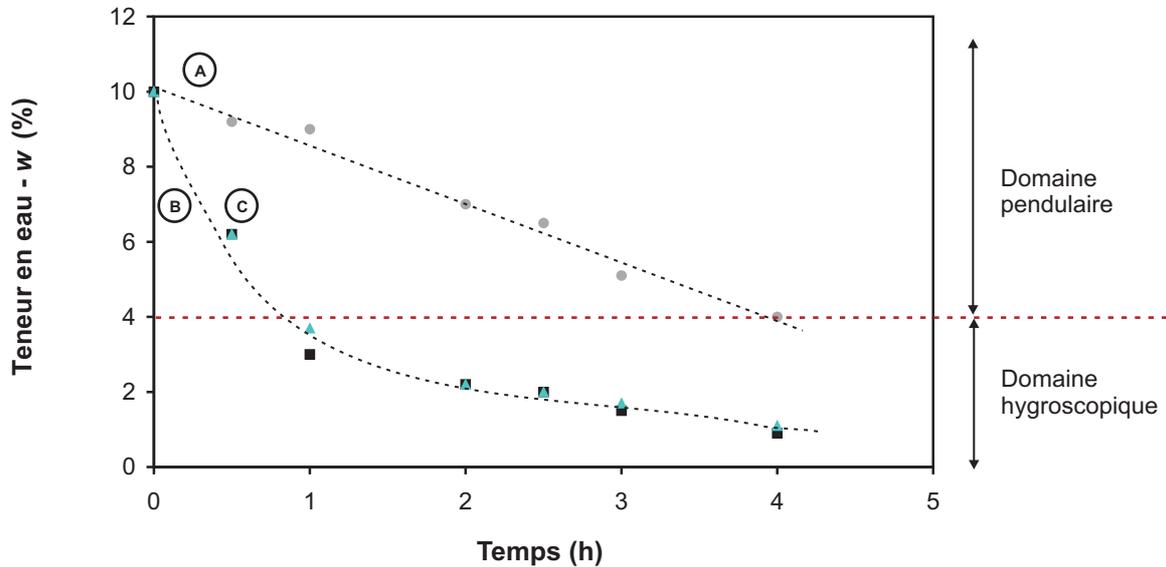


FIG. 1.13 – Cinétiques de séchage des lamelles A, B et C.

Cette expérience met en évidence deux points fondamentaux :

- Le transfert en phase liquide ne peut pas être la seule raison du mouvement de l'eau. En effet, si cela était le cas, la partie A ne pourrait pas sécher à cause des lames d'air de  $1\text{ mm}$  qui représentent une discontinuité de la phase liquide et donc interdisent tout transfert en phase liquide.
- Il n'y a pas d'équilibre liquide-vapeur dans les parties B et C. En effet, on constate sur la figure 1.13 que le séchage de la partie centrale A est amorcé dès le début de l'expérience alors que le sol dans les parties B et C n'est pas rentré dans le domaine hygroscopique. Or, d'après la première expérience, le séchage de la partie B ne peut se produire que si la vapeur contenue dans les lames d'air est en déséquilibre avec l'eau liquide à la surface de la partie centrale A.

Une troisième expérience donne des informations sur l'équilibre fluide/vapeur. Deux fluides ont été utilisés : l'eau et l'heptane. Des colonnes de sol compacté de  $30\text{ cm}$  de hauteur réalisées à une teneur en liquide initiale fixée de  $9\%$  sont placées dans une atmosphère séchante. Les évolutions de teneur en liquide sont déterminées par pesée différentielle à des intervalles de temps réguliers. Pour les deux liquides utilisés, eau et heptane, les conditions expérimentales sont identiques. La partie supérieure des tubes est ouverte à l'atmosphère. Les cinétiques de séchage obtenues sont tracées sur la figure 1.14.

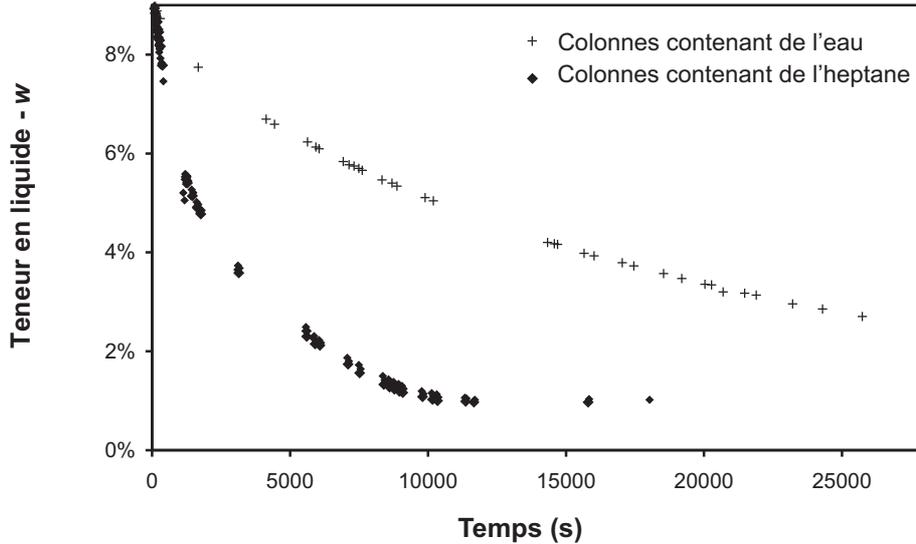


FIG. 1.14 – Cinétiques de séchage des colonnes de sol.

On constate que le temps de séchage des colonnes contenant de l’heptane est plus court, ce qui implique des transferts de fluide, vers la surface de la colonne, plus rapides. Dans la gamme de teneurs en liquide étudiée ( $w < 9\%$ ), le sol est principalement dans le domaine hygroscopique et les transferts en phase liquide sont difficiles. En conséquence, les phénomènes de transfert mis en jeu sont le changement de phase liquide/gaz et la diffusion en phase gazeuse. Concernant le transfert par diffusion, le coefficient de diffusion de la vapeur d’eau est environ 2 fois plus grand que celui de la vapeur d’heptane ( $D_{eau} = 2,57 \cdot 10^{-5} m.s^{-2}$  et  $D_{heptane} = 1,5 \cdot 10^{-5} m.s^{-2}$ ). Les coefficients phénoménologiques de changement de phase de l’eau et de l’heptane ont été déterminés à  $30^{\circ}C$  par Ruiz et Bénét [2001] et Chammari [2002] (paragraphe 2.2.2). Ils ont mis en évidence le caractère plus volatil de l’heptane, avec des coefficients de changement de phase globalement 30 fois plus élevés que ceux de l’eau.

La comparaison qualitative des deux phénomènes de transfert énoncés permet de discuter l’importance relative de chaque mécanisme. Si le changement de phase était immédiat, les transferts seraient gouvernés par la diffusion et le séchage des colonnes contenant de l’eau devrait être plus rapide, car la diffusivité de l’eau est plus élevée que celle de l’heptane. Or, la tendance inverse est observée expérimentalement. Ceci semble indiquer que le phénomène limitant est le changement de phase, même dans la situation présente où il est comparé à un phénomène « lent » tel que la diffusion.

Ces trois expériences préliminaires mettent en défaut l’hypothèse d’un équilibre thermodynamique local entre l’eau liquide et sa vapeur dans un sol hygroscopique sous certaines conditions. On se propose dans la suite du document d’abandonner cette hypothèse en introduisant une loi de changement de phase de non-équilibre macroscopique de l’eau dans un sol afin de pouvoir décrire les cinétiques de séchage d’un sol.

L'origine de ce déséquilibre thermodynamique macroscopique n'est pas encore bien établi. L'explication doit cependant être recherchée à l'échelle des pores. A cette échelle, le sol est un milieu extrêmement hétérogène, aussi bien dans la composition de la phase solide que dans la répartition de l'eau. Les sols utilisés sont composés de quartz, de calcite, d'argile et de quelques pour cent de matières organiques. A l'équilibre, l'eau est fixée dans ce système complexe par des mécanismes qui dépendent de la nature des matériaux et de leur état de surface ; le second principe thermodynamique impose toutefois l'uniformité du potentiel chimique de l'eau sous toutes ses formes. Toute rupture de cet équilibre par des échanges avec l'extérieur sous forme gazeuse va altérer l'uniformité du potentiel chimique de l'eau et va également s'accompagner de refroidissements qui vont se traduire par la non-uniformité de la température. Les déséquilibres vont être localisés dans les zones les plus sollicitées par le changement de phase. A l'échelle des pores, le rétablissement de l'équilibre va consister en la migration de l'eau sous toutes ses formes des sites de potentiel chimique fort vers les sites de potentiel chimique faible et la chaleur va migrer vers les points froids. Tous ces mécanismes ne sont pas instantanés et leur combinaison pourrait expliquer la persistance d'un déséquilibre macroscopique.

## 1.2 Transferts hydriques et changement de phase dans les milieux poreux à l'échelle des pores

Le changement de phase étant un phénomène exo ou endothermique, il ne peut pas être entièrement découplé des transferts thermiques microscopiques (à l'échelle des ménisques) et des phénomènes thermiques macroscopiques (transfert de matière pour des distances peu supérieures à l'échelle des pores). En plus, le phénomène de changement de phase affecte différents sites de l'espace poral, ce qui se traduit inévitablement par des mouvements de matière. Le terme de changement de phase sera réservé au phénomène décrivant le transfert de matière entre phases à travers l'interface. Nous conviendrons de dénommer rééquilibrage thermodynamique par changement de phase l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors d'une perturbation de l'équilibre eau/vapeur d'eau. On se propose, dans un premier temps, d'analyser les phénomènes qui peuvent intervenir lors du rééquilibrage thermodynamique à l'échelle microscopique.

### 1.2.1 Mécanismes de transfert à l'échelle microscopique

Les transferts hydriques ont lieu lorsque le milieu poreux est soumis à des conditions aux limites qui produisent un déséquilibre thermodynamique à l'intérieur du milieu. Ces transferts résultent de mécanismes fondamentaux : écoulement visqueux de la phase liquide selon la loi de Darcy, diffusion en phase gazeuse décrite par la loi de Fick et/ou de Knudsen, selon les diamètres des pores dans le réseau de la matrice poreuse. Baroghel-Bouny [1994] a mis en place un modèle représentatif des transferts hydriques dus à la désaturation et à la resaturation. Il se divise en quatre états principaux (Fig. 1.15) :

(1) Au début de la désaturation, la phase capillaire est encore continue. La perméabilité de l'eau est forte, le transfert hydrique se fait par écoulement en phase liquide, provoqué par les gradients de pression.

(2) Quand la teneur en eau diminue, les pores se vident, les ménisques eau/gaz apparaissent, la phase liquide capillaire devient discontinue. Les phases gazeuse et liquide coexistent dans les pores et leurs mouvements dans ces pores sont gouvernés par le phénomène d'évaporation-condensation. L'eau liquide est concentrée dans les pores les plus fins et forme ainsi des ponts liquides (îlots capillaires). Le transfert hydrique dans ce domaine est en partie effectué par diffusion gazeuse à travers les îlots capillaires [Philip et de Vries, 1957]. Il existe une interaction entre phase vapeur et phase liquide qui, pour l'instant, n'est pas modélisée. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.4, il peut exister un changement de phase de non-équilibre.

(3) Si la teneur en eau baisse, l'adsorption plurimoléculaire produit des films liquides par empilement de plusieurs couches d'eau. La migration des molécules d'eau du film adsorbé peut produire un mouvement de l'eau liquide mais comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.4, elle est insuffisante pour décrire tout le mouvement de l'eau dans le sol utilisé.

(4) Pour les très basses humidités, l'adsorption est monomoléculaire. Elle correspond à la fixation d'une première couche d'eau. Dans ce cas, la phase liquide est liée à la phase solide et le transfert d'humidité s'effectue en phase gazeuse.

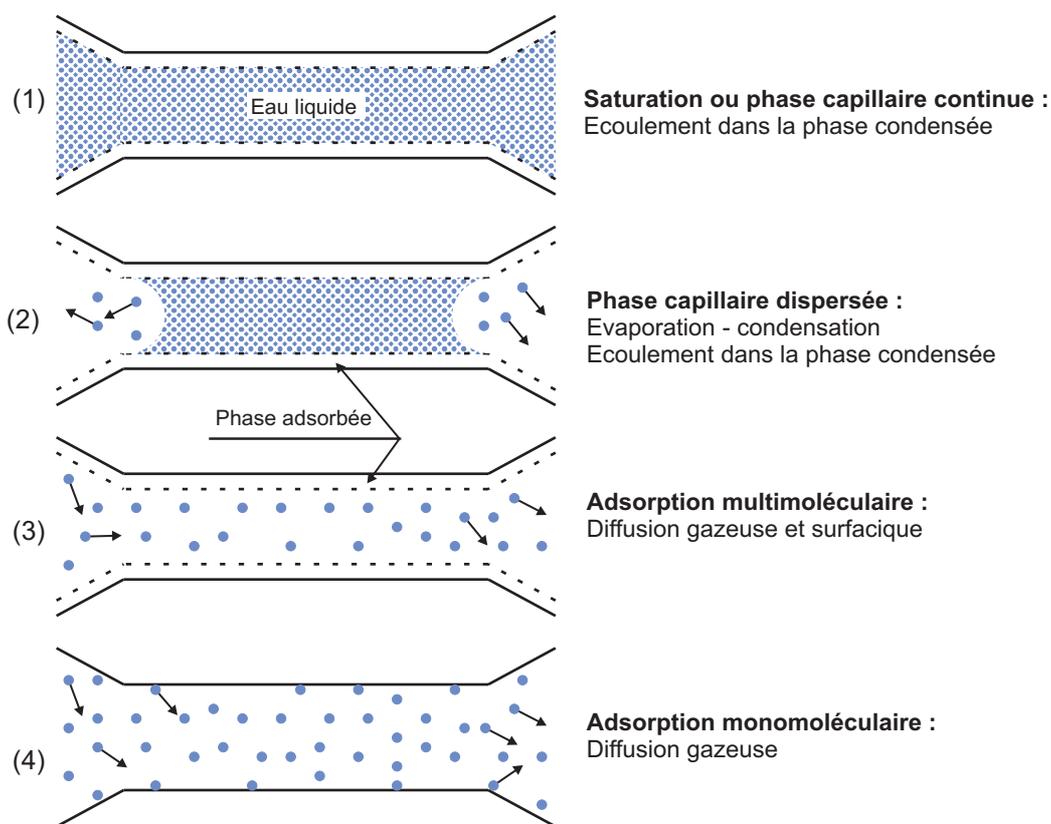


FIG. 1.15 – Illustration des 4 types de transferts hydriques possibles d’après Baroghel-Bouny [1994].

Ces différents états de l’eau à l’échelle d’un pore peuvent être reliés aux différents domaines de répartition de l’eau dans le sol (Fig. 1.4).

### Diffusion en phase vapeur

La diffusion désigne le processus de transport d’un constituant dans un milieu donné sous l’effet de son agitation moléculaire. S’il existe une différence de concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant considéré de la zone la plus concentrée vers la moins concentrée. Il se produit un déplacement des molécules de la région à potentiel chimique élevé vers celle à potentiel chimique plus faible jusqu’à atteindre l’uniformité à l’équilibre. Ce mode de transfert de la vapeur d’eau dans un pore de taille caractéristique  $R_p$  est gouverné par différents mécanismes qui dépendent de la pression totale et du rayon  $R_p$ . A l’échelle microscopique, la longueur caractéristique est le libre parcours moyen des molécules  $\lambda$ , qui est la distance moyenne que peut parcourir une molécule avant d’en rencontrer une autre. Il est fonction du nombre de molécules par unité de volume, c’est à dire fonction de la pression et de la température :

$$\lambda = \frac{2\pi k T}{d^2 P} \quad (1.10)$$

avec  $k$  la constante de Boltzmann,  $P$  la pression du gaz,  $T$  la température du gaz,  $d$  le diamètre des particules de gaz. Dans les conditions normales de température et de pres-

sion, le libre parcours moyen d'une molécule d'air est d'environ  $70 \text{ nm}$  [Atkins et Jones, 1998].

Le nombre de Knudsen  $N_k$  est défini par :

$$N_k = \frac{\lambda}{2R_p} \quad (1.11)$$

Il permet de caractériser le régime de diffusion, i.e. le régime des interactions entre le gaz et les particules. En effet, lorsque l'espacement entre les parois diminue, c'est à dire quand le nombre de Knudsen augmente, les interactions des molécules de gaz avec les parois solides deviennent prépondérantes vis-à-vis des collisions entre molécules.

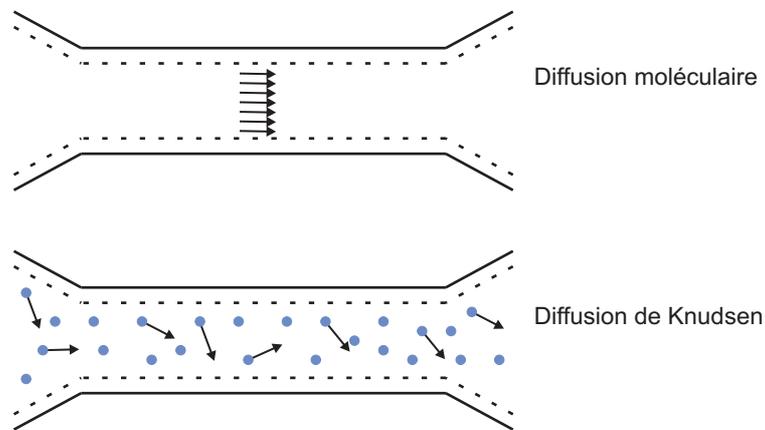


FIG. 1.16 – Illustration des 2 types de diffusion d'après Quenard [1989].

### *La diffusion moléculaire*

Quand les pores sont grands et/ou que le fluide ou gaz est sous pression élevée, le libre parcours moyen des molécules est plus petit que le diamètre des pores, le nombre de Knudsen est relativement faible. On observe alors une diffusion moléculaire et le flux de vapeur d'eau  $q_v$  peut être décrit par la loi de Fick [Quenard, 1989] :

$$q_v = -D_{va} \left( \frac{\partial \rho_v^*}{\partial x} \right) \quad (1.12)$$

avec  $D_{va}$  le coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air et  $\rho_v^*$  la masse volumique réelle de la vapeur dans les pores.

### *La diffusion de Knudsen*

Quand les pores sont petits et/ou que la pression est faible, le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre des pores, le nombre de Knudsen est donc supérieur à 1. Les interactions entre molécules sont réduites et le phénomène de viscosité disparaît. La vapeur d'eau peut alors être considérée comme composée de molécules libres, dont le mouvement est gouverné par des collisions avec la paroi des pores. On observe

alors un régime de diffusion dit régime de Knudsen. Le flux de vapeur d'eau  $q_v$  est donné par Knudsen [1950] :

$$q_v = -D_{ko} \left( \frac{M_v}{RT} \right) \left( \frac{\partial P_v}{\partial x} \right) \quad (1.13)$$

avec  $D_{ko}$  la diffusivité de Knudsen,  $P_v$  la pression partielle de la vapeur,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

### *Diffusion globale*

La diffusion dans les matériaux poreux met en jeu des phénomènes variés et complexes, en particulier la diffusion moléculaire, qui prend place dans les pores les plus larges du matériau, la diffusion de Knudsen, dans les pores les plus petits, et le phénomène de sorption à l'interface air/solide [Axley, 1991; Ruthven, 1984; Treybal, 1981]. Wolseher et Gertis [1973] proposent d'utiliser une loi généralisée qui permet de prendre en compte à la fois la diffusion moléculaire et celle de Knudsen. A cet effet, il réécrit le coefficient de diffusion  $D_r$  sous la forme :

$$D_r = \frac{D_{va}}{1 + \frac{\lambda R_p}{2}} \quad (1.14)$$

## **Transfert en phase liquide**

### *Transfert dans la phase adsorbée*

Lorsque l'eau est sous forme adsorbée, plusieurs interprétations ont été proposées pour décrire le transport mais aucune explication satisfaisante n'a pour l'instant été fournie. L'une d'elles consiste à supposer que le gradient de pression partielle en phase gazeuse s'accompagne d'un mouvement des molécules d'eau adsorbées pour satisfaire l'équilibre thermodynamique. En plus du processus diffusionnel (moléculaire ou de Knudsen) en phase gazeuse s'ajoute celui de la phase adsorbée. Le flux en phase adsorbée pourra prendre une certaine importance dans le cas où le flux en phase gazeuse est particulièrement lent (cas des micropores). Ce phénomène de diffusion superficielle est très souvent négligé.

Pour décrire le mouvement en phase adsorbée, deux approches sont habituellement utilisées : le modèle « site hopping » [Hill, 1959; Higashi et al., 1964] et le modèle hydrodynamique [Gilliland et al., 1958]. Le modèle « site hopping » est gouverné par les sauts des molécules d'eau entre les sites d'adsorption. Il est basé sur l'hypothèse que les molécules adsorbées migrent aléatoirement d'un site à un autre à la surface des pores. Le modèle hydrodynamique considère les molécules de gaz adsorbées à la surface des pores comme un film laminaire visqueux. Ces deux modèles sont sûrement complémentaires car le modèle « site hopping » ne peut être appliqué que pour de très faibles quantités d'eau adsorbée et le modèle hydrodynamique n'est applicable que lorsque nous sommes en présence d'un film visqueux, c'est à dire des teneurs en eau plus élevées.

Quand le film est très fin, il existe une force, caractérisée par la pression de disjonction, qui amène le liquide sous forme de film lorsque cette pression est négative. La pression de disjonction, et donc la force de liaison, augmente quand l'épaisseur de la couche d'eau

diminue. Cette force est prise en compte lorsqu'on travaille avec le potentiel chimique [Cazabat, 2007].

### *Transfert dans la phase condensée*

S'il est effectivement difficile de transporter de l'eau par les films adsorbés, il n'en est pas de même par des effets microcapillaires. Eijkel et al. [2005] étudient expérimentalement la contribution de l'écoulement de films dans des micro-canaux et mettent en évidence que le taux de séchage de micro-canaux n'est pas simplement dû à la diffusion de vapeur pure. Ils montrent que la rapidité du processus de séchage est due à des écoulements de films liquides d'eau adsorbée sur les surfaces et dans les coins.

En supposant un écoulement de Poiseuille sans glissement à la surface, le déplacement de l'eau en phase liquide dans les pores obéit à la loi de Hagen-Poiseuille [Quenard, 1989] :

$$q_l = - \left( \frac{\pi R_p^4}{8\mu} \right) \left( \frac{\partial P_l}{\partial x} \right) \quad (1.15)$$

avec  $R_p$  le rayon du pore,  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide et  $P_l$  la pression du liquide. On notera que cette relation adopte le gradient de pression à l'échelle des pores comme le moteur du transfert au même titre que la loi de Darcy, qui décrit le transfert à l'échelle macroscopique.

### **Changement de phase liquide/vapeur**

L'étude du changement de phase liquide/vapeur dans les sols passe par l'étude des échanges de matière à l'interface liquide/gaz. La connaissance des processus dynamiques de changement de phase reste cependant très limitée. Actuellement, on rencontre une approche théorique basée sur la théorie cinétique des gaz, une approche à la fois expérimentale et théorique : la statistical rate theory (SRT), une approche basée sur la thermodynamique des processus irréversibles (TPI) et une approche numérique issue de la dynamique moléculaire (DM).

#### *Théorie cinétique des gaz*

A partir de l'analyse théorique des résultats obtenus sur l'expérience de changement de phase du mercure, Knudsen [1950] arrive à la conclusion qu'il existe un flux maximum d'évaporation qui dépend de la température, de la surface et des propriétés du liquide. A partir de la théorie cinétique des gaz, il détermine la relation donnant le flux par unité de surface  $J_{inter}$  de liquide qui s'évapore au travers d'une surface plane en contact avec le vide :

$$J_{inter} = \left( \frac{M}{2\pi RT_{vs}} \right)^{1/2} P_{vs} \quad (1.16)$$

avec  $T_{vs}$  la température à l'interface,  $P_{vs}$  la pression de vapeur saturante,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $M$  la masse molaire du liquide s'évaporant.

Les hypothèses qui ont été faites pour établir cette équation sont :

- le gaz est pur et parfait, il se compose de particules séparées et semblables,
- la vitesse des molécules est aléatoire,
- la pression provoquée par le mouvement des molécules est la seule existante dans le gaz,
- les molécules présentent une dimension non nulle et se heurtent entre-elles,
- l'interface est plane et se trouve dans un milieu semi-infini.

L'applicabilité de cette équation dépend de la validité de ces hypothèses. Le taux d'évaporation obtenu avec cette loi est évidemment théorique. Il faut en plus souligner que la théorie cinétique des gaz traite des molécules heurtant une surface idéalisée et non pas une interface physique telle que l'interface eau/air. En essayant d'appliquer le résultat de la théorie cinétique au cas de l'évaporation de l'eau, on doit passer d'un système théorique idéalisé à un système physique non-idéal. On se doute alors que le résultat de la théorie cinétique ne pourra pas être applicable sans ajustement. La mise en place d'un coefficient de correction est d'autant plus justifiée si on considère des gaz réels. Knudsen [1950] suppose alors que seulement une fraction de molécules incidentes sur l'interface eau/air s'évapore. L'équation (1.16) devient :

$$J_{inter}^+ = \eta_e \left( \frac{M}{2\pi RT_{vs}} \right)^{1/2} P_{vs} \quad (1.17)$$

avec  $J_{inter}^+$  le flux de molécules quittant la surface, i.e. s'évaporant,  $\eta_e$  le coefficient d'évaporation,  $T_{vs}$  la température de vapeur saturante à l'interface et  $P_{vs}$  la pression de vapeur saturante.

Si la pression partielle de vapeur dans l'espace adjacent à l'interface est  $P_v$ , alors le flux de molécules entrant en collision avec la surface, i.e. se condensant est :

$$J_{inter}^- = \eta_c \left( \frac{M}{2\pi RT_v} \right)^{1/2} P_v \quad (1.18)$$

avec  $\eta_c$  le coefficient de condensation et  $T_v$  la température de la phase vapeur.

On voit ainsi apparaître les deux coefficients de correction : celui d'évaporation  $\eta_e$  et celui de condensation  $\eta_c$ , définis comme le rapport du nombre de molécules évaporées ou condensées au nombre de molécules incidentes [Knudsen, 1950].

Par la suite, Hertz [1882] définit le flux net évaporé comme la différence entre le flux de molécules qui passe de l'état liquide à l'état vapeur et le flux de molécules qui passe de l'état vapeur à l'état liquide  $J_{net}$ .

$$J_{net} = J_{inter}^+ - J_{inter}^- = \left( \frac{M}{2\pi R} \right)^{1/2} \left( \eta_e \frac{P_{vs}}{T_{vs}} - \eta_c \frac{P_v}{T_v} \right) \quad (1.19)$$

Lorsqu'on suppose que le nombre de molécules évaporées est égal à celui des molécules condensées en provenance de la phase vapeur, soit  $\eta_e = \eta_c$  et que les températures  $T_v$  et  $T_{vs}$  sont identiques, le flux net d'évaporation est donc donné par :

$$J_{net} = J_{inter}^+ - J_{inter}^- = \eta_e \left( \frac{M}{2\pi RT_{vs}} \right)^{1/2} (P_{vs} - P_v) \quad (1.20)$$

Dans les conditions de non-équilibre, l'hypothèse  $\eta_e = \eta_c$  ne peut pas être faite [Plesset, 1956]. Barrett et Clement [1992] ont constaté qu'il n'y avait pas une équivalence complète entre les coefficients d'évaporation et ceux de condensation. Ils posent que le coefficient d'évaporation dépend seulement des propriétés de la surface liquide, alors que le coefficient de condensation est une fonction des propriétés du liquide et de la vapeur. Young [1991] adopte ce point de vue. Cependant, dans la majorité des études, ils sont pris égaux.

Alty [1931] a d'abord tenté de déterminer le pourcentage de molécules de vapeur d'eau réfléchies sur la surface du liquide. Il met en évidence que seulement 1 % des molécules de vapeur d'eau incidentes sur la surface peuvent « entrer » dans le liquide, i.e. se condenser. Il en déduit qu'il doit exister des réflexions de molécules de vapeur d'eau importantes sur la surface liquide.

Schrage [1953] apporte une correction supplémentaire. Il suppose que  $\eta_e = \eta_c$  et il écrit le flux d'évaporation sous la forme :

$$J_{net} = \frac{2\eta_e}{2 - \eta_e} \left( \frac{M}{2\pi R} \right)^{1/2} \left( \frac{P_{vs}}{T_{vs}} - \Gamma \frac{P_v}{T_v} \right) \quad (1.21)$$

Le coefficient d'évaporation de Knudsen  $\eta_e$  est remplacé par le coefficient « vrai » d'évaporation  $2\eta_e/(2 - \eta_e)$ . Le coefficient  $\Gamma$  tient compte de la correction due à la vitesse des molécules de vapeur. En outre, Ytrehus [1997] et Rose [1998] établissent une équation d'évaporation plus complexe que celle de Schrage, en prenant en compte la distribution de vitesse des molécules réfléchies.

Dans les développements précédents de l'équation de Hertz-Knudsen, le coefficient d'évaporation  $\eta_e$  a été pris comme un coefficient correcteur sans tentative d'interprétation physique. La surface de l'eau (ou interface eau/gaz) a été traitée comme surface idéalisée à une température  $T$ , sans autre limitation sur le transport de la vapeur d'eau que celle imposée par la différence de pression de vapeur d'eau à travers la surface. En outre, la chaleur latente d'évaporation n'a pas été prise en considération. On s'attendrait à ce que les valeurs expérimentales du coefficient d'évaporation reflètent la dérive du modèle réel expérimental par rapport aux hypothèses qui fondent le modèle théorique.

De nombreux travaux expérimentaux portent sur la détermination des coefficients d'évaporation et de condensation  $\eta_e$  et  $\eta_c$ . Des discordances existent entre les coefficients mesurés suivant les expériences [Alty, 1933; Hickman, 1954; Cammenga, 1980; Eames, 1997; Bedeaux et Kjelstrup, 1999; Marek et Straub, 2001]. Alty [1933] trouve des coefficients d'évaporation  $\eta_e$  de l'eau inférieur à 0,004. Hickman [1954] montre qu'il existe des conditions pour lesquelles le coefficient d'évaporation pourrait être égal à 1. Les coefficients d'évaporation de l'eau obtenus à la même température, peuvent varier sur trois ordres de grandeur [Eames, 1997; Bedeaux et Kjelstrup, 1999; Marek et Straub, 2001]. L'évaluation de ces coefficients est toujours d'actualité.

De nombreuses études complémentaires ont été réalisées pour corriger l'équation de Hertz-Knudsen-Schrage (Eq. 1.21) et pour prendre en compte différents paramètres, tels que l'influence de la concavité de l'interface sur le processus d'évaporation. Zhang et al. [Zhang et al., 2002; Zhang et Wang, 2002] étudient les effets de la capillarité sur le changement de phase et donnent une expression du taux de changement de phase. La nouvelle

expression montre que la tension superficielle d'une surface liquide concave va améliorer la vaporisation à l'interface et la capillarité d'une surface convexe sera utilisée pour augmenter le taux de condensation. Une augmentation de la tension de surface ou une diminution du rayon de courbure augmentent la différence de pression, ce qui favorise le processus d'évaporation.

Les différences observées entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées peuvent être attribuées :

- aux mesures de température et de pression inexactes [Eames, 1997; Marek et Straub, 2001],
- à l'existence d'une résistance de transfert à l'interface [Lewis et Withman, 1924; Langmuir et Langmuir, 1927; Davies et Rideal, 1963; Eames, 1997],
- aux collisions moléculaires et impuretés chimiques ignorées [Eames, 1997; Marek et Straub, 2001],
- aux effets de la polarité et des orientations moléculaires [Alty et McKay, 1935; Prüger, 1949; Mortensen et Eyring, 1960; Eames, 1997],
- à la non-planéité de l'interface (influence de la courbure),
- à la non prise en compte de la chaleur latente de vaporisation.

### *Statistical Rate Theory*

L'étude du changement de phase par Fang et Ward [Fang, 1999a,b; Ward et Fang, 1999] est basée sur des mesures expérimentales. De l'eau distillée, désionisée et filtrée sous forme de goutte est introduite dans une chambre, dont la pression est contrôlée par une pompe à vide (Fig. 1.17 (a)). L'interface est observée au cathétomètre. Des thermocouples permettent de mesurer les températures de part et d'autre de l'interface. Ils en déterminent l'expression du profil de température dans la phase vapeur et dans la phase liquide (Fig. 1.17 (b)). La figure 1.17 (c) présente un zoom des profils à l'interface. Les résultats montrent que la température à l'interface côté vapeur est plus grande que la température à l'interface côté liquide et cette différence augmente avec le taux d'évaporation (jusqu'à 8°C) [Fang, 1999b].

Les résultats de Fang et Ward [Fang, 1999a,b; Ward et Fang, 1999] semblent en désaccord avec la théorie cinétique qui prédit une discontinuité de la température de 0,027°C. Ils en concluent que la relation de Hertz-Knudsen pour prédire le taux d'évaporation pourrait être fautive à 70 %. En raison du désaccord entre la température mesurée du liquide et de la vapeur à l'interface d'une goutte d'eau s'évaporant avec celle prévue par la théorie cinétique classique et des difficultés de déterminer les coefficients d'évaporation et de condensation, Fang et Ward [Fang, 1999a] ont envisagé une nouvelle approche théorique : statistical rate theory (SRT).

Celle-ci fait intervenir une relation non-linéaire entre le flux massique et la force de transport [Rahimi, 2005]. Cette méthode permet de déterminer une expression pour le flux net évaporé et la production d'entropie. Le flux net d'évaporation s'écrit :

$$J_{net}^{SRT} = 2K_e \sinh\left(\frac{\Delta S_{LV}}{k}\right) \quad (1.22)$$

avec

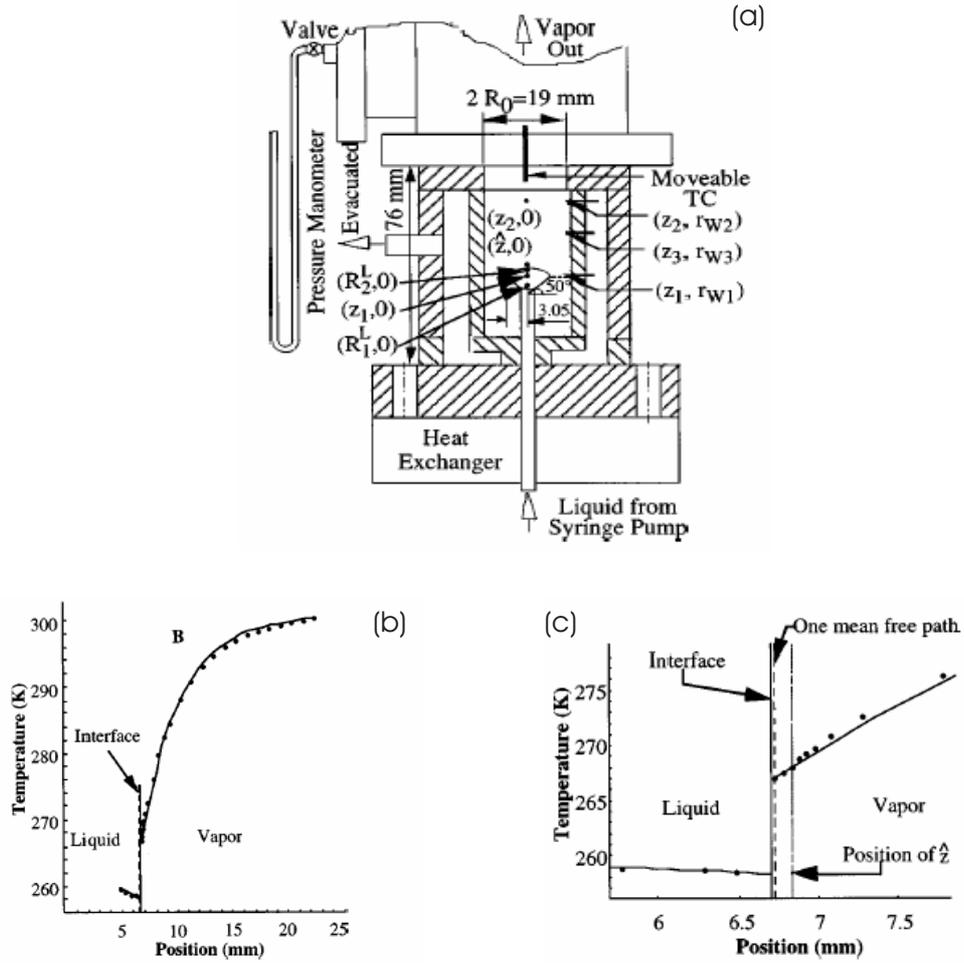


FIG. 1.17 – Expérience de Fang [1999b].

- $k$  la constante de Boltzmann
- la production d'entropie  $\Delta S_{LV}$  peut être écrite sous la forme :

$$\Delta S_{LV} = \left( \frac{\mu_l}{T_l} - \frac{\mu_v}{T_v} \right) + h^v \left( \frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_v} \right) \quad (1.23)$$

avec  $h^v$  l'enthalpie de la vapeur à l'interface,  $\mu_l$  et  $\mu_v$  les potentiels chimiques à l'interface dans la phase liquide et dans la phase vapeur, et  $T_l$  et  $T_v$  les températures de la phase liquide et de la phase vapeur.

- la fonction thermodynamique  $K_e$  s'écrit :

$$K_e = \frac{P_{vs}(T_l) \exp \left[ \frac{v_l}{kT_l} (P_e - P_{vs}(T_l)) \right]}{\sqrt{2\pi M k T_l}} \quad (1.24)$$

avec  $P_{vs}$  la pression de vapeur saturante à l'interface,  $v_l$  le volume spécifique,  $M$  la masse molaire.

$P_e$  est la solution de l'équation implicite :

$$P_e = P_{vs}(T_l) \exp \left[ \frac{v_l}{kT_l} (P_e - P_{vs}(T_l)) \right] + \frac{2\sigma(T_l)}{r} \quad (1.25)$$

avec  $\sigma$  la tension de surface et  $r$  le rayon de courbure de l'interface.

L'expression du flux d'évaporation peut être vu comme une fonction de trois différents types de variables, à savoir :

- les valeurs instantanées des propriétés locales d'équilibre dans chaque phase ( $T_l$ ,  $T_v$ ,  $P_v$  et  $r$ ),
- les propriétés de la substance s'évaporant ( $P_{vs}$ ,  $v_l$  et  $\sigma$ ),
- les propriétés moléculaires de la substance s'évaporant ( $M$ ).

Ward et Fang [1999] appliquent cette méthode pour deux hydrocarbures (octane et methylcyclohexane), afin de vérifier la SRT. Cette nouvelle approche, basée à la fois sur la thermodynamique et la mécanique quantique, concorde bien avec les expériences [Ward, 1977, 1983, 2002; Ward et al., 1982a]. Elle a été appliquée avec succès à un certain nombre d'autres procédés moléculaires : la condensation [Ward et Fang, 1999], l'évaporation d'une goutte [McGaughey et Ward, 2002], l'adsorption de gaz sur des milieux hétérogènes [Elliott et Ward, 1997; Panczyk et al., 2002; Panczyk et Rudzinski, 2003; Rudzinski et Panczyk, 2000; Rudzinski et al., 1999, 2000b,a], le transport de molécules de gaz à travers l'interface liquide/gaz [Torri et Elliot, 1999; Ward et al., 1982b, 1986], la perméation d'ions à travers des membranes biologiques [Tikuisis et Ward, 1992; Skinner et al., 1993; Bordi et al., 2000], la dissolution de cristaux [Bordi et al., 1998] et le transport osmotique [Dejmek et Ward, 1998]...

#### *Thermodynamique du non-équilibre*

Bedeaux et Kjelstrup [1999] analysent à l'échelle de l'interface la production d'entropie due à l'évaporation d'un liquide et à partir de la TPI linéaire et l'hypothèse des gaz parfaits. Le flux de chaleur sortant de la surface vers la phase gazeuse  $J_q^g$  et le flux molaire  $J_w$  s'écrivent :

$$J_q^g = -l_{qq}^s \frac{1}{T_g} \Delta_s T - l_{qw}^s R T_l \ln \frac{P_w^g}{P_w^*} \quad (1.26)$$

$$J_w = -l_{wq}^s \frac{1}{T_g} \Delta_s T - l_{ww}^s R T_l \ln \frac{P_w^g}{P_w^*} \quad (1.27)$$

avec  $l_{qq}^s$ ,  $l_{qw}^s$ ,  $l_{ww}^s$  les coefficients de transfert,  $\Delta_s T$  la différence de température de part et d'autre de l'interface,  $T_g$  et  $T_l$  les températures de l'interface côté phase gazeuse et côté phase liquide,  $P_w^g$  la pression partielle du constituant gazeux qui change de phase,  $P_w^*$  la pression de vapeur d'équilibre,  $R$  la constante des gaz parfaits.

Ils utilisent les résultats expérimentaux de Fang [1999b] pour déterminer les coefficients de transfert à l'interface. Un des résultats remarquables est que la température du liquide près la surface est, d'un à dix degrés, plus froide que la température de la vapeur près de la surface. Pour trois cas étudiés, les valeurs des coefficients de transfert données par la théorie cinétique sont 30 à 100 fois plus grandes que celles de l'expérience. Ces auteurs expliquent la non-validité de la théorie cinétique dans le cas de l'évaporation-condensation par le fait que celle-ci ne prend pas en compte tous les phénomènes mis en jeu. En considérant l'échange de particules entre un liquide et une vapeur dans les

simulations de dynamique moléculaire, ils remarquent la présence de petits groupes de particules dans la vapeur près de la surface et de petites régions avec une densité faible dans le liquide près de la surface. D'après les résultats expérimentaux de Fang [1999b], ils supposent que ces régions de regroupements et de faibles densités jouent un rôle important dans le processus d'évaporation.

Plus récemment, Bedeaux et Kjelstrup [2004] utilisent une approche thermodynamique, qui peut être vue comme un modèle de films généralisé. Ils introduisent deux films de part et d'autre de l'interface dans lesquels il y a une variation de la température et du potentiel chimique avec une discontinuité de ces grandeurs à l'interface (Fig. 1.18). Ils montrent que l'hypothèse de températures et potentiels chimiques continus à l'interface est équivalente à une production d'entropie nulle, ce qui est incorrect puisque les mécanismes mis en jeu sont irréversibles. Ils développent ensuite un modèle de films généralisé. Les équations de transport sont écrites pour les régions interfaciales, qui consistent en deux films homogènes et un film pour l'interface située entre les deux autres.

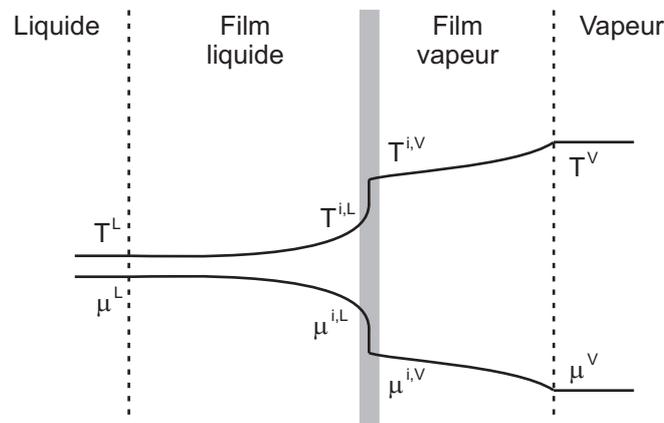


FIG. 1.18 – Variation de la température  $T$  et du potentiel chimique  $\mu$  dans le modèle de films généralisé d'après Bedeaux et Kjelstrup [2004].

### *Simulations de dynamique moléculaire*

Devant l'impossibilité de mesurer expérimentalement les taux d'évaporation et de condensation sous la condition d'équilibre liquide/vapeur, Matsumoto [1998] a développé un programme de simulation de dynamique moléculaire (DM). Ce modèle est applicable non seulement à l'évaporation et la condensation de liquide pur sous des conditions d'équilibre, mais aussi sous des conditions de non-équilibre : évaporation dans le vide et absorption d'un gaz. Pour ces simulations, le flux de molécules de vapeur entrant en collision avec la surface est estimé par l'équation de Herz-Knudsen. En utilisant des essais numériques de DM, ils testent le comportement dynamique des molécules. Par analyse des trajectoires des molécules, ils définissent deux flux d'évaporation (Fig. 1.19) :

- l'évaporation spontanée qui correspond au passage d'une molécule de la phase liquide à la phase gazeuse sans action extérieure,
- l'évaporation stimulée due à l'expulsion d'une molécule liquide suite à une collision

d'une molécule de la phase gazeuse qui peut être de la vapeur ou de l'air.

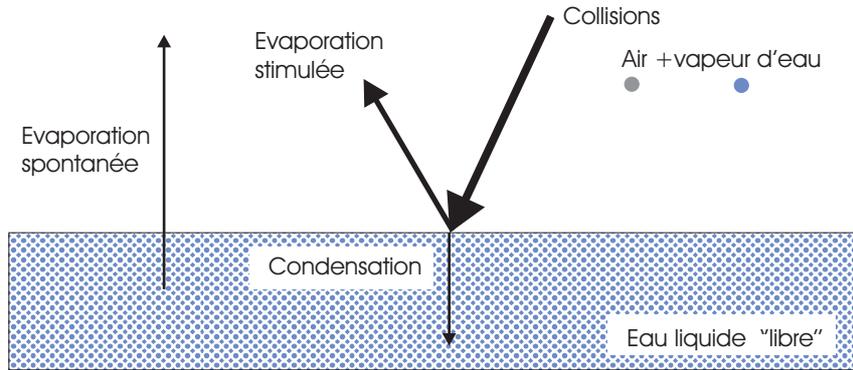


FIG. 1.19 – Comportement des molécules selon Matsumoto [1998].

Ils constatent que le coefficient de condensation observé est beaucoup plus petit que l'unité pour des fluides polyconstituants. De plus, le comportement de condensation/ évaporation est beaucoup plus complexe dans les conditions de non-équilibre. Même avec la température du liquide donnée, deux paramètres de contrôle supplémentaires sont nécessaires : la température et la densité (ou la pression) de la vapeur. A partir de l'augmentation du nombre de molécules de vapeur, ils évaluent le taux d'évaporation dans le vide et sous des conditions d'équilibre liquide/vapeur et constatent que, en général, le taux d'évaporation dans le vide est beaucoup plus grand que sous l'équilibre liquide/vapeur. Ces dernières années, en employant des simulations de dynamique moléculaire, les coefficients d'évaporation et de condensation à l'équilibre ont été calculés avec différentes méthodes statistiques et différents modèles physiques [Matsumoto, 1998; Tsuruta et Nagayama, 2000; Wang et al., 2003].

### 1.2.2 Mécanismes de transfert à l'échelle macroscopique

Un sol naturel est un milieu poreux présentant une grande complexité géométrique, à plusieurs échelles de description : depuis l'espace entre les feuillets d'argile ( $\approx 1 \text{ nm}$ ) jusqu'aux macro-pores entre grains de sable ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ). Cette complexité multi-échelles va permettre l'apparition d'interfaces de grande extension dont la surface spécifique peut atteindre  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les argiles. En particulier, l'interface liquide/gaz, siège du phénomène de changement de phase, présente une architecture complexe directement liée aux forces d'adsorption et aux effets capillaires. La géométrie de l'interface est bien souvent inaccessible à l'observation.

Dans ces conditions, pour des simulations de systèmes de grande taille, l'approche à l'échelle microscopique n'est pas envisageable. De plus, comme on vient de le voir dans la section précédente, la quantification du flux de changement de phase à l'interface n'est pas aboutie. En conséquence, on cherchera plutôt à développer une modélisation macroscopique valable pour un milieu poreux homogénéisé. La modélisation macroscopique passe par la définition d'un V.E.R. (Volume Élémentaire Représentatif), suffisamment grand pour filtrer les hétérogénéités microscopiques, mais assez petit pour être considéré comme local à l'échelle macroscopique. Les différentes approches théoriques permettant

le développement d'une modélisation macroscopique des transferts de matière et plus particulièrement du changement de phase sont présentées dans cette section.

### Approche par macroscopisation

Les approches par macroscopisation nécessitent la définition précise des deux échelles d'observation (micro- et macroscopique) et s'appuient sur l'hypothèse de *séparation des échelles*. D'autre part, une description complète des phénomènes physiques à l'échelle microscopique est nécessaire, tout en présupposant les mécanismes prépondérants. Cette modélisation microscopique demande aussi une connaissance fine de la géométrie des différentes phases à l'intérieur du V.E.R.. On peut distinguer deux techniques mathématiques pour effectuer ce changement d'échelle : la méthode de *prise de moyenne volumique* [Whitaker, 1999] et la méthode d'*homogénéisation* [Sanchez-Palencia, 1980].

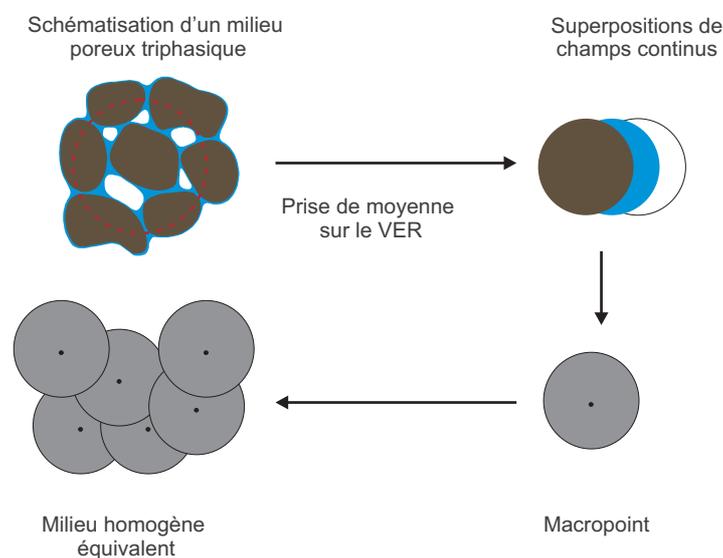


FIG. 1.20 – Principe de la macroscopisation - Passage du milieu poreux au milieu homogène équivalent.

La méthode de prise de moyenne est basée sur la définition d'un opérateur de moyenne volumique appliqué aux grandeurs physiques et aux équations de transfert à l'échelle microscopique. L'objectif est de définir les équations gouvernant le transport à l'échelle macroscopique. Cette méthode permet, en outre, d'établir un lien entre les deux échelles considérées, et d'obtenir des expressions explicites des caractéristiques macroscopiques, telles que les coefficients de transfert. Elle offre un outil mathématique général qui a permis de couvrir un large spectre d'application (écoulement monophasique ou diphasique, transport de matière, transport thermique...) depuis sa première mise en forme [Slattery, 1967; Whitaker, 1967; Marle, 1967].

La mise en œuvre de la technique d'homogénéisation s'appuie sur le paramètre  $\varepsilon$  défini comme le rapport des longueurs caractéristiques des échelles microscopique et macroscopique, la séparation des échelles étant vérifiée si le paramètre  $\varepsilon$  est très inférieur à 1. Toute grandeur macroscopique peut être exprimée sous la forme d'un développement asymptotique dont chaque terme est associé à un ordre du petit paramètre  $\varepsilon$  traduisant les

variations à des échelles de plus en plus fines. Le processus d'homogénéisation conduit à un système d'équations différentielles, dont la résolution donne les propriétés homogénéisées [Arbogast et al., 1990; Saez et al., 1989]. Certaines similitudes peuvent être soulignées entre la méthode d'homogénéisation et la technique de prise de moyenne (séparation des échelles, périodicité du V.E.R., lien entre les échelles, ...) [Bourgeat et al., 1988], cependant les grandeurs macroscopiques n'ont pas la même signification physique.

Ces techniques ont été appliquées pour déterminer des coefficients de transferts liquide/liquide dans le cas de la dissolution d'un NAPL (Non-Aqueous Phase Liquid) dans l'eau de la nappe phréatique [Quintard et Whitaker, 1994; Auriault et Lewandowska, 1997; Ahmadi et al., 2001a,b]. A l'échelle microscopique, l'équilibre au niveau de l'interface est systématiquement admis. Ceci conduit à décrire le flux de changement de phase sous la forme :

$$J = \alpha (C - C^{eq}) \quad (1.28)$$

où  $C$  est la concentration en phase aqueuse,  $C^{eq}$  est une concentration d'équilibre correspondant à la saturation dans la phase aqueuse. Le coefficient de transfert  $\alpha$  établit ainsi une cinétique de changement de phase du premier ordre.

Peu de travaux par changement d'échelle ont cherché à établir une loi similaire dans le cas du changement de phase liquide/gaz, l'évaporation étant souvent considérée instantanée par rapport aux autres phénomènes de transfert. Ces travaux se sont plutôt focalisés sur les transferts d'énergie lors d'un écoulement avec changement de phase [Bouddour et al., 1998; Duval et al., 2004], et supposent l'équilibre thermodynamique au niveau de l'interface liquide/gaz.

### Approche discrète

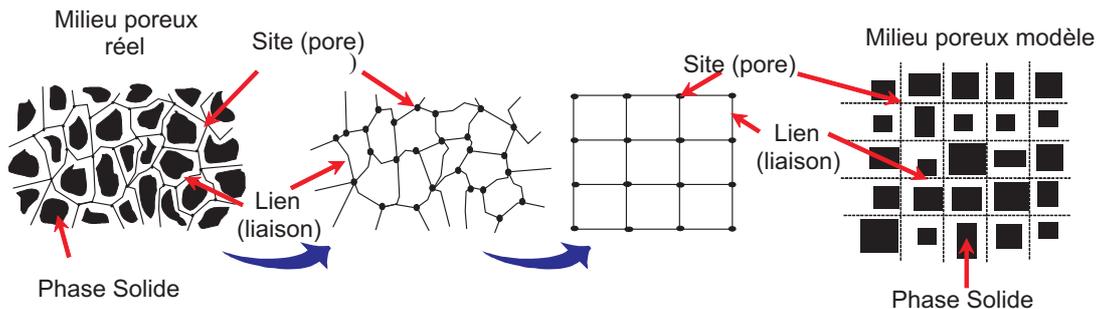


FIG. 1.21 – Principe de l'approche type réseau.

Dans une approche discrète, le milieu poreux est représenté par un réseau de sites : les pores, et de liens : les liaisons entre pores (Fig. 1.21). Les phénomènes de transfert sont simulés numériquement à partir d'un algorithme combinant les règles de la percolation d'invasion et le calcul de la diffusion en phase gazeuse de la vapeur du liquide ; puis validés expérimentalement sur des micromodèles (réseaux gravés transparents).

Des expériences d'évaporation ont été effectuées avec un micromodèle bidimensionnel dans des conditions quasi-isothermes [Laurindo et Prat, 1996, 1998; Prat, 1998; Yortsos

et Stubos, 2001]. Les distributions de phases dans le réseau sont visualisées et comparées aux simulations numériques. Cette approche expérimentale a permis ainsi de modéliser l'influence de films qui résultent d'effets micro-capillaires dus aux rugosités des parois des pores ou aux coins des pores. Il semblerait que ces films peuvent contribuer significativement à l'existence et à la durée de la phase dite « à séchage constant » du séchage des matériaux capillaro-poreux [Camassel et Prat, 2003]. Les études sur l'évaporation d'un liquide mono-composant d'un milieu poreux se sont concentrées sur les effets de micro-structure à l'échelle du réseau de pores. Il établissent que sous des conditions d'évaporation lentes, la capillarité est dominante à l'échelle du pore seul, et les interfaces vapeur/liquide se conforment à la géométrie à l'échelle du pore. Dans l'approche discrète, les processus sont contrôlés principalement par les forces capillaires ; le changement de phase se produisant sur les interfaces liquide/gaz au sein du système. Les micromodèles sont réalisés avec des matières « synthétiques » très différentes de par leur comportement des différents matériaux que l'on peut trouver dans un sol.

### **Approche phénoménologique**

Le principe d'une approche phénoménologique basée sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) est d'obtenir une formulation générale des phénomènes physiques et de leurs couplages qui satisfassent les principes thermodynamiques. Elle permet alors d'identifier quels sont les flux thermodynamiques traversant le système ainsi que les forces généralisées associées. Cette modélisation ne fait, à priori, aucune hypothèse sur la structure microscopique du système étudié. En conséquent, elle s'associe obligatoirement à une étude expérimentale afin de déterminer les limites de validité des relations qui en découlent et de mesurer les coefficients qui apparaissent dans ces lois.

Le développement du modèle passe par l'écriture des bilans de masse, de quantité de mouvement et d'énergie pour chaque constituant du système, puis de bilan d'entropie pour l'ensemble. Cette étape repose sur l'hypothèse de l'*état local* qui stipule que, localement, chaque phase peut être décrite par les lois thermodynamiques de l'équilibre bien qu'il soit globalement en état de non-équilibre. L'analyse de la source d'entropie (ou de la dissipation) permet d'identifier les phénomènes irréversibles dont font partie les phénomènes de transfert. Chaque dissipation est construite comme le produit d'un flux thermodynamique et de sa force duale. L'hypothèse de la TPI linéaire est d'affirmer que, dans un « voisinage » de l'état d'équilibre, les différents flux sont des combinaisons linéaires des différentes forces. Il est alors possible d'invoquer le principe de Curie ou les symétries d'Onsager, ainsi que certaines hypothèses sur la structure du milieu pour simplifier les écritures et supprimer certains couplages. Pour chaque phénomène, cette démarche introduit des coefficients phénoménologiques macroscopiques qui rendent compte d'un ensemble de phénomènes microscopiques, seule une détermination expérimentale permet d'étudier ces coefficients.

Cette approche a permis de formuler dans un cadre thermodynamique cohérent toutes les lois classiques de transfert (Darcy, Fick, Ohm, Fourier...) ainsi que les phénomènes de couplage (effet Pelletier, Soret, Dufour, électro-osmose...). L'intérêt est de pouvoir identifier rigoureusement quelle est la force thermodynamique qui gouverne un phénomène de transfert, et ainsi guider l'étude expérimentale. De plus amples détails sont donnés dans le chapitre 2.

## Analyse critique des approches

Les techniques de macroscopisation [Auriault et Lewandowska, 1997; Bouddour et al., 1998; Békri et al., 2001; Quintard et Whitaker, 1994] considèrent un V.E.R. suffisamment grand pour incorporer toute la complexité microscopique, et supposent une connaissance complète de tous les phénomènes se produisant à l'échelle microscopique. Elles se basent sur une microstructure simple, comme les milieux poreux modèle type micromodèle [Le Bray et Prat, 1999; Prat, 2002; Chen et al., 2005]. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1, la modélisation de l'interface même dans des cas simples est loin d'être établie. Appliquées au cas du changement de phase, ces méthodes se heurtent à l'insuffisance des modèles de description de l'évaporation de l'eau à l'échelle microscopique.

La nature hygroscopique de milieux poreux « normaux » (sol, produits alimentaires, bois...) se manifeste à une échelle microscopique par l'adsorption de l'eau sur les particules solides. Ceci signifie que l'eau ne peut pas être considérée dans un état « libre » et le processus d'évaporation exige des échanges d'énergie plus élevés. Dans de telles descriptions (approche par macroscopisation, approche discrète) :

- la phase solide est considérée comme inerte vis à vis de la phase liquide, i.e. l'hygroscopie n'est pas prise en compte,
- l'influence de la courbure de l'interface n'est pas prise en compte,
- l'équilibre à l'interface est régi par l'égalité des concentrations  $C = C^{eq}$  ; A l'échelle de l'interface, le flux de matière microscopique est supposé aussi grand que l'on souhaite pour établir instantanément l'équilibre entre phase.

Pour être utilisable dans des applications pratiques et pour tenir compte de l'ensemble des phénomènes se produisant à l'échelle microscopique, la relation de changement de phase sera développée à l'échelle macroscopique en utilisant une approche phénoménologique. En effet, la complexité microstructurale observée dans ces matériaux rend peu réaliste le développement de modèles de ces phénomènes à l'échelle du pore.

## Conclusion

Dans un premier temps, les différents états de l'eau dans le sol (capillaire, hygroscopique..) ont été détaillés, mettant en évidence le rôle majeur joué par les interfaces (gaz/liquide et liquide/solide). Ceci nous a amenés, d'un point de vue théorique, à introduire la fonction thermodynamique qu'est le potentiel chimique. Il permet d'englober les différents états de l'eau (de l'eau adsorbée à l'eau libre sous pression) et s'avère parfaitement adapté pour décrire le transport de matière dans les milieux poreux sous des actions variées. Les applications, pour lesquelles le changement de phase tient une place importante dans les phénomènes de transfert, sont décrites. Cela peut aussi bien concerner le changement de phase de l'eau pour l'étude de la gestion des ressources en eau dans les régions arides, que celui d'un polluant dans l'atténuation naturelle des polluants volatils ou le stockage du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). Le rôle prépondérant du changement de phase est présenté à travers différentes expériences de séchage. Une des conclusions majeures de cette section est que l'hypothèse de l'équilibre local entre l'eau liquide et sa vapeur peut être mise en défaut sous certaines conditions. Le changement de phase devient alors un phénomène qui limite les transferts de matière. La compréhension des mécanismes mis en jeu passe par une description des phénomènes à l'échelle microscopique. Les différents modes de transferts en phase gazeuse, en phase liquide et par changement de phase sont détaillés. On se rend compte, à l'issue de cette étude bibliographique, que le changement de phase au niveau d'une interface plane de l'eau libre est un sujet complexe, sur lequel de nombreux chercheurs travaillent sans être arrivés pour l'instant à un accord commun sur les phénomènes observés et mesurés. On comprend bien dès lors qu'il va être difficile de travailler à l'échelle de l'interface dans un milieu aussi complexe que l'est un milieu poreux réel, comme le sol. Les approches à l'échelle macroscopique sont alors détaillées. Une analyse de celles-ci mène à la conclusion qu'une approche phénoménologique est la mieux adaptée pour étudier le changement de phase dans un sol.

## Chapitre 2

# Approche phénoménologique du changement de phase de l'eau dans un milieu poreux

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, la physique du changement de phase à l'échelle d'une interface plane est encore mal connue. Ces phénomènes sont mal identifiés et pour ceux qui sont envisagés, on ne dispose pas encore assez d'informations pour dégager des phénomènes prépondérants. Dans ces conditions, les techniques de changement d'échelle semblent pour l'instant vouées à l'échec d'autant plus qu'aux difficultés de description des phénomènes s'ajoutent deux facteurs essentiels :

1. La géométrie de l'espace poral qui reste mal connue et qui, de par sa compacité, peut mettre en jeu des mécanismes différents pour un même phénomène, par exemple la diffusion dans les gros pores et la diffusion dans les particules d'argile peuvent obéir à des lois différentes (Fick, Knudsen).
2. Bien qu'à l'équilibre le potentiel chimique soit le même pour toutes les particules d'eau liquide, la cinétique de retour à l'équilibre dépend de la nature de l'interface liquide/gaz et pour les faibles teneurs en eau de l'interface liquide/solide.

Pour ces raisons, une approche phénoménologique a été adoptée. Elle nécessite de faire appel à l'expérience pour déterminer les paramètres de transport. Avec ce type d'approche, il faut faire l'hypothèse que le milieu aussi complexe soit-il, peut être décrit par une superposition de milieux continus en interaction par des échanges de matière, de quantité de mouvement, d'énergie et d'entropie.

L'équilibre thermodynamique de ce système suppose l'uniformité de tous ses paramètres intensifs et en particulier qu'ils restent constants au cours du temps. Quand les paramètres intensifs varient dans le milieu d'un point à un autre et/ou au cours du temps, le système est hors-équilibre thermodynamique. Ce non-équilibre peut apparaître entre les phases qui constituent le milieu poreux ou à l'intérieur d'une même phase. Le modèle phénoménologique de non-équilibre thermodynamique détaillé dans les pages suivantes est l'aboutissement de plusieurs années de recherche au sein de l'équipe « Couplages en Milieux Hétérogènes » du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil de Montpellier [Bénet, 1981]. Les systèmes hétérogènes qui font l'objet de la partie théorique de cette étude sont des milieux poreux triphasiques qui comportent un squelette solide isotrope dont les vides sont occupés par une phase liquide et une phase gazeuse. Bien qu'il soit possible de traiter

le cas d'une phase solide déformable, celle-ci est considérée indéformable et invariante au cours du temps. On se limite ici à donner les principales équations du modèle. On se reportera au travail de Boscus [2005] pour l'établissement de ce modèle.

## 2.1 Modélisation macroscopique des transferts dans un milieu poreux avec prise en compte d'un changement de phase

### 2.1.1 Paramètres de description

#### Volume

Les constituants  $i$  d'une phase  $\alpha$  se répartissent uniformément dans celle-ci. Les volumes occupés par le constituant  $i$  de la phase  $\alpha$  et par la phase  $\alpha$  sont égaux à l'échelle du V.E.R. :

$$V_{\alpha i} = V_{\alpha} \quad (2.1)$$

#### Fraction volumique

La fraction volumique de la phase  $\alpha$  est définie par le rapport du volume occupé par la phase  $\alpha$  sur le volume  $V$  du V.E.R. :

$$\phi_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{V} \quad (2.2)$$

#### Masse volumique apparente

La masse volumique apparente du constituant  $i$  de la phase  $\alpha$ , notée  $\rho_{\alpha i}$  est le rapport entre la masse du constituant  $i$  présente dans la phase  $\alpha$  et le volume étudié  $V$  (V.E.R.) :

$$\rho_{\alpha i} = \frac{m_{\alpha i}}{V} \quad (2.3)$$

L'additivité des masses implique les égalités suivantes :

$$\rho_{\alpha} = \frac{\sum_i m_{\alpha i}}{V} = \sum_i \frac{m_{\alpha i}}{V} = \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (2.4)$$

$$\rho = \frac{\sum_{\alpha} \sum_i m_{\alpha i}}{V} = \sum_{\alpha} \sum_i \frac{m_{\alpha i}}{V} = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (2.5)$$

#### Masse volumique réelle

La masse volumique réelle de la phase  $\alpha$ , notée  $\rho_{\alpha}^*$ , est égale au rapport de la phase  $\alpha$  sur le volume occupé par celle-ci :

$$\rho_{\alpha}^* = \frac{m_{\alpha}}{V_{\alpha}} \quad (2.6)$$

## Vitesse

La vitesse du constituant  $i$  de la phase  $\alpha$  est notée  $v_{\alpha i}^k$ . La densité de flux massique pour ce constituant  $i$  par rapport à un référentiel galiléen est par définition :  $\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k$ . La densité de flux massique de la phase  $\alpha$  correspond à la somme des densités de flux de chaque constituant  $i$  de la phase  $\alpha$  :

$$\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k = \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (2.7)$$

Le flux de diffusion du constituant  $i$  par rapport à la phase  $\alpha$  à laquelle il appartient, s'écrit :

$$J_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k) \quad (2.8)$$

Des relations (2.4), (2.7) et (2.8) découle la relation de fermeture :

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = 0 \quad (2.9)$$

## Tenseur des déformations linéarisées

Le tenseur des déformations linéarisées  $\epsilon_{\alpha}^{km}$  de la phase  $\alpha$  est alors lié à la vitesse de la phase par la relation :

$$\frac{d_{\alpha} \epsilon_{\alpha}^{km}}{dt} = \frac{1}{2} (v_{\alpha, m}^k + v_{\alpha, k}^m) \quad (2.10)$$

## Température

L'équilibre thermique macro-local est supposé à chaque instant et le champ de température  $T$  est supposé unique et commun à tous les constituants et à toutes les phases :

$$T_{\alpha i} = T_{\alpha} = T \quad (2.11)$$

## Forces appliquées sur le milieu

La densité massique  $f_{\alpha i}^k$  de force totale appliquée sur un constituant de charge massique  $Z_{\alpha i}$  est égale à la somme des densités massiques des forces dues au champ gravitationnel  $g^k$  et au champ électrique  $E^k$  :

$$\rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} g^k + \rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} E^k \quad (2.12)$$

avec  $Z_{\alpha i}$  la charge massique du constituant  $i$  de la phase  $\alpha$ .

Les densités massiques de force pour une phase  $\alpha$  et l'ensemble du milieu sont respectivement :

$$\rho_{\alpha} f_{\alpha}^k = \sum \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha} g^k + \rho_{\alpha} Z_{\alpha} E^k \quad (2.13)$$

$$\rho f^k = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k = \rho g^k + \rho Z E^k \quad (2.14)$$

## Dérivée matérielle

Pour l'ensemble du milieu, on pose :

$$\frac{DB}{Dt} = \sum_{\alpha} \sum_i \left( \int_{D_t} \frac{\partial \rho_{\alpha i} b_{\alpha i}}{\partial t} + (\rho_{\alpha i} b_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} \right) dV \quad (2.15)$$

où  $B$  est une quantité extensive de densité massique  $b_{\alpha i}$  et  $D_t$  est un domaine de frontière  $S_t$  à l'instant  $t$ , de normale  $n^k$ .

### 2.1.2 Bilan de masse

#### Bilan pour un constituant

L'équation de conservation de la masse d'un constituant  $i$  de la phase  $\alpha$ , s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha i}}{\partial t} = - (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} + \hat{\rho}_{\alpha i} \quad (2.16)$$

avec  $\hat{\rho}_{\alpha i}$  la production de constituant  $i$  en phase  $\alpha$  par unité de temps et par unité de volume.

L'utilisation de l'équation (2.8), permet de reformuler l'équation précédente sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha i}}{\partial t} = - (\rho_{\alpha i} v_{\alpha}^k)_{,k} - J_{\alpha i, k}^k + \hat{\rho}_{\alpha i} \quad (2.17)$$

#### Bilan pour une phase

Les équations (2.4), (2.7) et (2.16) permettent d'obtenir l'équation de conservation de la masse de la phase  $\alpha$  :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} = - (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + \hat{\rho}_{\alpha} \quad (2.18)$$

### 2.1.3 Bilan de quantité de mouvement

#### Bilan pour un constituant

Le bilan de quantité de mouvement du constituant  $i$  de la phase  $\alpha$  est :

$$\sum_i \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k = \sigma_{\alpha, m}^{km} + \rho_{\alpha} f_{\alpha}^k + \lambda_{\alpha}^k - \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (2.19)$$

avec  $\gamma_{\alpha i}^k$  l'accélération du constituant  $i$ ,  $\sigma_{\alpha, m}^{km}$  le tenseur des contraintes de la phase  $\alpha$ ,  $\lambda_{\alpha}^k$  l'action mécanique volumique exercée par les autres phases sur la phase  $\alpha$ .

#### Bilan pour l'ensemble du milieu

En sommant ce bilan pour tous les constituants, on obtient :

$$\sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k = \sigma_{,m}^{km} + \rho f_{\alpha}^k - \sum_{\alpha} \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (2.20)$$

avec

$$\sigma^{km} = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{km} \quad (2.21)$$

et

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^k = 0 \quad (2.22)$$

### 2.1.4 Bilan d'énergie totale

Si on note pour l'ensemble du milieu  $P$  la puissance des efforts extérieurs appliqués et  $Q$  le taux de chaleur reçue, le bilan de l'énergie totale  $E$  s'écrit :

$$\frac{DE}{Dt} = P + Q \quad (2.23)$$

Ce qui se traduit par [Boscus, 2005] :

$$\frac{DE}{Dt} = \int_{D_t} \left( \sum_{\alpha} (\sigma_{\alpha}^{km} v_{\alpha}^k)_{,m} + \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k - J_{q,k}^k + \dot{r} \right) dV \quad (2.24)$$

$J_q^k$  est la densité de flux de chaleur et  $\dot{r}$  la puissance volumique due au rayonnement.

### 2.1.5 Bilan d'énergie interne

Le bilan d'énergie interne  $U$ , s'obtient grâce à l'équation :

$$E = K + U \quad (2.25)$$

avec  $K$  l'énergie cinétique totale.

En utilisant l'équation (2.24), il est possible d'établir l'écriture locale du bilan d'énergie interne pour l'ensemble du milieu [Boscus, 2005]

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_i \frac{\partial (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i})}{\partial t} &= - \sum_{\alpha} \sum_i (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} - J_{q,k}^k + r + \sum_{\alpha} (\sigma_{\alpha}^{km} v_{\alpha,m}^k - v_{\alpha}^k \lambda_{\alpha}^k) \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_i \left( J_{\alpha i}^k (f_{\alpha i}^k - \gamma_{\alpha i}^k) + \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \left( v_{\alpha}^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k \right) \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

### 2.1.6 Dissipations

Le second principe de la thermodynamique exprime le fait que le taux de variation de l'entropie d'un système matériel, ne peut être inférieur au taux d'apport externe d'entropie. Son application au domaine  $D_t$  de frontière  $S_t$  se traduit par :

$$\frac{DS}{Dt} \geq - \int_{S_t} \frac{J_q^k}{T} n^k dA + \int_{D_t} \frac{\dot{r}}{T} dV \quad (2.27)$$

L'équation du bilan d'énergie interne permet d'obtenir l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$\begin{aligned}
& \sum_{\alpha} \sum_i \left( \frac{\partial (T \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} - \rho_{\alpha i} u_{\alpha i})}{\partial t} + (T \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v_{\alpha i}^k T)_{,k} - \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v_{\alpha i}^k T_{,k} \right) \right) \\
& - \frac{J_q^k}{T} T_{,k} + \sum_{\alpha} (\sigma_{\alpha}^{km} v_{\alpha,m}^k - v_{\alpha}^k \lambda_{\alpha}^k) \\
& + \sum_{\alpha} \sum_i \left( J_{\alpha i}^k (f_{\alpha i}^k - \gamma_{\alpha i}^k) + \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \left( v_{\alpha}^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k \right) \right) \geq 0
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Les termes de cette inégalité sont explicités en vue de faire apparaître les phénomènes dissipatifs. Pour les phases fluides, la relation de Gibbs s'écrit :

$$du_{\alpha} = T ds_{\alpha} - \tilde{P}_{\alpha} d \left( \frac{1}{\rho_{\alpha}} \right) + \sum_i \mu_{\alpha i} dY_{\alpha i} \tag{2.29}$$

où  $\mu_{\alpha i}$  est le potentiel chimique du constituant  $i$  de la phase  $\alpha$  et

$$Y_{\alpha i} = \frac{\rho_{\alpha i}}{\rho_{\alpha}} \tag{2.30}$$

La pression thermodynamique du fluide est donnée par :

$$\tilde{P}_{\alpha} = - \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial (1/\rho_{\alpha})} \tag{2.31}$$

On obtient ainsi la relation de Gibbs-Duhem :

$$d\tilde{P}_{\alpha} = \rho_{\alpha} s_{\alpha} dT + \sum_i \rho_{\alpha i} d\mu_{\alpha i} \tag{2.32}$$

Avec les relations (2.29) et (2.32), la dissipation volumique  $D_2$  liée aux phénomènes irréversibles qui se développent dans le milieu s'écrit :

$$\begin{aligned}
D_2 &= \sum_{\alpha} (\hat{\sigma}_{\alpha}^{km} v_{\alpha,m}^k - \lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k) + \sum_{\alpha \neq s} \frac{\tilde{P}_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \frac{d_{\alpha} \rho_{\alpha}}{dt} \\
&+ \sum_{\alpha} \sum_i \left( \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \left( v_{\alpha}^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k \right) - ((u_{\alpha i} - T s_{\alpha i}) J_{\alpha i}^k)_{,k} \right) \\
&+ \sum_{\alpha \neq s} \sum_i \left( (\mu_{\alpha i} J_{\alpha i}^k) - J_{\alpha i}^k \left( [\mu_{\alpha i}]_{T,k} + \gamma_{\alpha i}^k \right) - \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i} \right) \\
&\sum_{\alpha \neq s} i_{\alpha}^k \Phi_{,k} - \frac{J_q^k}{T} T_{,k} \geq 0
\end{aligned} \tag{2.33}$$

où  $\hat{\sigma}_\alpha^{km}$  est la partie irréversible du tenseur des contraintes dans la phase :

$$\hat{\sigma}_\alpha^{km} = \sigma_\alpha^{km} - \bar{\sigma}_\alpha^{km} \quad (2.34)$$

Dans le cas d'un fluide, la pression thermodynamique peut être identifiée à la partie réversible du tenseur de contrainte [Coirier, 2001], soit :

$$\bar{\sigma}_\alpha^{km} = -\tilde{P}_\alpha \delta^{km} \quad (2.35)$$

On en déduit les différentes dissipations associées aux différents phénomènes irréversibles :

- Dissipation thermique associée au transport de chaleur par conduction thermique :

$$D_T = -\frac{J_q^k}{T} T_{,k} \quad (2.36)$$

- Dissipation mécanique associée au comportement rhéologique des phases :

$$D_M = \sum_\alpha \hat{\sigma}_\alpha^{km} v_{\alpha,m}^k \quad (2.37)$$

- Dissipation mécanique associée aux phénomènes d'interfaces :

$$D_F = \sum_\alpha -\lambda_\alpha^k v_\alpha^k \quad (2.38)$$

- Dissipation associée à la conduction électrique :

$$D_E = -\sum_{\alpha \neq s} i_\alpha^k \Phi_{,k} \quad (2.39)$$

- Dissipation associée à la diffusion des constituants :

$$D_D = \sum_\alpha \sum_i -J_{\alpha i}^k \left( [\mu_{\alpha i}]_{T,k} + \gamma_{\alpha i}^k \right) \quad (2.40)$$

- Dissipation associée aux réactions chimiques homogènes et hétérogènes :

$$D_R = \sum_\alpha \hat{\rho}_\alpha \frac{\tilde{P}_\alpha}{\rho_\alpha} + \sum_\alpha \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \left( v_\alpha^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k \right) - \sum_\alpha \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i} \quad (2.41)$$

La production volumique d'entropie  $\chi$  relative aux phénomènes irréversibles est reliée à la dissipation par :

$$\chi T = D \quad (2.42)$$

## 2.1.7 Relations phénoménologiques linéaires

Parmi les méthodes permettant d'analyser les relations phénoménologiques régissant les phénomènes de non-équilibre figure la TPI qui consiste à identifier, dans les termes de la source d'entropie, les flux et les forces thermodynamiques et à les mettre en relation. La relation la plus simple est une relation linéaire, on parle alors de TPI linéaire. Avant d'étendre cette méthode à l'établissement d'une relation de changement de phase, on se propose de valider cette approche sur quelques cas types régissant des phénomènes irréversibles. Les termes de couplage étant pour l'instant peu connus, on se limitera dans un souci de clarté à analyser les termes propres. Dans le cas des vitesses et accélérations faibles, on peut redémontrer les lois linéaires et empiriques suivantes :

## Loi de Fourier

La production d'entropie associée au transport de chaleur par conduction thermique s'écrit :

$$\chi_T = -\frac{J_q^k}{T^2} T_{,k} \quad (2.43)$$

Le flux de chaleur est :

$$J_q^k = -\frac{L_{qq}}{T^2} T_{,k} = -\lambda T_{,k} \quad (2.44)$$

avec  $\lambda$  le coefficient de conductivité thermique.

## Loi d'Ohm

La production d'entropie associée à la conduction électrique s'écrit :

$$\chi_E = -\sum_{\alpha} \frac{i_{\alpha}^k \Phi_{,k}}{T} \quad (2.45)$$

Le flux électrique est donné par :

$$J_e^k = -\frac{L_{ee}}{T} \Phi_{,k} = -\gamma \Phi_{,k} \quad (2.46)$$

où  $\gamma$  est la conductivité électrique.

## Loi de Fick

Dans le cas d'accélération faibles et d'une température uniforme, la production d'entropie associée à la diffusion des constituants est de la forme :

$$\chi_D = \sum_{\alpha} \sum_i -\frac{J_{\alpha i}^k}{T} (\mu_{\alpha i})_{,k} \quad (2.47)$$

Dans le cas d'un mélange gazeux : air et vapeur d'eau occupant les pores d'un milieu poreux à pression totale uniforme, cette relation conduit à [Bénet, 1981] :

$$J_v^k = -D_v P_{v,k} \quad (2.48)$$

où  $D_v$  est le coefficient de diffusion et  $P_v$  la pression partielle de la vapeur à l'échelle du pore.

## Filtration des phases

C'est pour ce phénomène que la TPI linéaire donne la plus grande diversité de résultats. La production d'entropie relative à la filtration s'écrit :

$$\chi_F = \sum_{\alpha} \frac{-\lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k}{T} \quad (2.49)$$

En négligeant les couplages, la relation décrivant le mouvement de la phase  $\alpha$  par rapport à la phase solide s'écrit alors :

$$v_\alpha^k - v_s^k = -L_\alpha \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \quad (2.50)$$

D'après l'équation (2.19) en l'absence de changement de phase, en supposant les accélérations faibles et en assimilant la contrainte à l'intérieur de la phase fluide à une pression  $\tilde{P}_\alpha$  :

$$\lambda_\alpha^k = -\tilde{P}_{\alpha,k} - \rho_\alpha f_\alpha \quad (2.51)$$

Lorsque la force à distance se limite à l'action de la pesanteur, la relation de Gibbs-Duhem (Eq. 2.32), conduit dans le cas isotherme à :

$$v_\alpha^k - v_s^k = -L_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} (\mu_{\alpha i,k} + g^k) \quad (2.52)$$

Cette relation synthétise de nombreuses situations :

**1. Cas d'une phase liquide pure dans un sol non saturé en présence d'un gradient de pression de la phase gazeuse**

On introduit alors le potentiel capillaire  $\Psi$  :

$$\Psi = \frac{P_l - P_g}{\rho_l^* g} \quad (2.53)$$

D'après l'expression du potentiel chimique pour un liquide pur, la relation (2.52) se met sous une forme plus particulièrement utilisée en mécanique des sols non saturés :

$$v_l^k - v_s^k = -K_l \left( \Psi + \frac{P_g}{\rho_l^* g} + z \right)_{,k} \quad (2.54)$$

**2. Cas d'une phase considérée comme un mélange de gaz parfaits**

Pour un gaz parfait ou un mélange de gaz parfaits, le potentiel chimique massique s'écrit :

$$\mu_{gi} = \mu_{gi}^o(T, P^o) + \frac{RT}{M_i} \ln \left( \frac{P_{gi}}{P^o} \right) \quad (2.55)$$

avec  $\mu_{gi}^o$  une valeur de référence qui dépend de la température  $T$  et de la pression de référence  $P^o$ ,  $P_{gi}$  la pression partielle du constituant  $i$  et  $M_i$  la masse molaire.

Aussi bien pour un gaz que pour un mélange, en reportant (2.55) dans (2.52) et en utilisant la loi des gaz parfaits, on obtient la loi de Darcy pour la phase gazeuse ; celle-ci est conservée dans le cas d'un mélange de gaz :

$$v_g^k - v_s^k = -K_g \left( \frac{P_{g,k}}{\rho_g^* g} + z_{,k} \right) \quad (2.56)$$

### 3. Transport d'eau et de sa vapeur en équilibre thermodynamique

Dans ce cas, les potentiels chimiques de l'eau et de la vapeur sont égaux :

$$\mu_e = \mu_v = \mu \quad (2.57)$$

Si la phase solide est indéformable, le flux total d'eau s'écrit :

$$\frac{\rho_e v_e^k + \rho_v v_v^k}{\rho_e + \rho_v} = (\rho_e L_e + \rho_v L_v) (\mu_{,k} - g^k) = K_{e+v} (\rho_{e+v} \mu_{,k} - g^k) \quad (2.58)$$

Si on se place à température constante, la figure 1.6 donne la relation entre le potentiel chimique  $\mu$  et la teneur en eau  $w$  de sorte que dans le cas d'un équilibre liquide/vapeur, la relation de transport global d'eau devient :

$$\frac{\rho_e v_e^k + \rho_v v_v^k}{\rho_e + \rho_v} = K_{e+v} \left( \left( \frac{\partial \mu}{\partial w} \right) w_{,k} - g^k \right) \quad (2.59)$$

### 4. Transport d'une solution diluée idéale en milieu capillaire

C'est dans ce cas que la relation (2.50) donne les résultats les plus novateurs [Ruiz et Bénét, 1998]. On considère un milieu poreux partiellement saturé par une solution. La taille des molécules comparée à la taille des pores dans le milieu (par exemple une solution de polyéthylène glycol dans un gel d'agar-agar) est telle que des effets osmotiques peuvent se produire induisant un mouvement différent pour la phase liquide et le constituant eau. Le potentiel chimique du constituant eau est donné par Bénét et Mignard [1985] :

$$\mu_e = \mu_e^0 + \frac{P_l - \Pi}{\rho_l^*} \quad (2.60)$$

où  $\mu_e^0$  est le potentiel chimique de l'eau pure à la même température,  $P_e$  la pression de la phase liquide à l'échelle des pores et  $\Pi$  la pression osmotique. On montre [Ruiz et Bénét, 1998] que le mouvement de la solution est décrit par une loi de Darcy de la forme (2.54) et que le transfert du solvant (noté  $e$ ) fait apparaître la pression osmotique :

$$v_e^k = K_e \left( \frac{1}{\rho_e^* g} (P_{l,k} - \sigma_e \Pi_{,k}) + G_e z_{,k} \right) \quad (2.61)$$

Il a été montré théoriquement [Ruiz et Bénét, 1998] que le coefficient  $\sigma_e$  qui pondère le gradient de pression osmotique est compris entre 0 et 1. Pour une membrane idéale, il prend la valeur 1 alors qu'il devient nul lorsque la diffusion du soluté n'est pas gênée par le milieu poreux ; dans ce cas l'effet osmotique ne se fait pas sentir. Ce coefficient est à rapprocher du coefficient de réflexion introduit pour décrire le transport d'eau dans les membranes [Vidal et al., 1994].

## 2.2 Changement de phase dans un milieu poreux

### 2.2.1 Changement de phase et retour à l'équilibre thermodynamique

Les relations phénoménologiques type Fourier, Fick, Darcy... basées sur la TPI linéaire ont été validées expérimentalement. Il y a, en effet, une bonne concordance entre les relations issues de cette technique et les résultats expérimentaux. Cependant l'hypothèse de linéarité présente deux limitations :

- concernant le comportement rhéologique du milieu, les lois issues de la TPI linéaire ne sont pas en mesure de décrire tous les comportements rhéologiques observés, pour les milieux homogènes et à plus forte raison pour les milieux hétérogènes,
- concernant les réactions chimiques où les cinétiques chimiques peuvent être d'ordre 0, 1 et 2.

Dans le cas général, la production d'entropie associée au changement de phase est de la forme :

$$\chi_R = \frac{D_R}{T} = \frac{\hat{\rho}_{\alpha i}}{T} \left[ \sum_{\alpha} \frac{\tilde{P}_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_i v_{\alpha i}^k \left( v_{\alpha}^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k \right) + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_{\alpha i} \right] \quad (2.62)$$

Dans le cas d'une phase gazeuse constituée par de l'air et de la vapeur d'eau et d'une phase liquide composée d'eau pure, avec les notations qui suivent : indice  $l$  pour la phase liquide, indice  $e$  pour le constituant eau liquide, indice  $g$  pour la phase gazeuse et indice  $v$  pour la vapeur d'eau, la production d'entropie s'écrit :

$$\chi_R = \frac{J}{T} \left[ \frac{\tilde{P}_e}{\rho_e} - \frac{\tilde{P}_g}{\rho_g} + \left( \frac{1}{2} v_e^{k2} - v_g^k \left( v_g^k - \frac{1}{2} v_v^k \right) \right) + \mu_e - \mu_v \right] \quad (2.63)$$

avec  $J$  le taux de changement de phase qui représente la masse d'eau qui passe de l'état liquide à l'état vapeur par unité de volume et unité de temps :

$$J = \hat{\rho}_{le} = -\hat{\rho}_{gv} = \hat{\rho}_e = -\hat{\rho}_v \quad (2.64)$$

On voit apparaître dans l'équation (2.63) des termes de travail des efforts de pression, des termes d'énergie cinétique et des termes d'énergie chimique. Les quantités  $J/\rho_e$  et  $J/\rho_g$  représentent respectivement les variations par unité de temps des volumes occupés par la phase liquide et gazeuse et par conséquent  $J\tilde{P}_e/\rho_e$  et  $J\tilde{P}_g/\rho_g$  représentent les travaux des pressions lors du changement de phase. On admettra que ces travaux sont réversibles et ne participent pas à la dissipation.

Dans un milieu poreux, les vitesses sont très faibles ; les termes au carré des vitesses sont donc négligeables. Ces différences sont d'un ordre bien inférieur aux différences de potentiels chimiques (Fig. 1.6). En définitive, on retiendra comme production d'entropie associée au changement de phase :

$$\chi_R = J \frac{\mu_e - \mu_v}{T} \quad (2.65)$$

Dans la théorie phénoménologique adoptée ici, la différence de potentiels chimiques est le moteur du phénomène. Au voisinage de l'équilibre, l'hypothèse de linéarité conduit à la relation :

$$J = L \frac{\mu_e - \mu_v}{T} \quad (2.66)$$

Le coefficient phénoménologique  $L$  dépend de l'état du milieu. Ce coefficient traduit la vitesse de changement de phase ou la réactivité du milieu face à un déséquilibre. Ce coefficient encapsule un grand nombre de phénomènes microscopiques (Chapitre 1). Par contre, contrairement aux techniques de macroscopisation, aucune expression explicite n'est disponible. Sa détermination en fonction des variables d'état nécessite une étude expérimentale. De ce point de vue, le potentiel chimique n'est pas directement mesurable. Il faut l'exprimer en fonction de quantités accessibles à la mesure.

### Potentiel chimique de la vapeur

En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, son potentiel chimique est donné par :

$$\mu_v = \mu_v^o(T) + \frac{RT}{M_e} \ln \left( \frac{P_v}{P^o} \right) \quad (2.67)$$

où  $\mu_v^o$  est une valeur de référence qui ne dépend que de la température,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $M_e$  la masse molaire de l'eau.

### Potentiel chimique du liquide

Le changement de phase liquide/vapeur est un phénomène endothermique (absorbant de la chaleur). Il s'accompagne d'une chute de température localisée à l'interface et ne peut donc pas être considéré comme isotherme. La température n'étant plus uniforme, il n'est plus possible d'utiliser l'égalité entre les potentiels chimiques du liquide et de sa vapeur à l'équilibre pour évaluer le potentiel chimique du liquide. Nous reprenons ici le raisonnement proposé par Bénét [1981]. Le potentiel chimique du liquide dans le milieu ne dépend que des variables internes notées  $\zeta_i$  et ne dépend pas de l'état de la phase gazeuse :

$$\mu_e = \mu_e(\zeta_i) \quad (2.68)$$

Ces variables peuvent être la température, une variable caractérisant l'état mécanique, ou la composition de la phase liquide.

En reportant les relations (2.67) et (2.68) dans (2.66), on obtient :

$$J = -L \left\{ \tilde{A}_v + \frac{R}{M_e} \ln \left( \frac{P_v}{P^o} \right) \right\} \quad (2.69)$$

avec :

$$\tilde{A}_v = \frac{1}{T} \{ \mu_v^o(T) - \mu_e(\zeta_i) \} \quad (2.70)$$

Le terme  $\tilde{A}_v$  représente la partie de la force thermodynamique du changement de phase indépendante de la pression de vapeur  $P_v$ , donc de la composition de la phase gazeuse. Elle peut être évaluée en associant à l'état réel un état d'équilibre d'accompagnement qui ne diffère de l'état réel que par la composition de la phase gazeuse. Celle-ci est maintenue

à la pression réelle  $P_g$  mais sa composition est telle qu'à tout instant la pression partielle de vapeur est égale à la pression partielle de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$ . Cet état d'équilibre d'accompagnement se rapporte indépendamment à chaque macropoint du milieu homogène équivalent. A chaque macropoint du système réel, on associe le champ de variables relatif à ces états d'équilibres parallèles. Cette succession dans le temps de ces états d'équilibres constitue la transformation virtuelle d'accompagnement. Comme le terme  $\tilde{A}_v$  est indépendant de la pression partielle de vapeur  $P_v$ , il est identique dans la transformation réelle et la transformation virtuelle d'accompagnement. Il peut être évalué le long de cette dernière pour laquelle le bilan de vapeur s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_{veq}}{\partial t} = - (\rho_{veq} v_{veq}^k)_{,k} - L \left\{ \tilde{A}_v + \frac{R}{M_e} \ln \left( \frac{P_v}{P^o} \right) \right\} \quad (2.71)$$

En injectant l'équation (2.71) dans l'équation (2.69), la loi de changement de phase de non-équilibre peut être reformulée de la façon suivante :

$$J = \frac{\partial \rho_{veq}}{\partial t} + (\rho_{veq} v_{veq}^k)_{,k} - L \frac{R}{M_l} \ln \left( \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (2.72)$$

Cette relation fait apparaître une décomposition entre une partie réversible et une autre irréversible de la même manière que pour le tenseur des contraintes :

$$J = \bar{J} + \hat{J} \quad (2.73)$$

$$\bar{J} = \frac{\partial \rho_{veq}}{\partial t} + (\rho_{veq} v_{veq}^k)_{,k} \quad (2.74)$$

$$\hat{J} = -L \frac{R}{M_e} \ln \left( \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (2.75)$$

La partie réversible  $\bar{J}$  rend compte du changement de phase provoqué par d'autres causes que la déviation de la pression de vapeur  $P_v$  par rapport à sa valeur d'équilibre  $P_{veq}$ . Il intègre des changements de phase d'équilibre dus par exemple :

- à l'augmentation de température qui s'accompagne de l'augmentation de la pression de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$ ,
- à une réaction chimique interne à la phase liquide qui provoquerait une variation du potentiel chimique de l'eau.

Il faut noter que la relation (1.28) ne prend pas en compte ces effets. Le coefficient phénoménologique  $L$  peut dépendre de différentes variables : la teneur en eau  $w$ , la température  $T$ , la pression partielle de vapeur  $P_v$ ... Si le coefficient phénoménologique  $L$  est indépendant de la pression partielle de vapeur  $P_v$  alors, on est dans le domaine proche de l'équilibre où la TPI linéaire s'applique. S'il dépend de la pression partielle de vapeur  $P_v$ , on se situe dans un domaine dit « loin de l'équilibre ». Ainsi, la non-linéarité est entièrement prise en compte par le coefficient  $L$ .

## 2.2.2 Résultats antérieurs dans le cas d'un sol

On se propose ici de faire le bilan des études antérieures expérimentales sur le changement de phase de non-équilibre en milieu poreux.

Bénet [1981] développe une loi de changement de phase du type de celle adoptée dans ce document ; le moteur du changement de phase est la différence des potentiels chimiques entre l'eau liquide et sa vapeur. Pour créer ce déséquilibre thermodynamique, la pression partielle de la vapeur d'eau doit être abaissée en dessous de sa valeur d'équilibre. Deux types d'expériences à  $80^{\circ}\text{C}$  ont été réalisés sur un limon par Bénet et Jouanna [1983] :

- Dans la première, la pression partielle de la vapeur d'eau est abaissée par circulation d'air sec à l'intérieur des pores du milieu poreux. La température initiale est de  $80^{\circ}\text{C}$  et la durée de circulation de l'air sec est de 10 secondes. Une forte chute de température ( $8^{\circ}\text{C}$ ), due à la vaporisation de l'eau, a été constatée. Il montre que le retour à l'équilibre est régi par le rééquilibrage thermique et justifie le terme de changement de phase d'équilibre introduit dans l'équation (2.73).
- Dans la seconde, afin de ne pas créer une baisse de température trop forte, la pression partielle de la vapeur d'eau est abaissée par diffusion, dans la phase gazeuse du milieu poreux. Les essais menés avec ce dernier dispositif ont permis de valider la relation phénoménologique de changement de phase et de déterminer le coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$  en fonction de la teneur en eau pour le limon. A noter, l'obtention d'une courbe en cloche avec un maximum à 10 % de teneur en eau.

Des travaux ont ensuite été menés sur la dissolution d'un pesticide : le bromure de méthyle, dans l'eau contenue dans une céramique poreuse saturée [Mignard et Bénet, 1986]. Le vide est fait dans les pores de la porcelaine avant l'introduction du pesticide. Les expériences isothermes valident la forme du terme de non-équilibre de la relation (2.75). Ces essais ont été effectués dans un intervalle réduit de teneurs en eau, ce qui ne donne aucune information sur la variation du coefficient de changement de phase avec la teneur en eau.

Toujours dans le but de déterminer le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre, Ruiz [1998] a mis en place un nouveau dispositif expérimental, qui a été par la suite utilisé par Chammari [2002], Gasparoux [2003] et Angellier [2004]. Ce dispositif permet de provoquer un déséquilibre macroscopique entre la phase liquide interstitielle et la vapeur contenue dans les pores. L'équilibre initial est rompu par extraction de la phase gazeuse qui est remplacée par un air sec exempt de vapeur. La différence des potentiels chimiques entre l'eau et sa vapeur induit un changement de phase jusqu'à revenir à un état d'équilibre.

Dans sa thèse, Ruiz [1998] détermine le coefficient phénoménologique de changement de phase de l'eau et de l'heptane dans un sol de référence pour deux températures pour une sollicitation qui n'éloigne pas trop le système d'un état d'équilibre (domaine proche de l'équilibre). Il relie les variations du coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L$  en fonction de la teneur en eau  $w$  à l'état hydrique du sol.

Chammari [2002] confirme et complète les résultats obtenus par Ruiz [1998]. Il commence à évoquer le domaine loin de l'équilibre, c'est à dire pour une sollicitation qui éloigne fortement le système de son état d'équilibre. L'exploitation des résultats permet de mettre en évidence le caractère fortement non-linéaire du changement de phase loin de

l'équilibre. Il utilise les mesures effectuées pour modéliser les cinétiques de séchage réalisées sur des colonnes de sol. Cet aspect est poursuivi par Gasparoux [2003] qui effectue des essais avec un retour à l'équilibre dans les pores à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Angellier [2004] utilise la vermiculite comme support, matériau utilisé dans des bio-filtres, et introduit un biofilm. Ils ont pour effet de colmater la porosité. Il faut maintenir l'eau dans un état thermodynamique caractérisé par un potentiel chimique suffisamment faible pour que les micro-organismes puissent se développer. Il remarque un retour à l'équilibre très long qu'il attribue à la porosité multiple. Par contre, la teneur en eau n'a pas d'influence. Il constate une augmentation du coefficient phénoménologique  $L$  due à la présence de biofilm. Ce dernier point tendrait à montrer que le changement de phase est ralenti par les phénomènes de transfert dans les micro-porosités.

Le tableau 2.1 récapitule les essais réalisés.

TAB. 2.1 – Récapitulatif des essais de changement de phase.

	Retour à l'équilibre	Matériaux étudiés	Fluides	Teneur en eau	Température
J.C. Bénet	Dans l'air	Limon	Eau	2 à 14 %	80°C
E. Mignard	Dans le vide	Céramique poreuse	Eau + bromure de méthyle	Céramique saturée	20°C
T. Ruiz	Dans l'air	Sable limoneux argileux	Eau, Heptane	2 à 12%	30°C , 80°C
A. Chammari	Dans l'air	Sable limoneux argileux	Eau, Heptane	2 à 13%	30°C , 50°C , 80°C
J. Gasparoux	Dans le vide	Sable limoneux argileux	Eau	2 à 13%	30°C
N. Angellier	Dans l'air	Vermiculite et billes	Eau	100%, 150%	30°C

L'interprétation de l'ensemble de ces essais a conduit aux conclusions suivantes :

1. Ces essais ont tous permis de valider la relation phénoménologique de changement de phase et l'hypothèse de linéarité de la TPI dans le domaine proche de l'équilibre.
2. L'influence de la teneur en liquide sur la valeur du coefficient phénoménologique est corrélée aux caractéristiques hydriques du sol [Ruiz, 1998].
3. L'influence de la température sur la valeur du coefficient phénoménologique a été clairement mise en évidence [Chammari, 2002; Ruiz, 1998]. Ces résultats confirment que, pour une teneur en liquide fixée, la vitesse de changement de phase est 5 fois plus grande quand on passe de 30°C à 50°C et 8 fois de 30°C à 80°C.

4. La comparaison heptane-eau est en accord avec le fait que l'heptane est plus volatil que l'eau ( $L_{heptane}$  30 fois supérieur à  $L_{eau}$ ).
5. L'obtention de valeurs du coefficient phénoménologique  $L$  plus faible pour un retour à l'équilibre dans le vide par rapport à l'air [Gasparoux, 2003].
6. Les multiples porosités de la vermiculite jouent considérablement sur le temps de retour à l'équilibre [Angellier, 2004].

## Conclusion

Une modélisation macroscopique des transferts dans un milieu poreux avec prise en compte d'un changement de phase est présentée. Le modèle utilisé est celui de la thermodynamique des processus irréversibles étendue aux milieux poreux polyphasiques. La démarche adoptée s'appuie sur l'écriture des bilans de masse, de quantité de mouvement, d'énergie et d'entropie. Le bilan d'entropie fait apparaître différents termes sources qui permettent grâce à l'utilisation de la TPI linéaire de retrouver les lois phénoménologiques classiques de la conduction thermique (loi de Fourier), des filtrations en phase liquide et gazeuse (loi de Darcy), de la diffusion (loi de Fick) et des réactions chimiques. Dans notre cas, seule la source d'entropie due au changement de phase liquide/gaz sera prise en compte. L'analyse de cette source d'entropie fait apparaître un coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$ . C'est celui-ci que nous souhaitons évaluer expérimentalement. L'ensemble des travaux réalisés sur ce thème a été présenté. A la suite de ces travaux de nombreuses interrogations ont été soulevées. C'est à certaines d'entre-elles que l'on tente de répondre ici avec pour objectif de dégager les mécanismes physiques aux différentes échelles. Ma contribution dans ce thème de recherche commence par la mise en place d'un dispositif expérimental plus performant. Cela passe, entre autre, par la minimisation des volumes morts et une automatisation de l'expérience et du traitement des données, mais aussi et surtout par une vérification des hypothèses utilisées pour établir la loi phénoménologique de changement de phase.

Les points plus particulièrement abordés dans la suite du document sont les suivants :

- étude détaillée de l'équilibre thermodynamique de l'eau dans un sol par l'intermédiaire des isothermes de désorption (chapitre 3),
- extension des essais à des situations loin de l'équilibre et proposition d'une modélisation dans ces conditions (chapitres 3 et 4),
- étude de l'influence de la texture du sol et de la pression de la phase gazeuse (chapitre 4).

Un effort particulier sera fourni pour analyser les techniques de mesure et leur validité.

# Chapitre 3

## Dispositif expérimental pour l'étude du changement de phase de l'eau dans un sol hygroscopique

Cette partie est consacrée à la description et à la mise au point d'un dispositif expérimental permettant d'étudier le changement de phase dans un sol. L'objectif du dispositif décrit dans les pages qui suivent est de tenter d'isoler le phénomène de changement de phase liquide/vapeur en minimisant les autres mécanismes. Comme dans toute technique de mesure, il est difficile d'isoler le phénomène étudié. Ceci est particulièrement le cas ici car, pour extraire l'air contenu dans les pores, la technique utilisée est d'imposer une forte dépression. Celle-ci s'accompagne inévitablement de phénomènes parasites tels que le transfert de chaleur, la diffusion, la filtration et le rééquilibrage thermodynamique entre les différents sites du sol. Pour cette raison, il est prévu dans les pages qui suivent une analyse des hypothèses et des sources d'erreurs.

### 3.1 Présentation du dispositif expérimental

#### 3.1.1 Principe de l'expérience

On se propose par la suite d'étudier expérimentalement la loi de changement de phase de non-équilibre (Eq. 2.75) et de modéliser le coefficient de changement de phase  $L$  à température constante près et loin de l'équilibre.

Ce changement de phase de non-équilibre se produira s'il existe une différence de potentiels chimiques entre le liquide et la vapeur. Le potentiel chimique de la vapeur dépend de la température et de la pression, alors que celui du liquide dépend de la température et de la teneur en liquide du sol. A température et teneur en eau fixées, on va jouer sur la pression de vapeur dans les pores du milieu. Pour cela, on suppose que l'on provoque une chute homogène de la pression partielle de vapeur d'eau  $P_v$  dans un échantillon macroscopique. Le retour à l'équilibre thermodynamique se traduit par une augmentation de la pression  $P_v$  jusqu'à atteindre la pression d'équilibre  $P_{veq}$ . On peut ainsi analyser le retour à l'équilibre dû à l'évaporation de l'eau dans le sol lorsque l'échantillon est isolé. Cette

analyse est réalisée à partir de l'évolution de deux grandeurs macroscopiques qui peuvent être mesurées en continu : la pression totale de la phase gazeuse  $P_g$  et la température moyenne du milieu  $T$ .

On tentera de créer des conditions pour lesquelles les grandeurs thermodynamiques restent uniformes au sein de l'échantillon ce qui se traduit par l'absence de gradient des variables intensives. Les flux macroscopiques de matière sont donc nuls et le bilan de vapeur devient :

$$J = \frac{\partial \rho_v}{\partial t} \quad (3.1)$$

Avec  $\hat{J}$  donné par l'équation (2.75) et  $\bar{J}$  s'écrit :

$$\bar{J} = \frac{\partial \rho_{veq}}{\partial t} \quad (3.2)$$

En supposant les gaz parfaits, on peut écrire :

$$\rho_v = \frac{\eta_g M_l P_v}{RT} \quad (3.3)$$

$$\rho_{veq} = \frac{\eta_g M_l P_{veq}}{RT} \quad (3.4)$$

où  $\eta_g$  est la fraction volumique de la phase gazeuse.

En reportant les équations (2.75), (3.2), (3.3) et (3.4) dans le bilan de vapeur, on obtient la loi de changement de phase suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P_v - P_{veq}}{T} \right) = -L \frac{R^2}{\eta_g M_e^2} \ln \left( \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (3.5)$$

Le principe de l'expérience est le suivant : l'équilibre initial est rompu par extraction de la phase gazeuse du sol dans un laps de temps très court de l'ordre de quelques secondes. Afin de maîtriser la pression totale, de l'air sec peut être injecté juste après l'extraction de la vapeur. La pression de vapeur est abaissée en dessous de la pression de vapeur d'équilibre et il y a évaporation jusqu'au retour à l'équilibre liquide/vapeur. La figure 3.1 illustre le déroulement d'une expérience. On notera que l'expérience peut être réalisée sans injection d'air sec. Dans ce cas, on parlera d'essai « dans le vide ».

Au cours des différentes étapes schématisées figure 3.1, un capteur permettra de suivre le retour à l'équilibre liquide/vapeur, en mesurant l'évolution de la température moyenne de l'échantillon et la pression de la phase gazeuse. Le dispositif doit donc permettre :

- d'extraire la vapeur d'eau contenue dans les pores de l'échantillon,
- d'injecter éventuellement de l'air sec dans les pores de l'échantillon,
- d'isoler l'échantillon et de mesurer l'évolution de la pression et de la température lors du retour à l'équilibre.

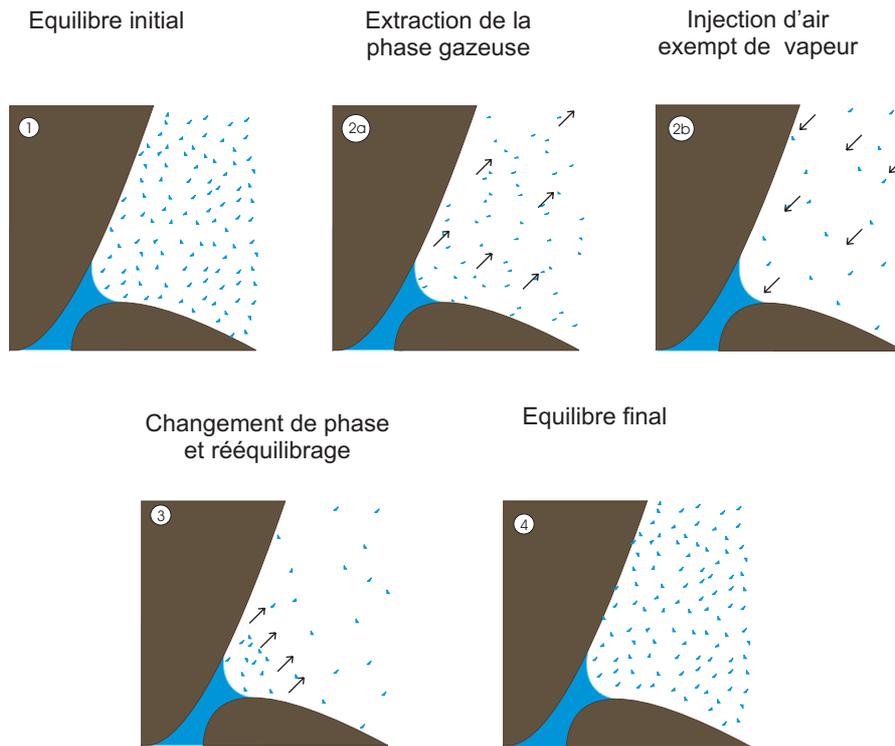


FIG. 3.1 – Principe de l'expérience à l'échelle d'un pore.

La réponse du capteur est schématisée sur la figure 3.2.

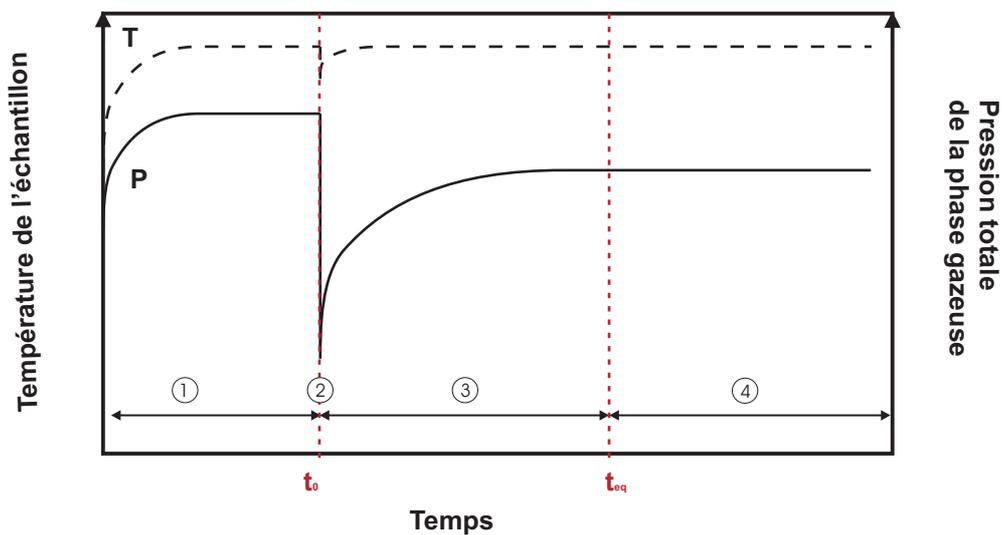


FIG. 3.2 – Schématisation de la réponse du capteur.

La phase 1 est une phase d'équilibrage au cours de laquelle la température et la pression atteignent leurs valeurs de consigne. Au temps  $t_0$ , on provoque l'aspiration de la phase gazeuse. On peut faire suivre cette étape par une injection d'air sec. Cette opération s'accompagne d'une chute de pression et d'un abaissement de la température consécutif au changement de phase. La phase 3 correspond au retour à l'équilibre ; la pression totale

augmente sous l'action du changement de phase et la température tend vers sa valeur de consigne. Enfin la phase 4, au delà de  $t_{eq}$ , correspond au nouvel équilibre. La température revient à la valeur de consigne alors que la pression totale atteinte dépend de la quantité d'air sec injectée.

### 3.1.2 Dispositif expérimental

Ce paragraphe décrit le dispositif expérimental mis en place (Fig. 3.3) pour se rapprocher de l'expérience idéale décrite précédemment.

Pour isoler le phénomène de changement de phase des phénomènes de transport de matière macroscopiques : diffusion, filtration, convection..., il conviendra de limiter les volumes morts, i.e. les volumes de gaz en dehors des pores de l'échantillon, et de faire un vide uniforme dans tout l'échantillon. Si ces deux conditions sont respectées, le phénomène de retour à l'équilibre sera homogène dans tout l'échantillon.

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.3. Il se compose d'une cellule centrale (Fig. 3.4) contenant l'échantillon de sol et de deux dispositifs annexes, l'un permettant de mettre la cellule sous vide, l'autre permettant d'injecter de l'air sec.

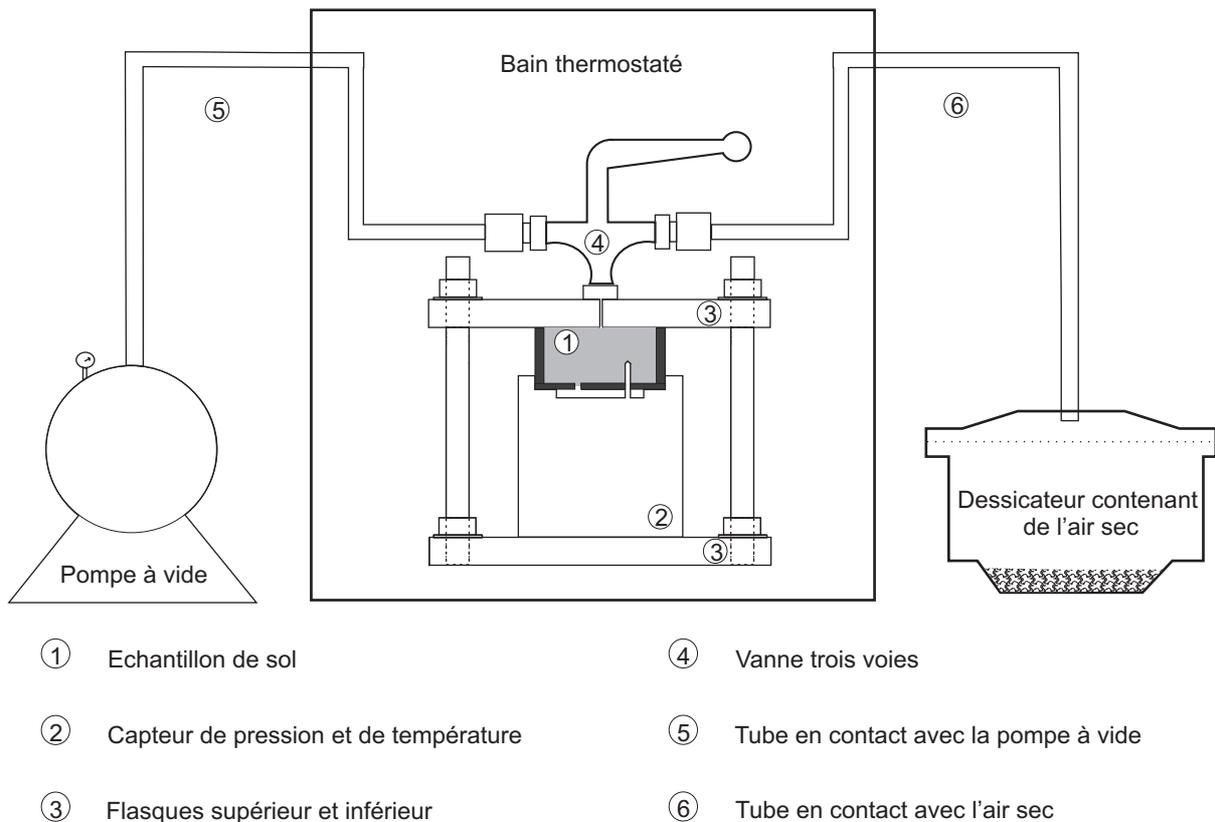


FIG. 3.3 – Schéma du dispositif expérimental de déséquilibre thermodynamique.



FIG. 3.4 – Cellule de déséquilibre thermodynamique.

### Cellule d'essai



FIG. 3.5 – Echantillon de sol dans son porte-échantillon.

L'échantillon de sol ((1) Fig. 3.3 et 3.5) est compacté à porosité et teneur en eau fixées dans un porte-échantillon cylindrique de  $12 \text{ cm}^3$  de volume. La teneur en eau, fixée au moment du compactage, pourra varier d'un essai à l'autre.



FIG. 3.6 – Capteur autonome de mesure de pression et de température.

Après compactage, l'échantillon de sol à teneur en eau fixée est positionné au dessus d'un capteur de pression et de température ((2) Fig. 3.3 et 3.6). Une plaque de téflon

insérée entre l'échantillon de sol et le capteur permet de minimiser le volume de vide. L'étanchéité de part et d'autre de l'échantillon est assurée par deux joints toriques.

Le capteur ((2) Fig. 3.3 et 3.6) qui permet de mesurer la pression et la température est un capteur autonome de type NanoVACQ de la Société TMI Orion. Il s'agit d'un capteur miniature, autonome et programmable, c'est à dire qu'il fonctionne en l'absence de connectique avec l'extérieur. Ceci permet d'éviter les risques de fuite et de ponts thermiques. Le logiciel de programmation fourni avec le capteur par la Société Orion permet de fixer un temps de retard avant déclenchement des mesures, afin d'atteindre l'équilibre thermique. Il est possible de programmer plusieurs séquences d'acquisition à différentes fréquences, selon la précision souhaitée pour les différentes phases d'évolution de la température et de la pression. Ce capteur sera appelé « capteur Orion » dans la suite du document. Le thermocouple du capteur dépasse de 7 mm dans le porte-échantillon. L'ensemble {capteur + échantillon} est positionné entre deux flasques (Fig. 3.3 et 3.4).

Les volumes morts sont minimisés, afin d'éviter les transferts macroscopiques de matière au cours de l'expérience. Les seuls volumes morts sont ceux constitués par le tube de liaison entre la vanne trois voies et l'échantillon, ainsi que le tube de liaison entre l'échantillon et la membrane du capteur de pression ( $D = 30\text{ mm}$  et  $h = 0,8\text{ mm}$ ). Dans le cas le plus défavorable, c'est à dire pour une teneur en eau de 13 % le rapport entre le volume « mort » et le volume occupé par la phase gazeuse dans l'échantillon est inférieur à 3 %.

Sur le flasque supérieur, une vanne trois voies permet (Fig. 3.7) :

- d'isoler complètement l'échantillon (position 1),
- de mettre l'échantillon de sol en contact avec la cuve de grand volume ((5) Fig. 3.3) maintenue à une pression inférieure à la pression atmosphérique (position 2),
- de mettre en contact l'échantillon avec le tube qui contient de l'air sec (position 3) ((6) Fig. 3.3).

## Systèmes de mise sous vide et d'injection d'air sec

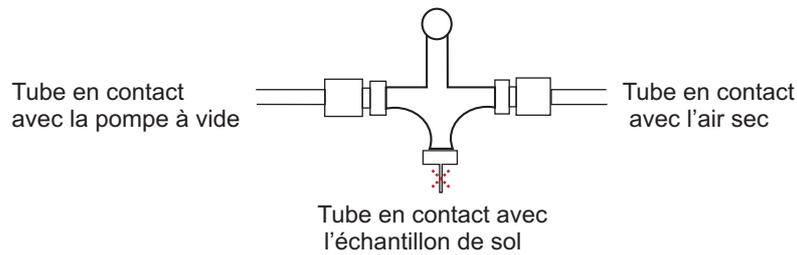
Un pressostat couplé à un manomètre permet de régler et de vérifier la pression dans la cuve de la pompe à vide ((5) Fig. 3.3).

L'air sec est réalisé dans un dessiccateur dont l'humidité relative est réglée à 7 % grâce à une solution saline saturée d'hydroxyde de potassium.

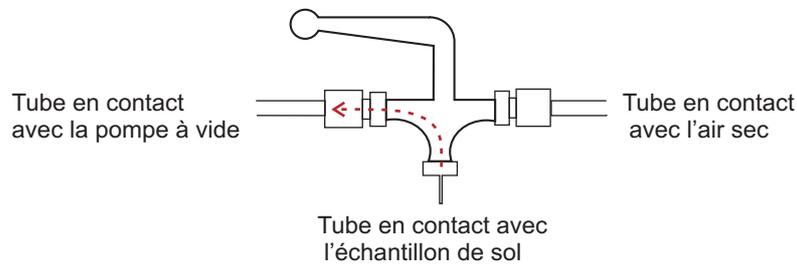
## Régulation thermique

La cellule d'essai est plongée dans un bain thermostaté afin de maintenir la température constante. La température de consigne est celle de l'expérience, pour cette raison il faut observer un temps de mise à l'équilibre thermique pour l'ensemble des composants immergés. L'ensemble du dispositif est réalisé en acier inoxydable, pour éviter tout phénomène de corrosion qui pourrait se développer et entraver le fonctionnement du dispositif.

**POSITION 1 :**  
Echantillon de sol isolé



**POSITION 2 :**  
Echantillon en contact avec la pompe à vide



**POSITION 3 :**  
Echantillon en contact avec avec un volume d'air sec

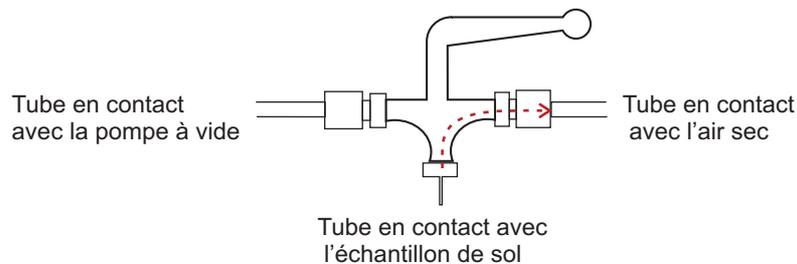


FIG. 3.7 – Positions de la vanne.

### 3.1.3 Modes opératoires

#### Réalisation des échantillons

Les échantillons de sol sont de forme cylindrique. Leur volume est d'environ  $12 \text{ cm}^3$ , pour une hauteur de  $15 \text{ mm}$  et un diamètre de  $32 \text{ mm}$ . La masse volumique apparente visée étant  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$ , ceci correspond à une masse de sol sec de  $18 \text{ g}$ .

##### 1. Séchage du sol

Le sol utilisé doit être sec, il est donc entreposé dans une étuve à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Il est ensuite récupéré et posé dans un récipient étanche afin qu'il se refroidisse.

## 2. Ajout de liquide

L'addition de liquide à ce sol se fait à l'aide d'une seringue dans un récipient posé sur une balance de précision pour contrôler la masse de chacune des deux quantités utilisées.

## 3. Réalisation d'un sol humide homogène

Le tout est malaxé jusqu'à obtention d'une mixture d'apparence homogène. Il est ensuite entreposé dans un récipient étanche pendant 24 heures pour permettre une redistribution de l'humidité.

## 4. Evaluation de la teneur en eau réelle

Une quantité de sol est prélevée sur la fraction non utilisée pour réaliser l'échantillon et mise à l'étuve afin de déterminer la teneur en eau réelle.

## 5. Compactage de l'échantillon

Pour chaque échantillon, les dimensions du porte-échantillon sont mesurées avec un pied à coulisse. Connaissant le volume exact du porte-échantillon, la teneur en eau réelle du sol humide préparé et la masse volumique apparente visée, on en déduit la quantité de sol humide nécessaire à la réalisation de l'échantillon. La masse de sol humide nécessaire est alors versée dans le porte-échantillon, celui-ci est fermé par un piston. L'ensemble est placé entre les plateaux d'une presse hydraulique qui assure le compactage et la mise en forme (Fig. 3.8).

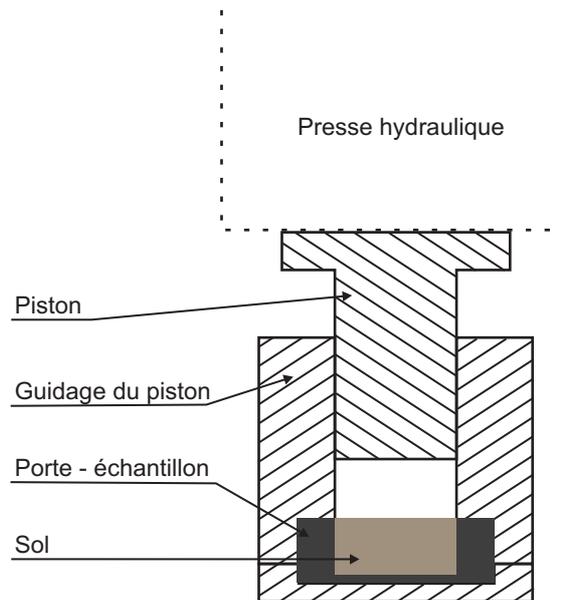


FIG. 3.8 – Mise en forme de l'échantillon.

## Protocole expérimental

Une expérience type se déroule de la manière suivante :

1. Régler la température de consigne du bain thermostaté et la pression de la cuve reliée à la pompe à vide.
2. Programmer le capteur Orion : temps de retard, périodes et fréquences d'échantillonnage.
3. Fabriquer l'échantillon à la teneur en liquide souhaitée.
4. Peser l'échantillon de sol dans le porte-échantillon.
5. Placer successivement l'anneau de téflon, le porte-échantillon sur le capteur et le filtre sur l'échantillon. Positionner l'ensemble entre les deux flasques et serrer grâce aux trois tiges filetées. L'échantillon doit être isolé (vanne en position 1, Fig. 3.7) lors de la mise à l'équilibre thermique.
6. Immerger la cellule dans le bain thermostaté jusqu'à l'établissement de l'équilibre thermique. Il faut compter au minimum 30 minutes selon la température de consigne.
7. Créer le déséquilibre thermodynamique soit par extraction de la phase gazeuse (tirage au vide uniquement), soit par renouvellement très rapide de la phase gazeuse (tirage au vide plus injection d'air sec).  
**Cas 1 :** l'extraction de la phase gazeuse de l'échantillon se fait par la mise en contact pendant trois secondes de l'espace poral de l'échantillon avec la cuve dans laquelle a été réalisé un vide contrôlé (vanne en position 2, Fig. 3.7).  
**Cas 2 :** la cellule est d'abord mise en contact avec la pompe à vide. L'espace poral de l'échantillon est vidé de sa phase gazeuse par une forte dépression. Elle est ensuite mise en contact avec le tube contenant de l'air sec à la température de l'expérience (vanne en position 3, Fig. 3.7 et (6), Fig. 3.3). Le vide instauré quelques instants plus tôt crée un appel d'air et les pores du milieu se remplissent d'air sec .
8. Isoler l'échantillon (position 1 de la vanne, Fig. 3.7). Le retour à l'équilibre commence. La pression de la phase gazeuse et la température évoluent vers un état d'équilibre. Le relevé des mesures de ces deux grandeurs est programmé pour une durée de trois heures environ, délai nécessaire et suffisant pour atteindre un état stable.
9. Sortir la cellule de son bain, éponger toute l'eau et récupérer le porte-échantillon.
10. Peser l'échantillon en fin d'expérience.
11. Récupérer les mesures relevées par le capteur dans un fichier de données exploitable dans un tableur classique. Les mesures issues du capteur sont la température moyenne de l'échantillon  $T(t)$  et la pression de la phase gazeuse  $P_g(t)$ .
12. Mettre l'échantillon dans l'étuve pendant 24 heures puis le peser, afin de déterminer la teneur en eau réelle en fin d'expérience.

## Evaluation de la teneur en eau

La teneur en eau  $w$  est déterminée à plusieurs reprises au cours du protocole.

1. Après la réalisation du mélange  $\{sol\ sec + eau\}$ , une certaine quantité est prélevée, on mesure alors sa masse humide. La mesure de la masse sèche, après 24 heures dans une étuve à  $105^{\circ}C$ , permet de déterminer la teneur en eau du mélange réalisé.
2. Une fois l'échantillon mis en forme dans son moule, sa masse humide est pesée avant et après l'essai de changement de phase. Sa masse sèche est déterminée après 24 heures dans une étuve à  $105^{\circ}C$ .

On peut ainsi déterminer la teneur en eau de l'échantillon avant et après l'essai de changement de phase.

### 3.1.4 Automatisation de l'expérience

Afin d'assurer une répétitivité des expériences et de maîtriser les phases d'aspiration et d'injection d'air, il a été prévu d'automatiser l'expérience. Dans cette perspective, le nouveau dispositif comporte deux électrovannes, deux capteurs de pression et plusieurs thermocouples. Ces modifications n'ont pas pu être toutes menées à leur terme, faute de temps les électrovannes n'ont pas pu être utilisées. Cependant, le dispositif permettant l'acquisition et le traitement des données réalisé sous Labview est opérationnel et présenté dans l'annexe 1.

### 3.1.5 Programme expérimental

Un essai de volatilisation peut être présenté à travers ses mesures relevées par le capteur Orion. La validation de la loi de changement de phase et la détermination du coefficient de changement de phase  $L$  nécessitent l'exploitation de ces mesures et la détermination d'une série de paramètres qui eux aussi sont propres à chaque essai. Le programme expérimental qui suit comprend :

- une étude de l'équilibre eau/vapeur d'eau sur les matériaux utilisés pour les essais de changement de phase,
- une première série d'expérience sur le changement de phase en fonction de la teneur en eau pour un sol de référence avec une pression de la phase gazeuse de  $20\ kPa$  et une température de  $30^{\circ}C$ ,
- une analyse des sources d'erreurs sur cette expérience de référence,
- une étude de l'influence de la texture de la phase solide par addition de sable de Fontainebleau, de la pression totale d'équilibre et de la température. Pour une série d'expériences donnée, il est nécessaire de réaliser environ douze expériences de volatilisation, afin de couvrir l'ensemble des domaines pendulaire et hygroscopique. Pour l'eau et le sol étudiés, les teneurs retenues s'étalent de 2 % à 14 %.
- des essais préliminaires de condensation de l'eau et de dissolution du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ).

## 3.2 Matériaux de l'étude

La présente étude utilise deux matériaux de base : le Sable Limoneux Argileux (SLA) et le sable de Fontainebleau. A partir de ces matériaux de base, différents sols sont constitués et étudiés : le SLA pur, le sable pur et un mélange de 50 % de SLA et 50 % de sable.

Le SLA a été prélevé sur les berges d'un affluent de l'Hérault à Saint-Gély-du-Fesc. Ce sol est un matériau de référence pour plusieurs études menées au Laboratoire de Mécanique et Génie Civil. Celles-ci ont permis d'établir un certain nombre de caractéristiques physiques et mécaniques. Certaines d'entre-elles sont rappelées ci-dessous.

Le sable utilisé est du sable de Fontainebleau, dont on a gardé la fraction comprise entre 315 et 500  $\mu m$ . Il s'agit d'un sable fin siliceux ( $SiO > 98 \%$ ).

### 3.2.1 Grandeurs caractéristiques des matériaux

L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant les échantillons. La distribution des particules solides (assimilées à des sphères) en fonction de leurs diamètres  $D$  est représentée par une courbe granulométrique en coordonnées semi-logarithmiques (Fig. 3.9). Cette courbe représente le pourcentage en poids de grains de dimensions inférieures à  $D$  en fonction de la dimension  $D$  d'un grain. Elle est obtenue pour le SLA par tamisage à sec pour les fractions de grains de diamètre supérieur à 80  $\mu m$  et par densimétrie pour les fractions de grains de diamètre inférieur à 80  $\mu m$ . L'analyse granulométrique du SLA montrent que :

- La taille moyenne des particules est voisine de 0,6 mm. Il s'agit d'un sol grenu.
- Le coefficient de courbure  $C_e$  vaut 7,35.
- Le coefficient d'uniformité ou de Hazen  $C_u$  vaut 85. Ce coefficient étant supérieur à 2, la granulométrie est dite étalée.

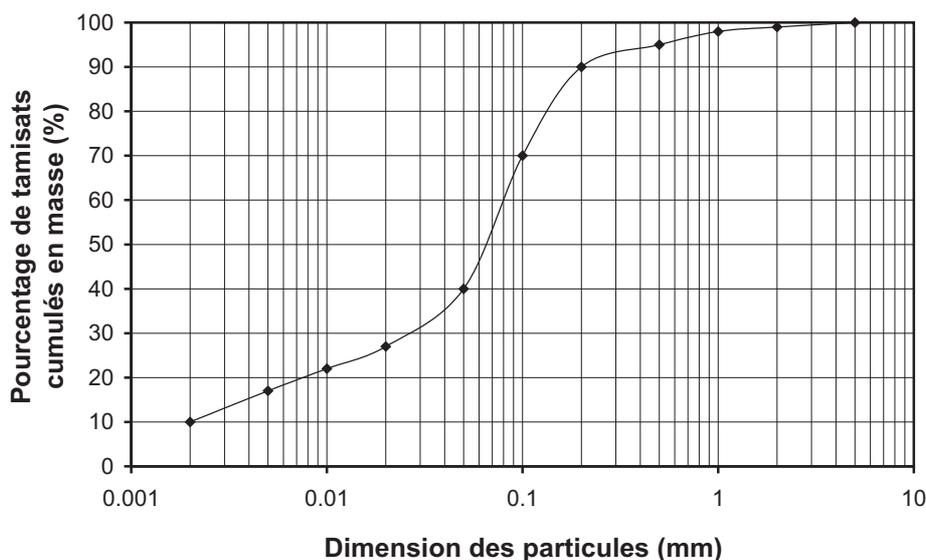


FIG. 3.9 – Courbe granulométrique du SLA.

L'analyse minéralogique du SLA a permis de définir les trois minéraux majoritairement présents dans ce sol (Fig. 3.10) : la calcite, le quartz et l'argile. La fraction argileuse est essentiellement constituée de smectite, de chlorite et de phyllite. Bien qu'en faible proportion, elle joue un rôle prépondérant d'un point de vu physico-chimique. En effet, sa structure lui confère une forte capacité d'adsorption.

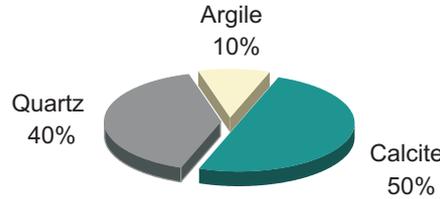


FIG. 3.10 – Composition du SLA.

La porosité du sol est une des propriétés physiques du sol jouant un rôle important sur la disponibilité de l'eau et des éléments nutritifs pour la plante. Elle est définie comme :

$$n = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_s^*} \quad (3.6)$$

Cette définition implique la connaissance de la masse volumique réelle  $\rho_s^*$  des éléments solides, à savoir le SLA et le sable. L'utilisation d'un pycnomètre a permis d'évaluer ces densités à :

- $\rho_s^* = 2635 \text{ kg.m}^{-3}$  pour le SLA
- $\rho_s^* = 2622 \text{ kg.m}^{-3}$  pour le sable

Par la suite, l'ensemble des échantillons de sol seront réalisés à une densité apparente de  $\rho_s = 1500 \text{ kg.m}^{-3}$ , soit une porosité  $n = 0,43$ , ce qui correspond à un indice des vides de 0,75. Pour cette porosité, le coefficient de perméabilité du sol est de  $2,8.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ .

### 3.2.2 Isotherme de désorption

Comme détaillé dans le paragraphe 1.1.1, l'état de l'eau dans le sol peut être caractérisé par l'isotherme de désorption. Cette courbe donne accès au potentiel chimique de l'eau dans le domaine dit hygroscopique (Eq. 1.8). Dans ce domaine, la pression partielle de vapeur d'eau d'équilibre  $P_{veq}$  est inférieure à la pression de vapeur saturante à la même température  $P_{vs}(T)$  :

$$P_{veq}(w, T) = a(w, T) P_{vs}(T) \quad (3.7)$$

Le coefficient  $a(w, T)$  est l'activité de l'eau dans un sol (Eq. 1.5). Pour exploiter les relations (2.72) ou (3.5), il est nécessaire de connaître l'activité de l'eau à une teneur en eau  $w$  et une température  $T$  fixées. Celle-ci peut être déduite directement de l'isotherme de désorption, qui donne la teneur en eau d'équilibre d'un échantillon de sol en fonction de l'humidité environnante.

La technique expérimentale utilisée consiste à placer des échantillons dans des atmosphères séchantes immobiles dont les humidités relatives sont contrôlées par des solutions salines saturées. Ces solutions sont préparées dans des bocaux fermés hermétiquement et

maintenus dans un bain thermostaté calorifugé (Fig. 3.11).

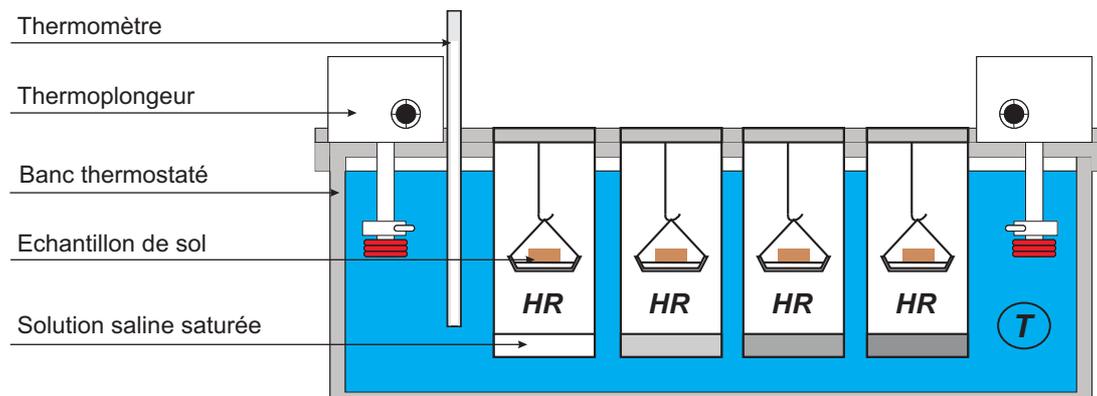


FIG. 3.11 – Banc de sorption.

L'isotherme de désorption à une température de  $30^{\circ}\text{C}$  et à pression atmosphérique du SLA est présentée sur la figure 3.12.

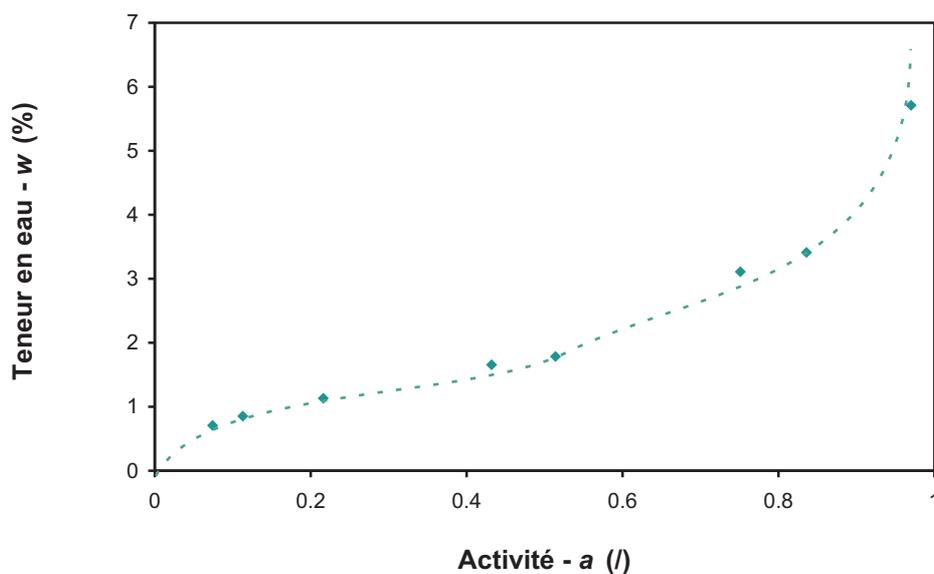


FIG. 3.12 – Isotherme de désorption du SLA à  $T = 30^{\circ}\text{C}$  et à pression atmosphérique.

### Influence de la texture

La texture du sol affecte de manière importante les propriétés thermodynamiques de l'eau et donc la variation de l'activité en fonction de la teneur en eau. On se propose d'analyser l'effet de la texture sur les trois matériaux utilisés par la suite. Seuls les plus gros grains (fraction comprise entre  $315$  et  $500 \mu\text{m}$ ) ayant été retenus, le sable est très faiblement hygroscopique. Le sol de référence, le SLA, est retenu comme matériau hygroscopique. Le troisième matériau est obtenu en mélangeant en poids  $50\%$  de SLA et  $50\%$

de sable. L'influence de la texture sur l'isotherme de désorption du sol a été étudiée à pression atmosphérique et à  $30^{\circ}\text{C}$ . La figure 3.13 montre les résultats obtenus pour les trois matériaux :

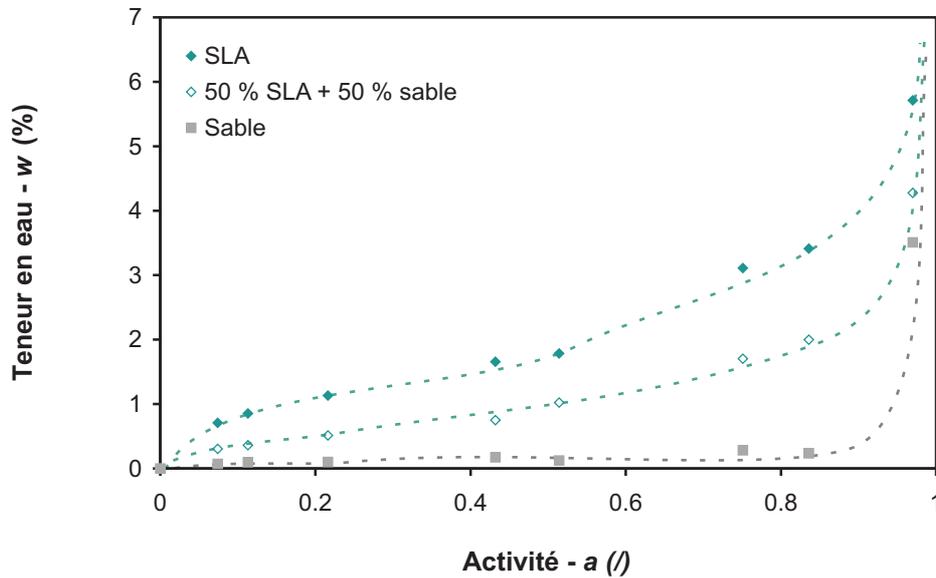


FIG. 3.13 – Isotherme de désorption du SLA, du sable et du mélange de 50 % de SLA et 50 % de sable à pression atmosphérique et à  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .

Pour les trois types de sols étudiés, on observe une différence claire entre ces courbes, soulignant le rôle central joué par la fraction argileuse sur la capacité de rétention de l'eau par le sol.

### Influence de la pression de la phase gazeuse

Dans la suite de ce document, on étudiera le retour à l'équilibre pour différentes pressions totales de la phase gazeuse, on se propose donc d'étudier l'effet de la pression du gaz sur l'isotherme de désorption.

La technique expérimentale du banc de sorption classiquement utilisée pour établir les isothermes ne permet pas de travailler à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Pour établir ces isothermes, il est nécessaire de maîtriser trois grandeurs : l'humidité relative, la température et la pression de la phase gazeuse. Pour cela, les échantillons sont placés dans des dessiccateurs dont les humidités relatives sont contrôlées par des solutions salines saturées (Fig. 3.14). Ces dessiccateurs sont positionnés dans une enceinte climatique, ce qui permet de contrôler la température. La pression de la phase gazeuse, quant à elle, est réglée grâce à une pompe à vide. L'étanchéité du dessiccateur est assurée par un joint torique.

Pour les trois niveaux de pression étudiés ( $20\text{ kPa}$ ,  $60\text{ kPa}$  et pression atmosphérique), les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.15. On note que pour des activités inférieures à 0,45, la pression n'a pas d'influence sur l'activité  $a$ . Ceci est certainement dû au fait que l'eau est présente sous forme de couche adsorbée, dont les propriétés thermodynamiques sont peu sensibles à la pression externe. Pour des activités  $a$  supérieures

à 0,45, on note une légère différence entre les courbes. Aucune explication n'est proposée car les erreurs expérimentales augmentent lorsque la teneur en eau  $w$  augmente, en raison du temps de l'établissement de l'équilibre. On note cependant que dans les expériences de changement de phase qui seront présentées par la suite, lors du retour à l'équilibre, la pression totale varie de l'ordre de quelques  $kPa$  de sorte que la variation de l'activité  $a$  en fonction de la pression de la phase gazeuse peut être négligée. Entre deux essais à pression de la phase gazeuse différente, celle-ci peut être considérée comme un paramètre de l'expérience au même titre que la température  $T$  ou la teneur en eau  $w$ .

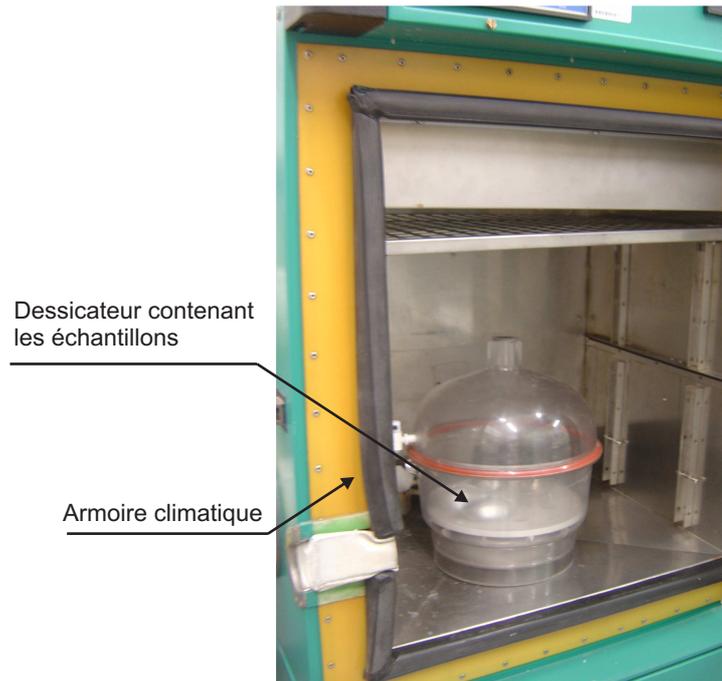


FIG. 3.14 – Dispositif expérimental de mesure des isothermes de désorption à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

L'influence simultanée de la texture et de la pression sur l'isotherme de désorption est présentée figure 3.16. Cette figure montre les isothermes pour le mélange à pression atmosphérique et à  $20kPa$ . On voit sur cette figure un déplacement de l'isotherme. Comme précédemment, on peut admettre que lors des expériences sur le mélange, l'activité de l'eau ne varie pratiquement pas avec la pression.

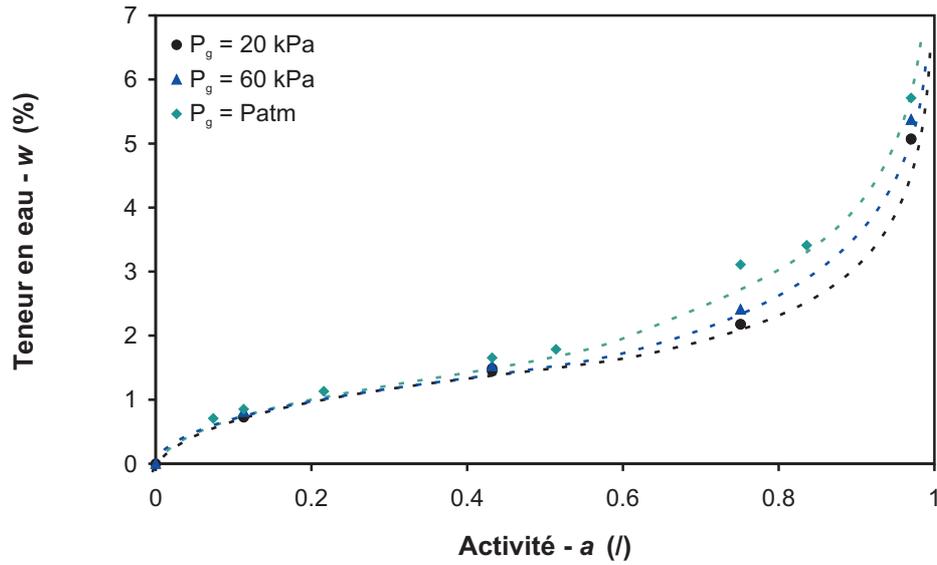


FIG. 3.15 – Isotherme de désorption du SLA à différentes pressions et à  $T = 30^\circ\text{C}$ .

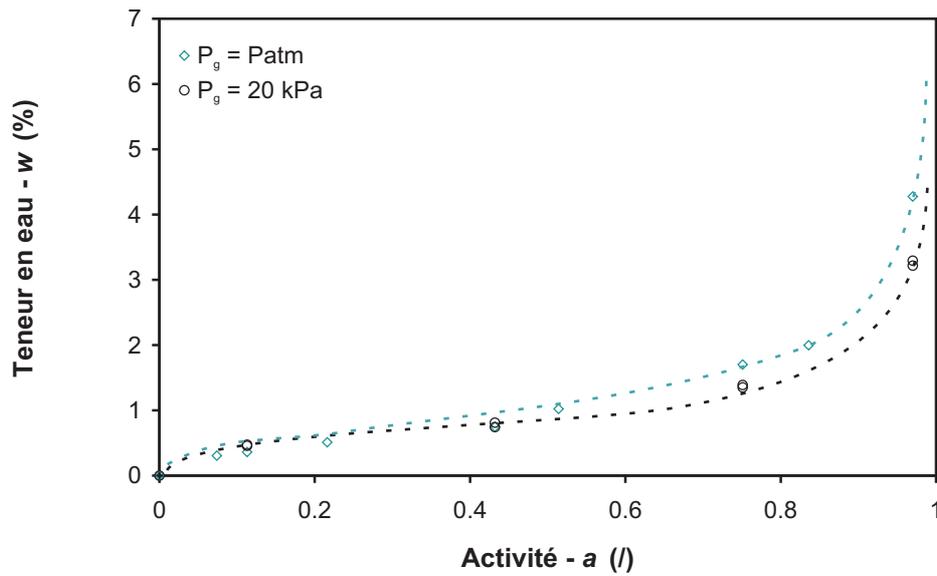


FIG. 3.16 – Isotherme de désorption du mélange de 50 % de SLA et 50 % de sable à  $T = 30^\circ\text{C}$ , à  $P_g = 20\text{ kPa}$  et à pression atmosphérique.

### 3.3 Essai type et traitement des données

Après avoir présenté un essai type, cette partie expose les différentes méthodes utilisées pour exploiter les mesures expérimentales et en déduire le coefficient phénoménologique associé.

#### 3.3.1 Présentation des mesures d'un essai type

Au cours de l'expérience, le capteur autonome Orion mesure la température de l'échantillon  $T$  et la pression totale de la phase gazeuse  $P_g$  (Fig. 3.17).

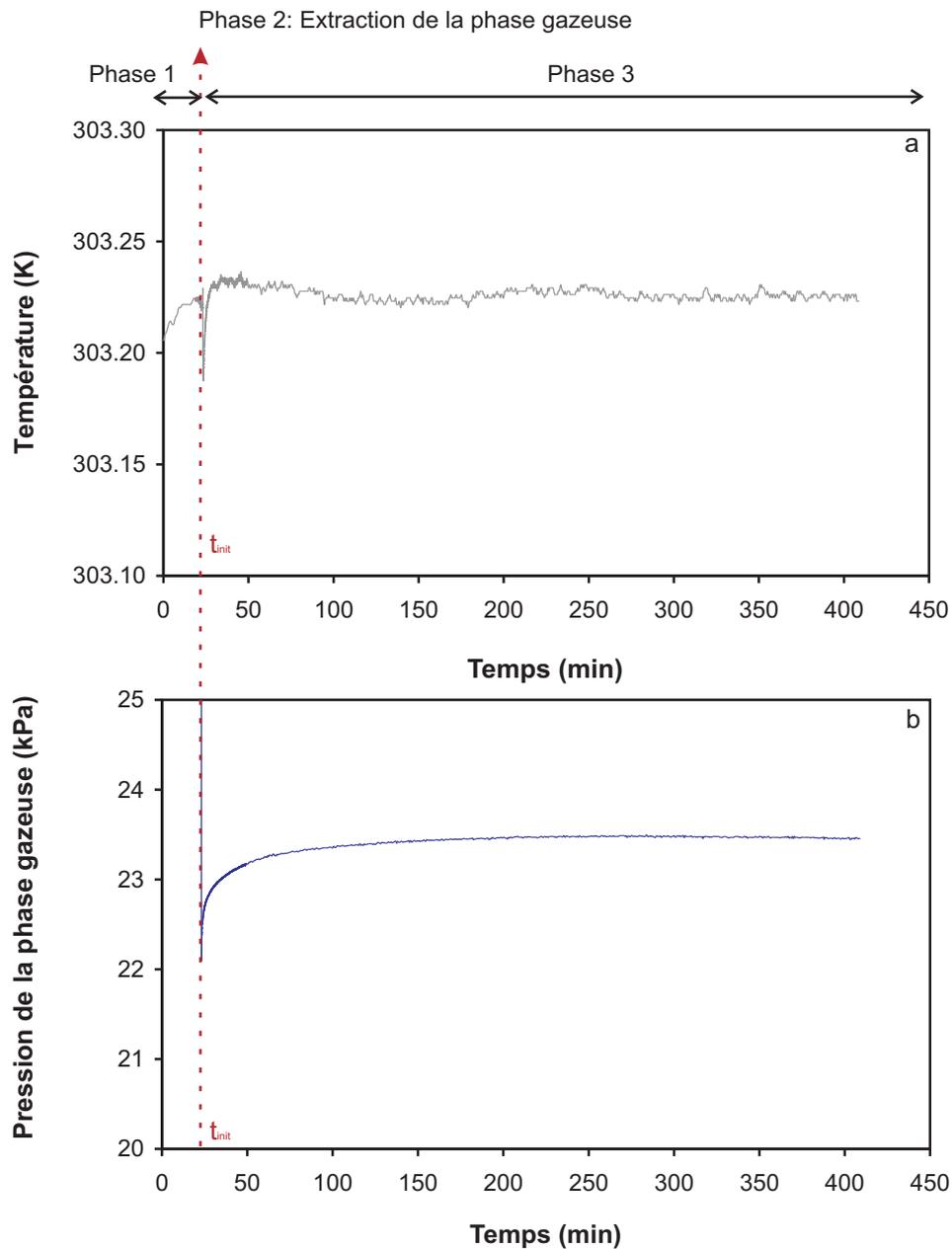


FIG. 3.17 – Mesures de la température de l'échantillon et de la pression de la phase gazeuse pour le SLA avec  $w = 2, 10 \%$  et  $T = 30^\circ C$ .

L'objectif est de remonter à partir de ces mesures expérimentales à la loi de changement de phase (Eq. 3.5) et de déterminer la valeur du coefficient phénoménologique  $L$ . La figure 3.17 donne une évolution typique de la température de l'échantillon  $T$  et de la pression totale de la phase gazeuse  $P_g$  en fonction du temps. Sur cette figure, on note les trois phases caractéristiques des essais :

Phase 1 : *Mise à l'équilibre de l'échantillon.*

Lorsque l'ensemble du dispositif est plongé dans le bain thermostaté, il est nécessaire d'attendre un certain temps afin que le liquide et la vapeur contenus dans les pores de l'échantillon se mettent à l'équilibre.

Phase 2 : *Extraction de la phase gazeuse avec ou sans renouvellement d'air.*

Phase 3 : *Retour à l'équilibre après fermeture de la vanne.*

Cette phase comporte le retour à l'équilibre en pression et en température faisant suite à la phase 2. Elle s'achève dès que la pression partielle de vapeur a atteint sa valeur d'équilibre.

La variation de la pression de la phase gazeuse visible sur le graphe est approximativement de  $1500 Pa$  (Fig. 3.17). Cette valeur est inférieure à la pression partielle de vapeur d'équilibre,  $P_{veq} = 2130 Pa$  à  $w = 2, 10 \%$ . Cela signifie que la première seconde du processus d'évaporation n'a pas été mesurée. On notera que pour cet essai, il n'y a pas de réinjection d'air, et que la pression totale de la phase gazeuse s'établit à  $23,5 kPa$  environ en fin d'expérience.

Les variations de température mesurées par le capteur montrent que le dispositif de régulation thermique assure parfaitement son rôle. Sur la figure 3.17, on peut voir que la chute de température provoquée par la dépression est relativement faible : on note une variation de l'ordre  $0,06 K$ . Cette variation de température peut être estimée à partir de considérations énergétiques. Connaissant la pression partielle de vapeur initiale ( $P_v = 0,2 P_{veq}$ ) et finale ( $P_v = P_{veq}$ ), on détermine la quantité d'eau qui change de phase par l'intermédiaire de la loi des gaz parfaits :

$$\Delta\rho_v = \frac{\eta_g M_l}{RT} P_{veq} (1 - 0,2) = 5,23 \cdot 10^{-3} kg.m^{-3} \quad (3.8)$$

L'évaporation de cette quantité d'eau peut être représentée par un processus en deux étapes. D'abord, l'eau adsorbée sur la surface solide passe à l'état d'eau « libre ». Dans cette transformation, de l'énergie est nécessaire pour casser les interactions d'adsorption entre la phase liquide et la phase solide. Ensuite, cette quantité de liquide change d'état en utilisant la chaleur disponible dans le milieu. L'énergie par unité de masse nécessaire pour la première étape est négligeable devant la chaleur latente de vaporisation (Eq. 4.3, paragraphe 4.3.1). En notant  $L_v$  la chaleur latente de vaporisation de l'eau, l'énergie calorifique nécessaire à l'évaporation est donnée par :

$$E = L_v \Delta\rho_v = 11,8 \cdot 10^3 J.m^{-3} \quad (3.9)$$

Cette quantité d'énergie est prélevée au sol et au liquide, et provoque une chute de la température :

$$Q = (\rho_s C_s + \rho_l C_l) \Delta T \quad (3.10)$$

avec  $C_s$  et  $C_l$  les chaleurs spécifiques de la phase solide et liquide. Nous avons supposé que l'énergie calorifique stockée dans la phase gazeuse était négligeable.

L'égalité des relations (3.9) et (3.10) mène à une chute de température inférieure à  $0,03 K$ , alors que sur la figure 3.17, la chute de température est de  $0,06 K$ . En effet, une partie de la chute est consécutive à la phase d'aspiration.

### 3.3.2 Traitement des données expérimentales

On rappelle que la loi de changement de phase établie dans le paragraphe 2.2 (Eq. 3.5) est de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P_v - P_{veq}}{T} \right) = -L \frac{R^2}{\eta_g M_e^2} \ln \left( \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (3.11)$$

La pression mesurée par le capteur étant celle de la phase gazeuse (Fig. 3.17), il est nécessaire d'en déduire celle de la vapeur. Cela est effectué en fin d'expérience (fin de la phase 3). Après fermeture de la vanne trois voies, la cellule étant un système fermé à température constante, en supposant l'air chimiquement inerte, la quantité d'air représentée par le rapport de la pression d'air sur la température  $P_a/T$  peut être considérée constante au cours du temps. Elle peut être évaluée lorsque l'équilibre complet est atteint au temps  $t_{eq}$  à partir duquel  $P_v/T = P_{veq}/T$ .

$$Si t \geq t_{eq}, \quad \frac{P_a}{T} = \left( \frac{P_g - P_{veq}}{T} \right)_{t \geq t_{eq}}$$

La pression de vapeur d'équilibre de la vapeur d'eau  $P_{veq}$  étant obtenue, à partir de la valeur de la pression de vapeur saturante et de l'activité donnée par l'isotherme de désorption (Eq. 3.7), cette relation permet d'accéder à la variation de la pression de vapeur à tout moment de l'expérience :

$$\frac{P_v}{T} = \frac{P_g}{T} - \frac{P_a}{T} \quad (3.12)$$

A partir des courbes d'évolution de la pression de la phase gazeuse et de la température au cours du temps (Fig. 3.17) et en utilisant l'équation (3.12), il est possible de déterminer l'évolution de la pression partielle de vapeur sur la température  $P_v/T$  (Fig. 3.18).

La relation (3.11) permet de calculer la coefficient phénoménologique  $L$  en fonction du rapport  $P_v/P_{veq}$  pour une teneur en eau  $w$ , une température  $T$  et une pression totale  $P_g$  fixées. Les méthodes de traitement des données utilisent des dérivés, leur évaluation est peu précise lorsqu'on traite des données expérimentales. Trois méthodes de traitement des données (intégration, dérivation, méthode inverse) présentées dans les paragraphes qui suivent ont été successivement élaborées pour faire face à diverses situations.

#### Méthode par intégration

Cette méthode de traitement des données a été établie par Bénet [1981] et utilisée par la suite par Ruiz [1998], Chamhari [2002], Gasparoux [2003], Angellier [2004]. Son utilisation se limite au domaine linéaire où le coefficient phénoménologique est constant.

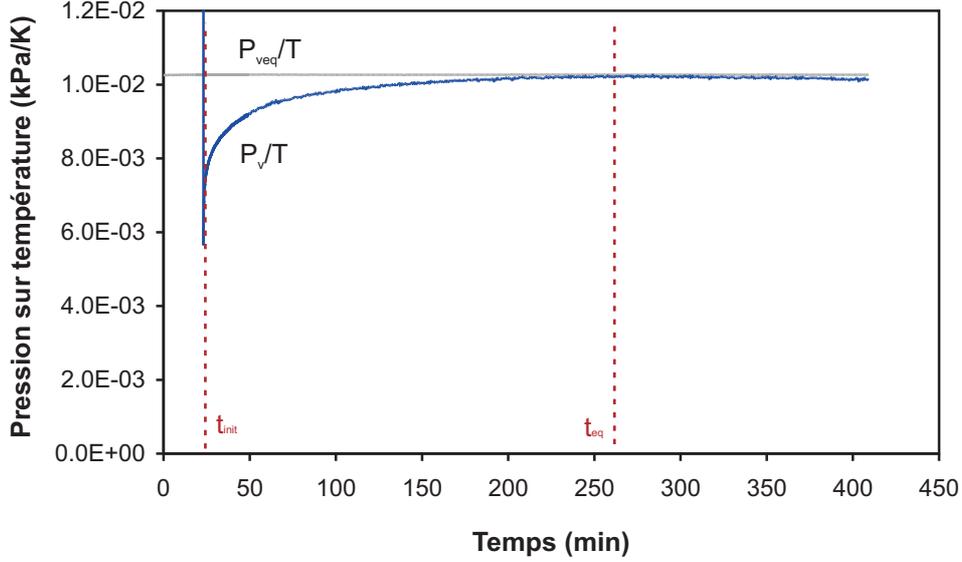


FIG. 3.18 – Evolution de  $P_v/T$  et  $P_{veq}/T$  lors de l'essai pour le SLA à  $w = 2,10 \%$ ,  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 kPa$ .

L'intégration des courbes expérimentales présente l'intérêt de filtrer le bruit de mesure et les oscillations provoquées par la régulation thermique.

La relation (3.11) est intégrée entre un instant  $t$  et l'instant qui correspond à l'équilibre final  $t_{eq}$ . L'écriture de la forme intégrale du bilan de vapeur suppose qu'on néglige la variation de la fraction volumique de la phase gazeuse ( $\eta_g$ ) pendant le retour à l'équilibre. Pour appliquer cette méthode de résolution, il est nécessaire de faire l'hypothèse que le coefficient phénoménologique  $L$  reste constant, ce qui n'est vrai que dans le domaine linéaire. Cette méthode s'applique donc uniquement au domaine proche de l'équilibre. La variation de température relevée sur l'équation (3.8) est bien inférieure au dixième de degré. D'après la figure 3.17, la variation de la teneur en eau  $w$  est de l'ordre de  $10^{-5}$ . Comme il a été vu précédemment, la variation de pression n'a quasiment pas d'influence sur la valeur de la pression de vapeur d'équilibre  $P_{veq}$ . Ces conditions sont celles de l'ensemble des essais et on admettra l'hypothèse de la constance de  $L$  dans le domaine linéaire en intégrant l'équation (3.11) :

$$\int_t^{teq} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P_v - P_{veq}}{T} \right) dt = -L_{eq} \frac{R^2}{\eta_g M_l^2} \int_t^{teq} \ln \frac{P_v}{P_{veq}} dt \quad (3.13)$$

soit

$$\underbrace{\left[ \frac{P_v - P_{veq}}{T} \right]_t - \left[ \frac{P_v - P_{veq}}{T} \right]_{t_{eq}}}_{1^{er} \text{ membre}} = \underbrace{L_{eq} \frac{R^2}{\eta_g M_l^2}}_{\text{Pente PE}} \underbrace{\int_t^{teq} \ln \frac{P_v}{P_{veq}} dt}_{2^{nd} \text{ membre}} \quad (3.14)$$

L'intégrale du second membre de l'équation (3.14) est déterminée, à partir des pressions déduites des mesures expérimentales, par la méthode des trapèzes. On trace ensuite la courbe qui représente la variation du premier membre de l'équation en fonction de

l'intégrale présente dans le second membre (Fig. 3.19). L'analyse de ces courbes permet de fixer le domaine de validité de l'hypothèse de linéarité. Dans ce domaine, le calcul de la pente  $PE$  donne accès au coefficient phénoménologique  $L$ .

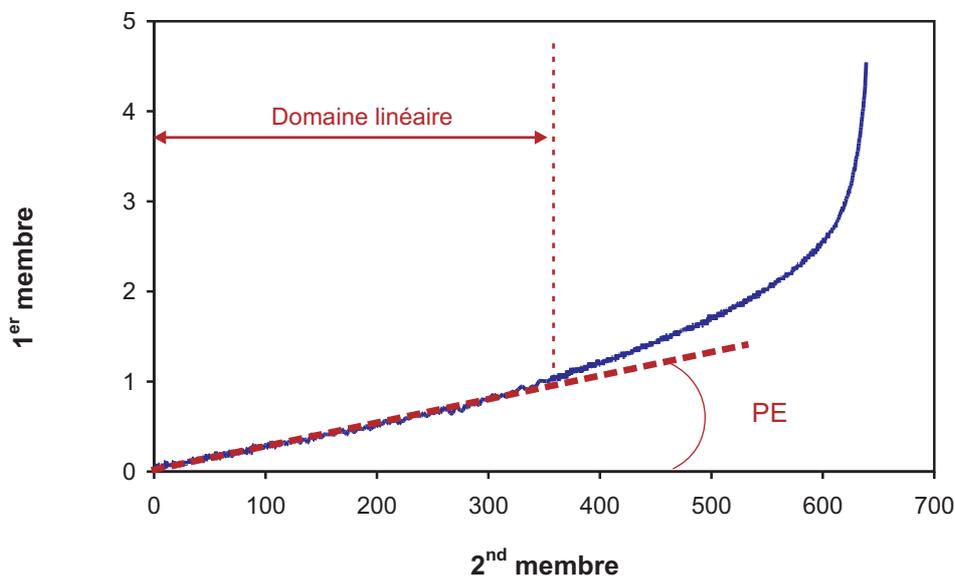


FIG. 3.19 – Evolution du premier membre de l'équation (3.14) en fonction du second membre.

Cette méthode peut être appliquée de deux façons :

- avec un tableur Excel,
- avec un système de traitement des données réalisé sous Labview (Annexe 1).

### Méthode par dérivation

Le souhait d'étudier le comportement du changement de phase loin de l'équilibre a nécessité la mise en place d'une autre méthode de traitement des données, qui ne fait pas l'hypothèse d'un coefficient  $L$  constant : la méthode par dérivation. Elle consiste à calculer le coefficient de changement de phase  $L$ , directement avec la relation (3.11). L'opération de dérivation ayant pour effet d'amplifier les oscillations expérimentales, la courbe de  $(P_v - P_{veq})/T$  doit être préalablement lissée (Fig. 3.20). L'algorithme de lissage utilisé est celui de Savitsky-Golay [Press et al., 1992].

Il s'agit d'un filtrage par moyenne glissante. Il consiste à calculer en chaque point de mesure du signal un polynôme d'ordre  $p$  fixé reproduisant au mieux un ensemble de  $n$  mesures centrées autour de la mesure considérée et de remplacer alors la mesure centrale par la valeur du polynôme en ce point. Il permet d'obtenir un signal qui subit des variations lentes par rapport à la fréquence d'échantillonnage et qui est peu sujet aux bruits de mesure. L'ordre du polynôme de lissage le plus adapté est 4.

Une fois les fonctions lissées, on calcule la dérivée de  $(P_v - P_{veq})/T$  et on en déduit le coefficient  $L$ . Le résultat obtenu dans le cas du SLA pour une température et une teneur en eau fixées est présenté dans la figure 3.21. Sur cette figure, le rapport de la pression partielle de vapeur à sa valeur d'équilibre  $P_v/P_{veq}$  peut être considéré comme un critère

de quantification du non-équilibre. Le voisinage de l'équilibre se situe lorsque le rapport  $P_v/P_{veq}$  est proche de 1.

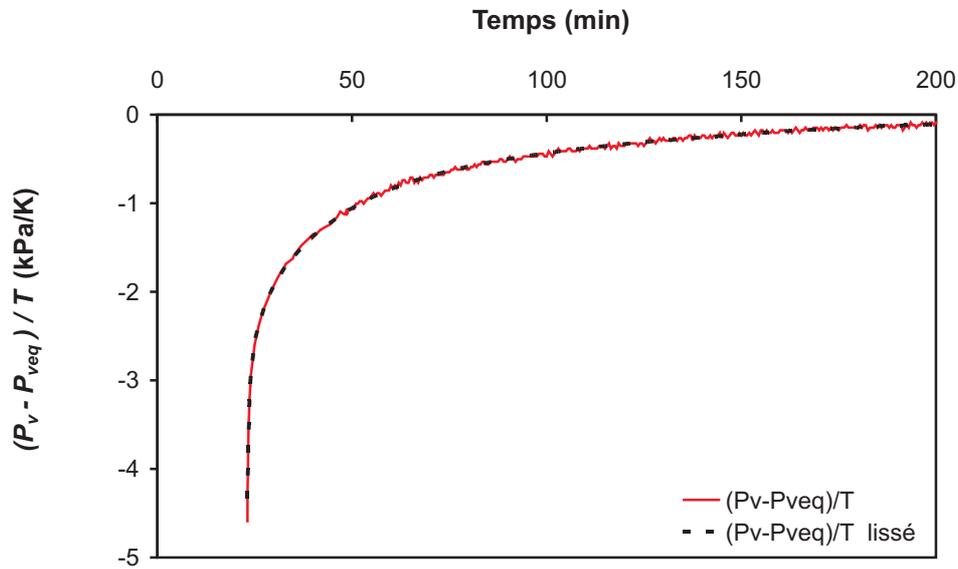


FIG. 3.20 – Lissage de  $(P_v - P_{veq})/T$  pour le SLA à  $w = 2, 10\%$ ,  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20kPa$ .

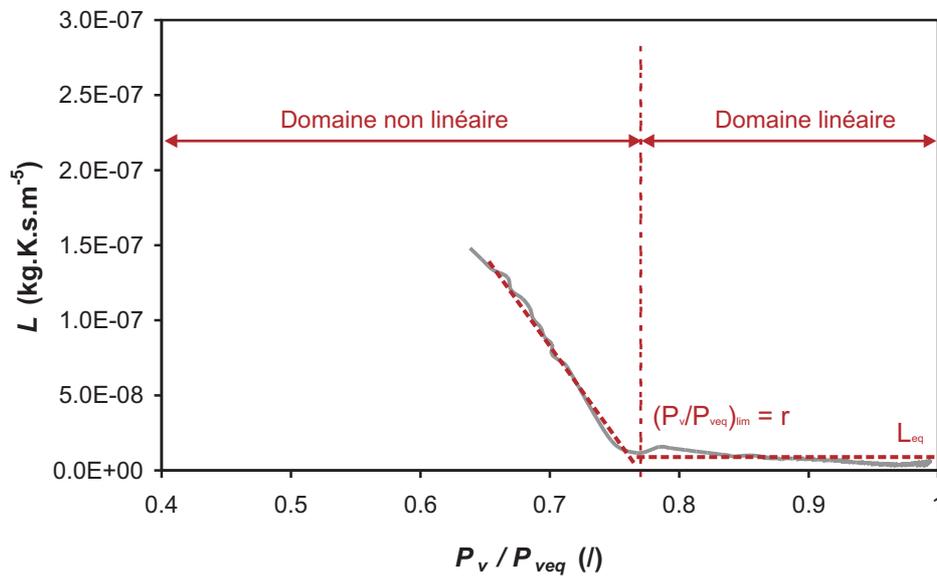


FIG. 3.21 – Evolution du coefficient phénoménologique en fonction de l'humidité relative pour le SLA à  $w = 2, 10\%$ ,  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20kPa$  et schématisation par deux droites.

On distingue clairement sur la figure 3.21, les deux domaines : le premier qui correspond au domaine linéaire où le coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$  est quasi-constant, le second où il varie de façon importante avec le rapport  $P_v/P_{veq}$ .

De la même façon que pour la méthode par intégration, celle-ci peut être utilisée :

- soit avec un programme en langage Python,
- soit avec un système de traitement des données réalisé sous Labview (annexe 1).

### Méthode par approche inverse

Comme on le constate sur la figure 3.21 et ceci est général pour tous les essais (Annexe 3), le coefficient  $L$  peut être modélisé en première approximation par deux droites :

- une constante dans le domaine linéaire,
- une affine dans le domaine non-linéaire.

Ces droites sont définies par différents paramètres  $\zeta_i$  connus grâce aux deux méthodes décrites précédemment :  $L = f(\zeta_i)$ .

L'expérience de changement de phase est simulée numériquement. Les évolutions de  $P_v/T$  et  $P_{veq}/T$  sont recalculées, ce qui donne accès à l'évolution de la pression partielle de vapeur modélisée  $P_{v(mod)}$ . Cette grandeur est comparée à l'évolution de la pression partielle de vapeur expérimentale  $P_{v(exp)}$  (Fig. 3.22). L'écart entre la pression partielle de vapeur modélisée  $P_{v(mod)}$  et celle expérimentale  $P_{v(exp)}$  permet de définir une fonction erreur. On utilise ensuite la méthode de minimisation de Levenberg Marquadt pour identifier les paramètres  $\zeta_i$ .

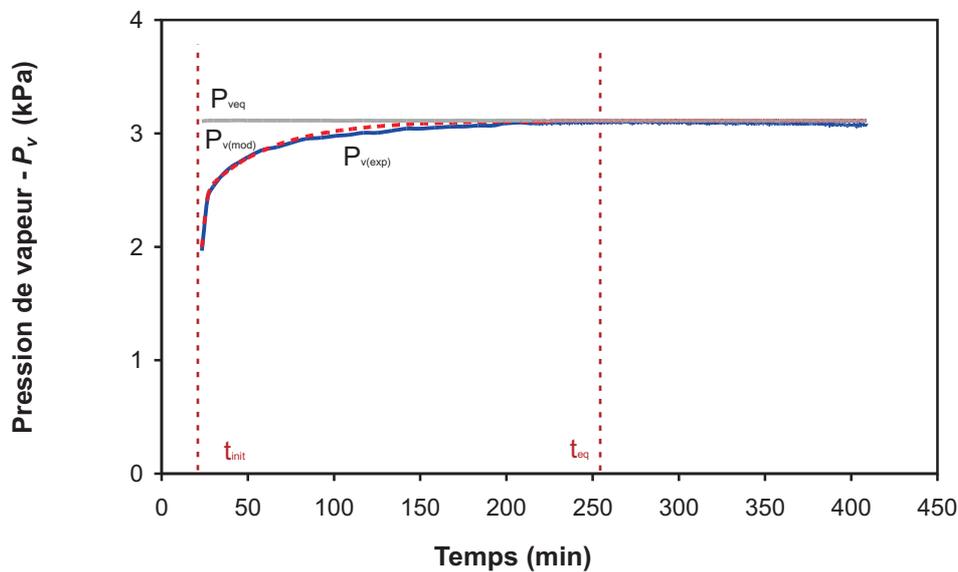


FIG. 3.22 – Comparaison d'un essai expérimental et de sa modélisation pour le SLA à  $w = 2, 10 \%$ ,  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 kPa$ .

On note une bonne modélisation de la pression de vapeur loin de l'équilibre ; par contre dans le domaine proche de l'équilibre, il existe une légère différence entre l'expérience et la modélisation (Fig. 3.22).

### 3.3.3 Modélisation du coefficient phénoménologique de changement de phase

Le coefficient phénoménologique peut donc être modélisé non seulement au voisinage de l'équilibre, mais aussi loin de l'équilibre par la schématisation proposée figure 3.23.

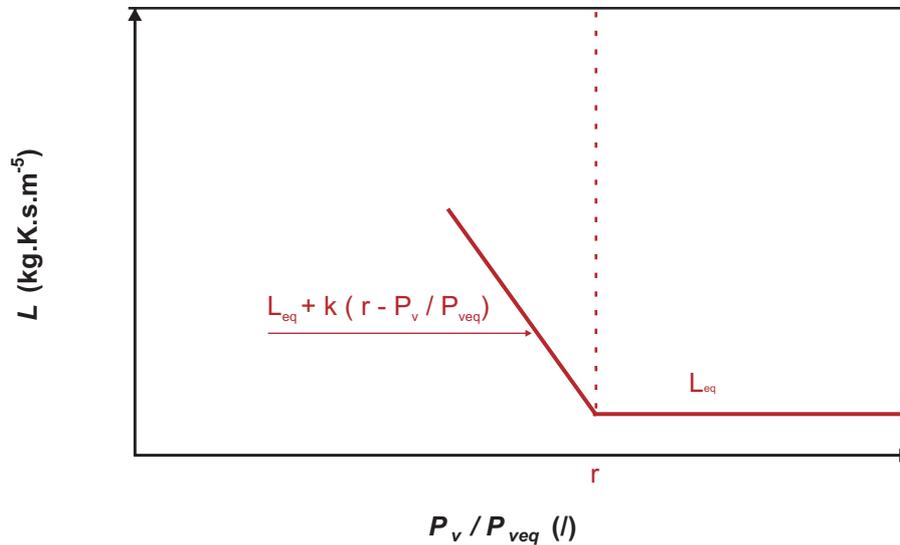


FIG. 3.23 – Modélisation du coefficient phénoménologique de changement de phase.

Vu les résultats présentés figures 3.19 et 3.21, on note clairement l'existence de deux domaines :

- Un pour lequel le coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$  est indépendant du rapport  $P_v/P_{veq}$ . C'est le domaine proche de l'équilibre où la TPI linéaire s'applique.
- L'autre pour lequel le coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$  dépend du rapport  $P_v/P_{veq}$ . Il s'agit du domaine loin de l'équilibre. En première approximation, on supposera que le coefficient phénoménologique évolue linéairement dans ce domaine.

On note  $r$  le rapport  $(P_v/P_{veq})_{lim}$  qui permet de distinguer le domaine proche de l'équilibre du domaine loin de l'équilibre. On adopte donc une modélisation sous forme de deux droites (Fig. 3.23) :

- $L = L_{eq}$  pour  $P_v/P_{veq} \geq r$
- $L = L_{eq} + k * (r - P_v/P_{veq})$  pour  $P_v/P_{veq} \leq r$

Avec cette modélisation, trois grandeurs représentent la réactivité du milieu à un déséquilibre thermodynamique provoquant le changement de phase :

- le coefficient de changement de phase proche de l'équilibre  $L_{eq}$ ,
- l'humidité relative du passage du domaine loin de l'équilibre au domaine proche de l'équilibre  $r$ ,

- la pente  $k$  dans le domaine loin de l'équilibre. La pente représente la vitesse de variation du coefficient  $L$  avec le rapport  $P_v/P_{veq}$ .

## Conclusion

Le principe expérimental consiste à créer de rapides déséquilibres liquide/vapeur à l'intérieur d'un milieu poreux à diverses teneurs en eau. Les hypothèses qui ont permis d'établir la loi de changement de phase devaient être prises en compte et respectées dans l'élaboration du dispositif. Lors de la mise en place du dispositif, tout a été mis en œuvre pour limiter au maximum les effets parasites qui pourraient perturber des mesures aussi fines. L'inventaire des sources d'erreurs mettront cela en évidence dans le chapitre suivant. L'ensemble des matériaux utilisés, ainsi que les essais réalisés pour décrire l'état de l'eau dans ces milieux à l'équilibre thermodynamique, sont présentés. L'analyse des données expérimentales (température et pression de la phase gazeuse) par différentes méthodes (méthodes par intégration, par dérivation et par approche inverse) permet de remonter au coefficient phénoménologique de changement de phase. A l'issue de ce chapitre, on note clairement l'existence de deux régimes bien distincts : un qualifié de « linéaire » où le coefficient phénoménologique est constant et un autre, dit « non-linéaire », où le coefficient phénoménologique est fonction du rapport de la pression de vapeur à sa valeur d'équilibre  $P_v/P_{veq}$ , ce dernier étant un indicateur du déséquilibre.



# Chapitre 4

## Etude expérimentale de retours à l'équilibre consécutifs à l'évaporation de l'eau dans un sol

### 4.1 Essais de référence du changement de phase liquide/vapeur

La série d'essais, qui servira de référence par la suite, sera celle réalisée sur le SLA à une température de  $30^{\circ}C$  et une pression de  $20\text{ kPa}$ . On se propose, dans ce cas, de déterminer les paramètres permettant une modélisation du coefficient  $L$  en fonction de la teneur en eau  $w$ .

Ces essais sont réalisés pour des teneurs en eau variant de 2 % à 12 %. En dessous de 2%, le sol est pulvérulent et il est difficile de réaliser correctement l'échantillon. En dessus de 12%, on se situe dans une zone où la phase gazeuse n'est pas continue. Le phénomène de changement de phase ne peut être déclenché et le coefficient phénoménologique de changement de phase n'est pas mesurable dans ce domaine.

Les résultats de l'identification des grandeurs caractéristiques du phénomène de changement de phase en fonction de la teneur en eau obtenus avec la méthode par intégration pour le domaine proche de l'équilibre et avec la méthode dérivation pour le domaine loin de l'équilibre sont reportés dans le tableau 4.1.

Certaines courbes représentatives du coefficient phénoménologique  $L$  en fonction du rapport de la pression partielle de vapeur sur la pression partielle de vapeur d'équilibre  $P_v/P_{veq}$  obtenues avec la méthode par dérivation sont tracées figure 4.1 (paragraphe 3.3.2). Pour ces essais de référence, les mesures et les résultats obtenus par la méthode par intégration sont présentés en annexe 2, et ceux obtenus avec la méthode par dérivation en annexe 3.

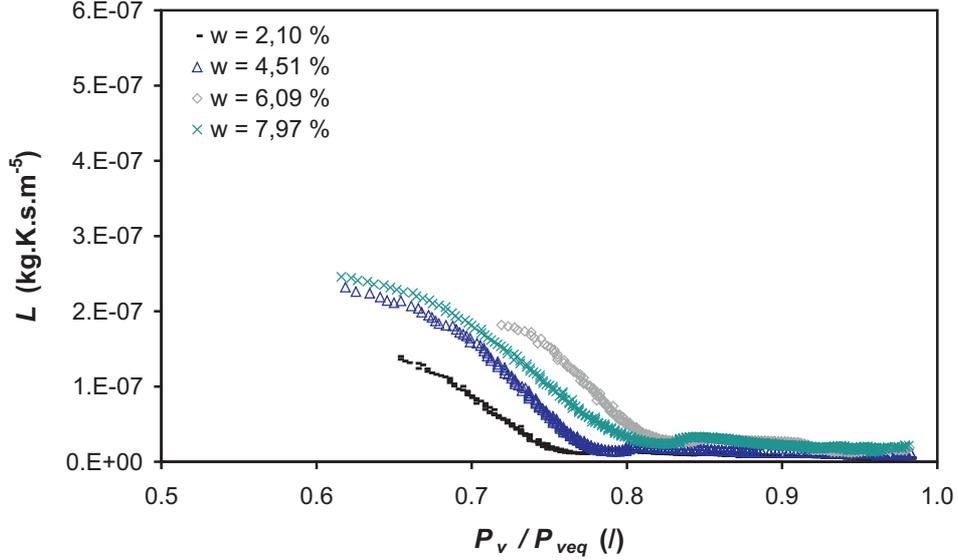


FIG. 4.1 – Coefficients phénoménologiques  $L$  pour différentes teneurs en eau en fonction du rapport  $P_v/P_{veq}$  obtenus avec la méthode par dérivation à  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 kPa$ .

TAB. 4.1 – Grandeurs caractéristiques de l’essai de changement de phase pour le SLA à  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 kPa$ .

Teneur en eau $w$ %	$L_{eq}$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$	$r$ %	$k$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$
2,10	$5,22.10^{-9}$	0,77	$1,35.10^{-6}$
3,22	$1,11.10^{-8}$	0,86	$1,42.10^{-6}$
4,51	$1,13.10^{-8}$	0,78	$1,74.10^{-6}$
6,09	$1,59.10^{-8}$	0,83	$1,50.10^{-6}$
7,97	$2,10.10^{-8}$	0,81	$1,31.10^{-6}$
8,57	$1,92.10^{-8}$	0,65	$6,54.10^{-7}$
10,39	$1,90.10^{-8}$	0,70	$2,10.10^{-7}$
10,89	$1,76.10^{-8}$	0,80	$1,94.10^{-8}$
11,74	$1,38.10^{-8}$	0,70	$4,11.10^{-7}$

#### 4.1.1 Domaine proche de l’équilibre

Près de l’équilibre, quand  $P_v/P_{veq} \geq r$ , le coefficient phénoménologique  $L_{eq}$  est donné en fonction de la teneur en eau sur la figure 4.2. L’allure du coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l’équilibre  $L_{eq}$  est similaire à celle obtenue par Bénét [1981], Ruiz [1998] et Chammari [2002], à savoir une allure en forme de cloche. Cette forme typique peut être analysée en se référant à l’état hydrique du sol :

- $0 < w < w_{opt}$

Dans cette gamme de teneurs en eau, l’effet hygroscopique se fait sentir. Dans ce domaine, l’eau est partiellement adsorbée à la surface des grains. La surface d’échange

eau liquide/phase gazeuse ne varie quasiment pas. L'énergie de liaison entre l'eau et les grains du sol augmente lorsque la teneur en eau  $w$  tends vers 0.

–  $w_{opt} < w < w_{max}$

L'eau est dans un état « libre », et les effets hygroscopiques sont négligeables. Au fur et à mesure que la teneur en eau augmente, la fraction volumique de la phase gazeuse diminue et la surface de l'interface liquide/gaz disponible pour l'évaporation diminue. Lorsque la teneur en eau  $w$  augmente, une partie de la phase gazeuse se retrouve piégée sous forme de bulles et ne participe pas au changement de phase. Dans ce domaine de teneurs en eau, le temps de retour à l'équilibre varie peu, mais la quantité de matière qui s'évapore diminue, ce qui fait baisser le coefficient de changement de phase.

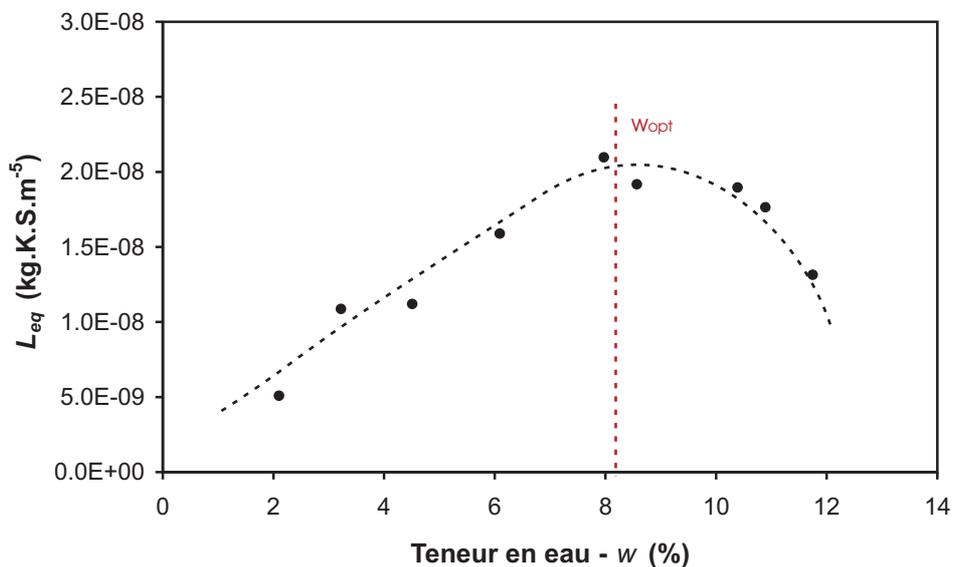


FIG. 4.2 – Coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA à  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 \text{ kPa}$ .

L'allure en cloche de la courbe présentée figure 4.2 résulterait de la compétition entre deux paramètres ayant des actions antagonistes sur le coefficient  $L$  :

- l'énergie de liaison qui augmente lorsque la teneur en eau diminue,
- la surface d'échange liquide/gaz qui diminue lorsque la teneur en eau augmente.

#### 4.1.2 Domaine loin de l'équilibre

La limite du domaine linéaire est définie par  $r$ , rapport de la pression partielle de vapeur sur la pression partielle de vapeur d'équilibre. La figure 4.3 représente la variation de ce coefficient en fonction de la teneur en eau  $w$ . En dehors du domaine linéaire, c'est à dire, loin de l'équilibre, la cinétique de changement de phase est caractérisée par la pente  $k$ . Cette caractéristique est présentée en fonction de la teneur en eau  $w$  sur la figure 4.4.

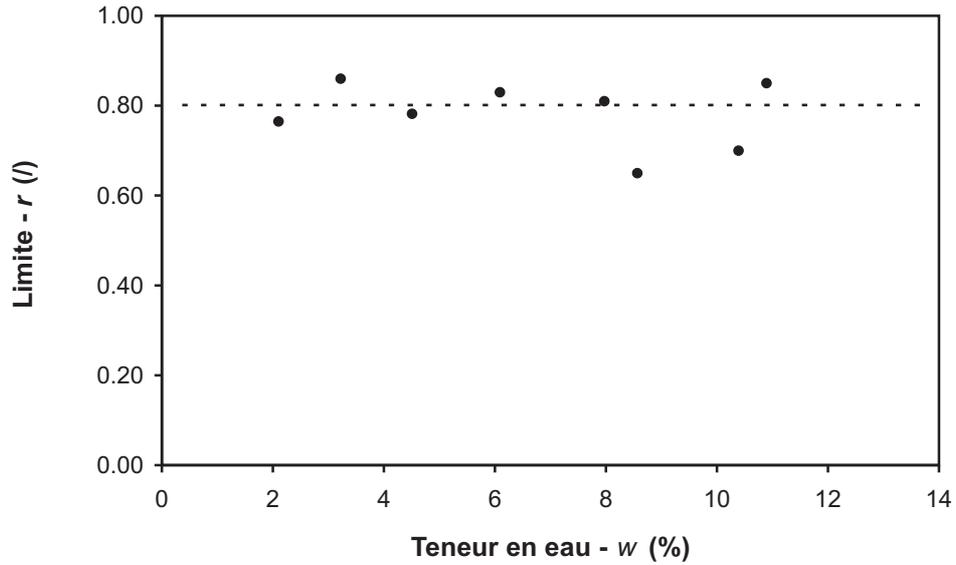


FIG. 4.3 – Limite  $r$  en fonction de la teneur en eau pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20kPa$ .

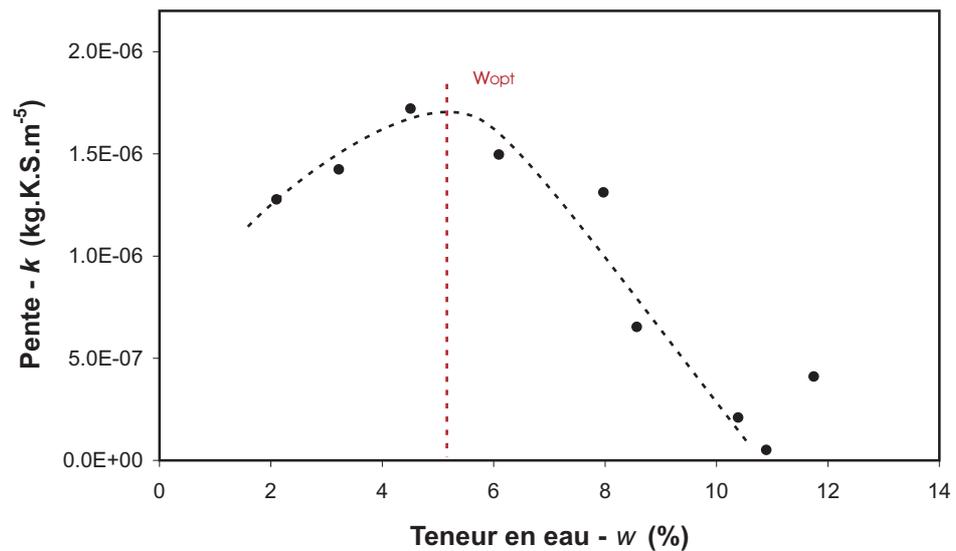


FIG. 4.4 – Pente  $k$  en fonction de la teneur en eau pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20kPa$ .

On constate sur cette figure que le coefficient  $r$  qui représente la limite du domaine proche de l'équilibre ne semble pas influencé par la teneur en eau. La variation du paramètre  $k$  en fonction de la teneur en eau présente la même allure que le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ . Les mêmes constatations que précédemment peuvent être formulées. La microstructure du sol et son comportement hygroscopique jouent un rôle majeur dans le phénomène de changement de phase.

## 4.2 Vérification des hypothèses de base et analyse des sources d'erreurs

Une hypothèse forte sur l'analyse de l'expérience est l'homogénéité de l'état de l'échantillon de sol au cours de la phase de retour à l'équilibre. Les expériences qui vont être décrites ont pour objet de tenter de valider cette hypothèse. On examinera ensuite les possibilités d'erreurs lors de la manipulation.

### 4.2.1 Homogénéité des paramètres

#### Températures de l'échantillon et pressions de la phase gazeuse

Dans le dispositif utilisé (Fig. 3.3), un seul capteur mesure les variations de la pression de la phase gazeuse. La mesure de la pression a été volontairement placée en opposition de l'orifice de dépression par rapport à l'échantillon. L'information doit traverser l'échantillon pour atteindre le capteur, on constate sur toutes les expériences une quasi-instantanéité entre la chute de pression imposée et la réponse du capteur. Ceci tendrait à montrer que l'uniformité des pressions est réalisée.

Cependant, pour aller plus loin dans cette analyse, un porte-échantillon spécifique a été réalisé dans l'optique de vérifier l'hypothèse d'une absence de gradient de température et de pression dans l'échantillon. A ce porte-échantillon sont associés différents systèmes de mesure (Fig. 4.5 et 4.6) :

- le capteur de pression et de température Orion, qui est celui utilisé dans les expériences de changement de phase,
- 3 thermocouples placés en périphérie de l'échantillon,
- le capteur de pression Druck, dont la plage de mesure est comprise en 0 et 100  $kPa$ .

Le programme réalisé sous Labview permet l'acquisition des mesures pour le capteur Druck et les thermocouples (annexe 1).

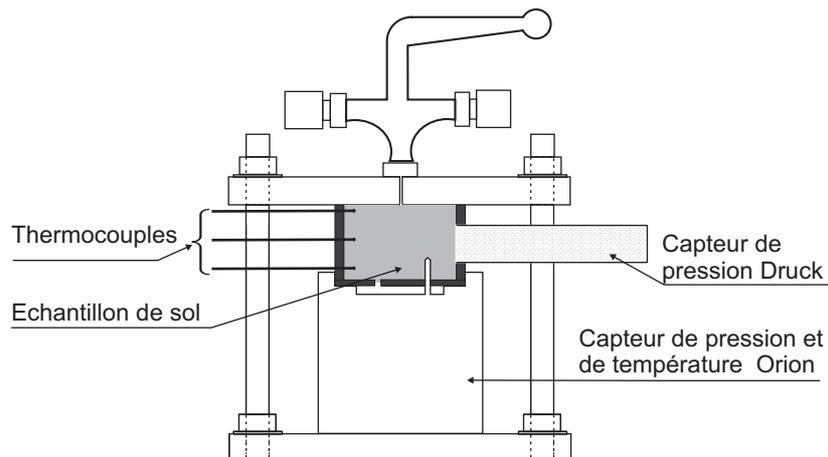


FIG. 4.5 – Dispositif expérimental de vérification de l'uniformité des pressions et des températures.

Les résultats obtenus sont présentés figure 4.7 pour les pressions et figure 4.8 pour les températures.

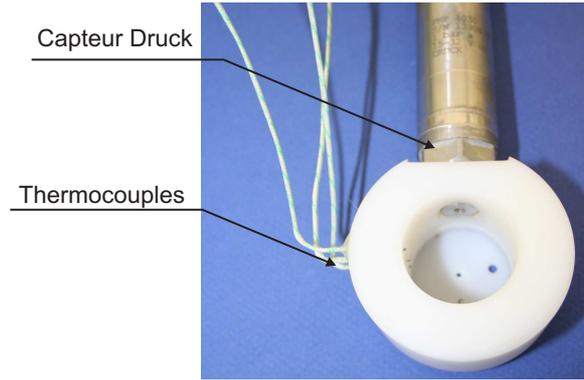


FIG. 4.6 – Porte-échantillon spécifique pour la vérification de l'uniformité des pressions et des températures.

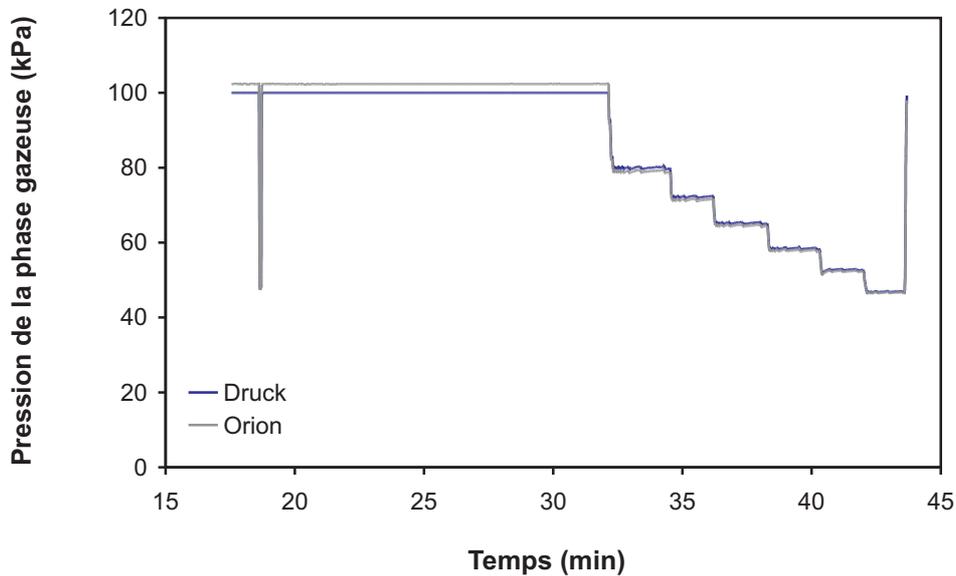


FIG. 4.7 – Comparaison des pressions mesurées par le capteur Orion et le capteur Druck.

En ce qui concerne la pression, on note une bonne uniformité dans l'échantillon ainsi qu'une instantanéité de la réponse des capteurs à la sollicitation. Il faut noter que la différence de pression mesurée entre 18 et 32 minutes ne doit pas être prise en compte car le capteur Druck ne peut pas mesurer de pression au delà de  $100\text{ kPa}$  et devient imprécis dans ce voisinage de pression.

En ce qui concerne la température, l'essai a été réalisé dans l'air et non dans un bain thermostaté, car le capteur Druck ne peut pas être immergé. Malgré cela, on note une bonne uniformité de température au bord de l'échantillon pour les trois thermocouples (Fig. 4.8). Par contre, la température mesurée par le capteur Orion est plus élevée d'environ  $2^{\circ}\text{C}$  au début de l'expérience. Ceci est à attribuer à la conception de ce capteur ; comme on le voit figure 3.6, le thermocouple est placé à l'intérieur d'un tube d'acier qui assure sa protection et l'étanchéité du capteur. Cependant, ce tube crée un pont thermique avec la masse métallique du capteur, responsable d'une inertie thermique importante. Ceci

a pour effet de lisser les températures comme on peut le voir figure 4.8. Cette divergence peut affecter l'exploitation de la loi de changement de phase, en particulier pour l'étude dans le domaine loin de l'équilibre (Eq. 3.11). Pour vérifier ceci, une exploitation de l'expérience ( $w = 2,10\%$ ,  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20\text{ kPa}$ ) avec la méthode par dérivation a été réalisée en introduisant les informations des thermocouples dans le traitement des données (Fig. 4.9).

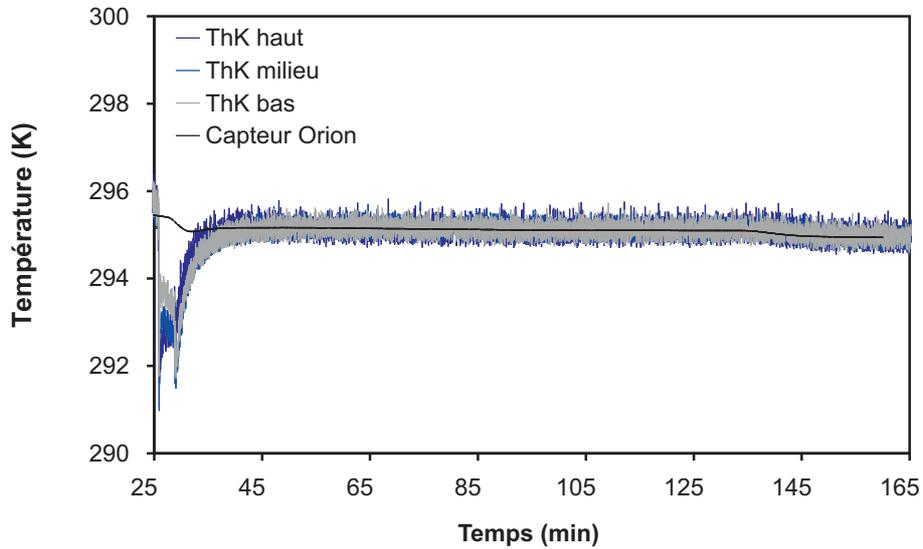


FIG. 4.8 – Comparaison des températures mesurées par le capteur Orion et les thermocouples.

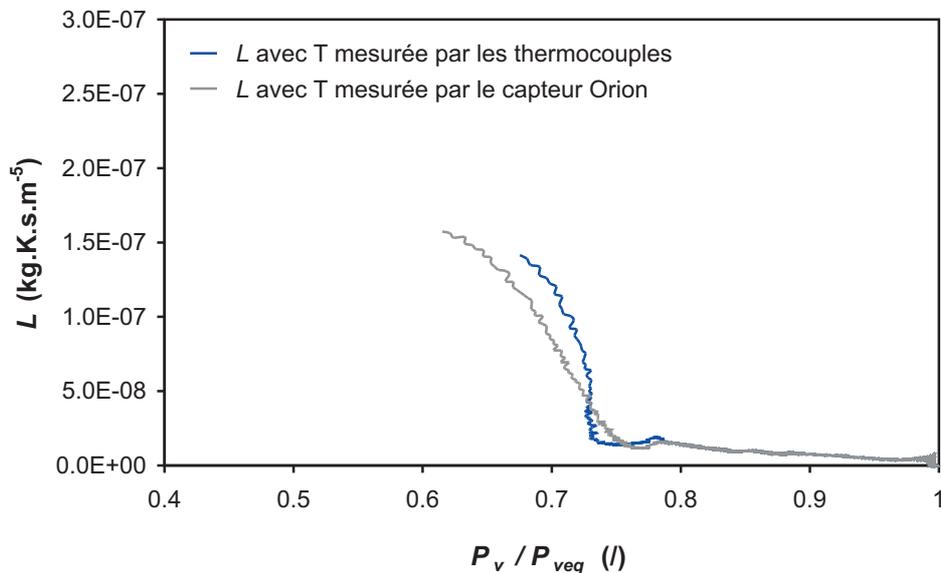


FIG. 4.9 – Comparaison des coefficients phénoménologiques  $L$  obtenus avec les mesures de température effectuées par le capteur Orion et celles effectuées par les thermocouples.

On note une divergence notable. La prise en compte d'une chute de température plus importante (thermocouples) se traduit par une augmentation de la pente dans la partie

non-linéaire. Cependant l'utilisation de thermocouples se heurte à une difficulté majeure : l'apparition de micro-fuites qui perturberaient considérablement les mesures. Pour cela, par la suite, nous avons conservé les données du capteur Orion, tout en sachant que les valeurs de pentes calculées sont sous-évaluées. Il faut d'autre part noter que, l'immersion dans le bain thermostaté aurait pour effet de réduire la différence de température.

## Teneurs en eau

Une forte hétérogénéité de teneurs en eau pourrait avoir pour effet une redistribution lente de l'eau au sein du milieu. Ceci pourrait alors être interprété comme un changement de phase d'équilibre et intervenir dans la détermination du coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$ . Pour tester l'influence d'une hétérogénéité de teneurs en eau, des échantillons ont été confectionnés de telle sorte que la moitié de l'échantillon soit à une teneur en eau et l'autre moitié à une teneur en eau différente. Le premier essai a été réalisé pour des teneurs en eau de 4 % et 8 %, les deux essais suivants ont été réalisés pour des teneurs en eau de 3 % et 8 %. Pour les deux derniers essais, la position de la teneur en eau maximale par rapport au capteur a été inversée, afin de s'assurer qu'il ne s'agisse pas d'un paramètre qui modifie le résultat. Les trois essais sont réalisés dans les conditions de l'essai de référence, à savoir une température de  $30^{\circ}C$  et une pression de  $20\text{ kPa}$ .

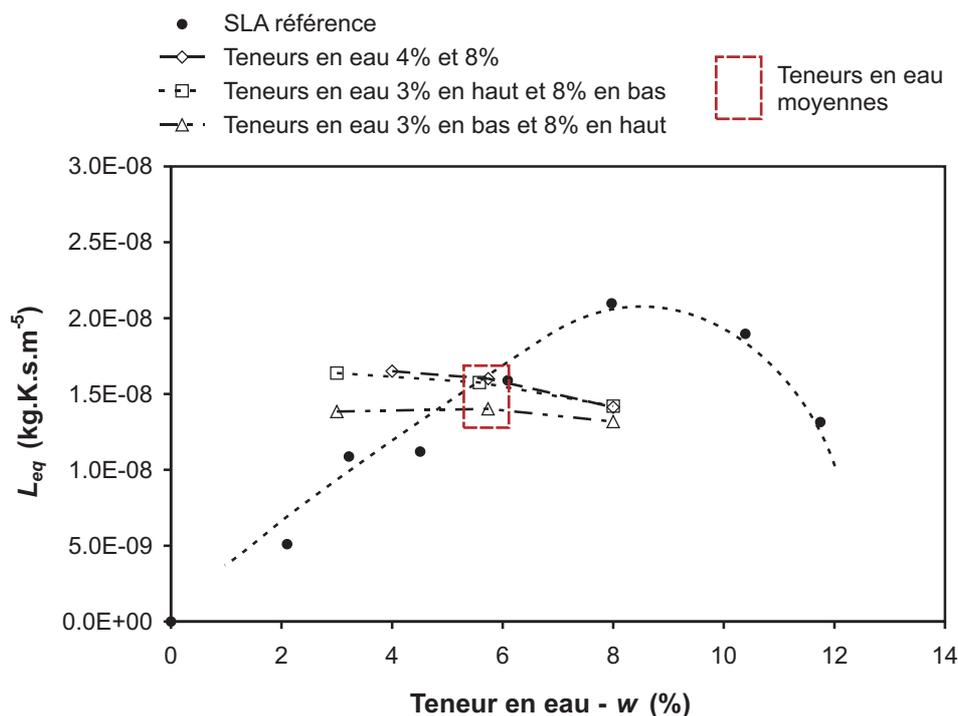


FIG. 4.10 – Influence d'une hétérogénéité de teneurs en eau dans l'échantillon sur le coefficient phénoménologique  $L_{eq}$ .

Lors du traitement des données intervient l'activité, qui est fonction de la teneur en eau. Trois cas de calcul de l'activité ont donc été considérés, celui avec la teneur en eau maximale, celui avec la teneur en eau minimale et enfin celui avec la teneur en eau moyenne.

Les résultats présentés figure 4.10 tendent à montrer que ceux obtenus avec la teneur en eau moyenne correspondent à la courbe de référence du SLA. Ceci montre que des hétérogénéités de teneurs en eau, qui sont volontairement plus fortes que celles créées lors des essais, n'influent pas sur la courbe dès lors qu'on utilise la teneur en eau moyenne. Il se peut, d'autre part, que cela soit dû au fait que les teneurs en eau de l'échantillon se rééquilibrent durant la phase de mise à l'équilibre thermique lors de l'essai de changement de phase (paragraphe 3.3.1). On en conclut que les hétérogénéités de teneurs en eau dans l'échantillon n'ont qu'une très faible influence sur le coefficient de changement de phase à condition d'utiliser la teneur en eau moyenne de l'échantillon pour paramétrer l'état hydrique.

### Texture du sol dans le cas d'un mélange

Lorsqu'on va créer le matériau artificiel composé de SLA et de sable, il se peut qu'un mauvais mélange de l'échantillon influe grandement sur le comportement du matériau. Deux essais à des teneurs en eau de 5,5 et 8 % ont été réalisés pour voir l'influence d'une hétérogénéité de matière sur le coefficient phénoménologique de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ . Chaque échantillon a été confectionné de telle sorte qu'une moitié de l'échantillon soit préparée avec du SLA et l'autre avec du sable.

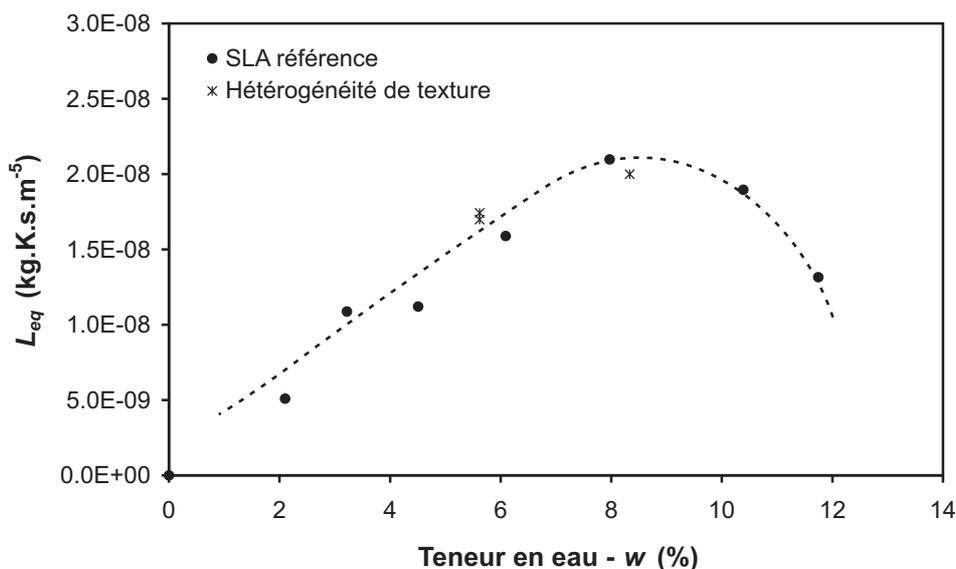


FIG. 4.11 – Influence d'une hétérogénéité de texture dans l'échantillon sur le coefficient phénoménologique  $L_{eq}$ .

Lors du traitement des données, il faut prendre en compte l'activité :

- pour l'essai à 8 %, l'activité vaut 1 aussi bien pour le sable que pour le SLA,
- pour l'essai à 5,5 %, l'activité est légèrement différente (1 pour le sable et 0,975 pour le SLA) ; le calcul du coefficient  $L$  a donc été réalisé pour ces deux activités.

Pour ces deux essais, le SLA a été positionné en partie inférieure de l'échantillon, i.e. côté capteur. Il est, en effet, impossible de positionner le sable en partie inférieure, car il se détache de l'échantillon et passe à travers les orifices du porte-échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4.11.

On constate que les coefficients obtenus sont proches de la courbe de référence du SLA pur. L'ajout de sable en partie supérieure de l'échantillon semble n'avoir eu aucune influence sur le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre. Il se peut que cette hétérogénéité influe plus dans le domaine loin de l'équilibre. Ce premier résultat sous entend déjà le rôle fondamental que doit jouer l'argile dans le phénomène mesuré.

## 4.2.2 Analyse des sources d'erreurs

### Nucléation

Le changement de phase fait suite au déséquilibre macroscopique créé : il peut comprendre un ou plusieurs des phénomènes suivants, à savoir : la nucléation (hétérogène ou homogène) et le changement de phase d'interface.

#### 1. Evaporation normale

Elle correspond à la vaporisation au niveau de l'interface liquide/vapeur (la nucléation de bulle de vapeur n'intervient pas). Le flux est gouverné par les équations de Hertz-Knudsen (paragraphe 1.2.1). On suppose que ce type d'évaporation est prédominant dans le phénomène que l'on mesure.

#### 2. Nucléation homogène ou cavitation

La première phase de ce phénomène se produit lorsque la pression d'un liquide chute sous sa pression de vapeur saturante. Elle se traduit par la formation de bulles de gaz provenant de la vaporisation du liquide. La seconde phase se produit lorsque la pression remonte au-dessus de la pression de vapeur. Elle se traduit par l'implosion de la bulle de gaz. Cependant, la pression imposée est de  $20\text{ kPa}$ , ce qui nous permet de faire des essais jusqu'à une température de  $60^\circ\text{C}$  tout en restant au-dessus de la pression de vapeur saturante. Notons d'autre part que la pression de vapeur d'équilibre diminue avec la teneur en eau suivant l'isotherme.

#### 3. Nucléation hétérogène

Dans le cas de notre milieu, elle est très difficile à quantifier. La nucléation des bulles de vapeur s'initie, de façon hétérogène, depuis une variété de défauts tels que des impuretés solides ou gazeuses, ou à partir de rugosité sur la surface solide. Leur diamètre est typiquement inférieur à  $100\text{ nm}$  et leur croissance est rapide. Suivant qu'ils atteignent ou non la taille critique, les embryons poursuivent leur croissance ou disparaissent.

Pour limiter le phénomène de nucléation hétérogène, l'eau utilisée pour préparer les échantillons est de l'eau distillée, qui est en plus dégazéifiée. En revanche, il est difficile de savoir si à la pression étudiée, il y a apparition d'embryons de vapeur sur la surface solide.

### Effets d'échelle

Le modèle macroscopique, que nous utilisons, repose sur une notion intuitive d'échantillon, qui permet de définir des grandeurs moyennes attachées au milieu. La notion de

volume élémentaire représentatif (V.E.R.) consiste à associer à un point mathématique les propriétés d'un volume suffisamment représentatif pour définir ou mesurer des propriétés moyennes du milieu [Bear, 1972]. Le V.E.R. peut être défini comme le fait De Marsily [1981] :

- il doit être suffisamment grand pour contenir un grand nombre de pores de manière à pouvoir y définir une propriété moyenne globale avec l'assurance que l'effet de fluctuation d'un interstice à un autre sera négligeable,
- il doit être suffisamment petit pour que les variations des propriétés d'un domaine au domaine voisin puissent être approchées par des fonctions continues sans introduire d'erreur décelable par les instruments de mesure à l'échelle macroscopique.

A cette échelle d'étude, le milieu poreux est équivalent à une superposition de milieux continus définis par des grandeurs moyennes.

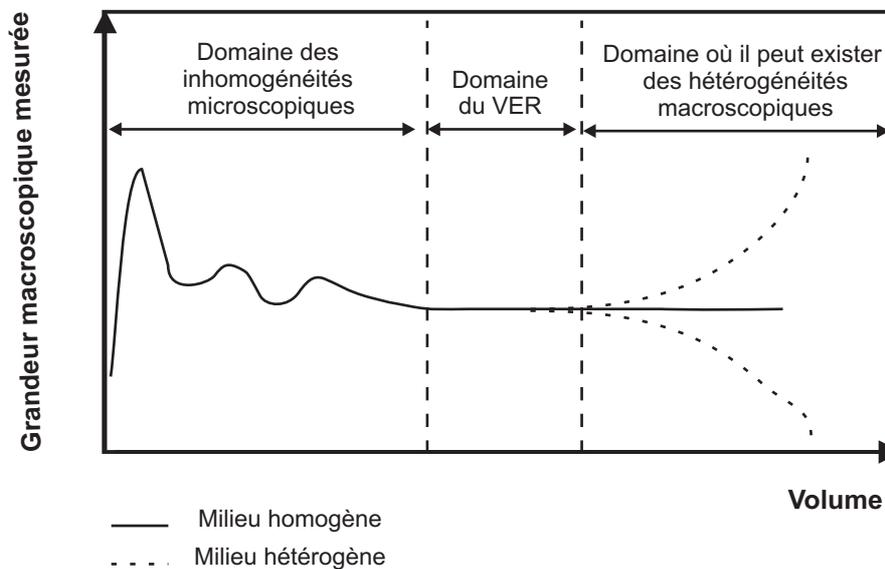


FIG. 4.12 – Définition du volume élémentaire représentatif [Bear, 1972].

La taille du V.E.R. est généralement définie par l'apparition d'un palier dans la courbe reliant une propriété du milieu à la taille du volume d'observation (Fig. 4.12). Mais rien ne permet d'affirmer que ce palier existe toujours. La taille du V.E.R. reste donc assez arbitraire [De Marsily, 1981]. Zhang et al. [2000] vérifient même expérimentalement que cette taille varie dans l'espace et en fonction de la propriété étudiée. Ils rectifient la définition de Bear [1972] en ajoutant à la stabilisation de la valeur moyenne un coefficient de variation de la variable qui doit être inférieur à une valeur seuil.

Pour vérifier que la taille de l'échantillon du sol choisie lors des essais correspond à un V.E.R., nous avons fait varier la hauteur de l'échantillon. Sur la figure 4.13, on observe que lorsqu'on prend un échantillon de hauteur inférieure à la hauteur adoptée pour établir la courbe de référence du SLA, il n'y a aucune influence sur le coefficient phénoménologique de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre. En revanche, lorsqu'on double la hauteur de l'échantillon, on crée des hétérogénéités lors du compactage et le coefficient phénoménologique de changement de phase en est affecté. La principale hétérogénéité créée est celle de la compacité. En effet, la mise en forme de l'échantillon se fait par compactage en partie supérieure (Fig. 3.8), si l'échantillon est

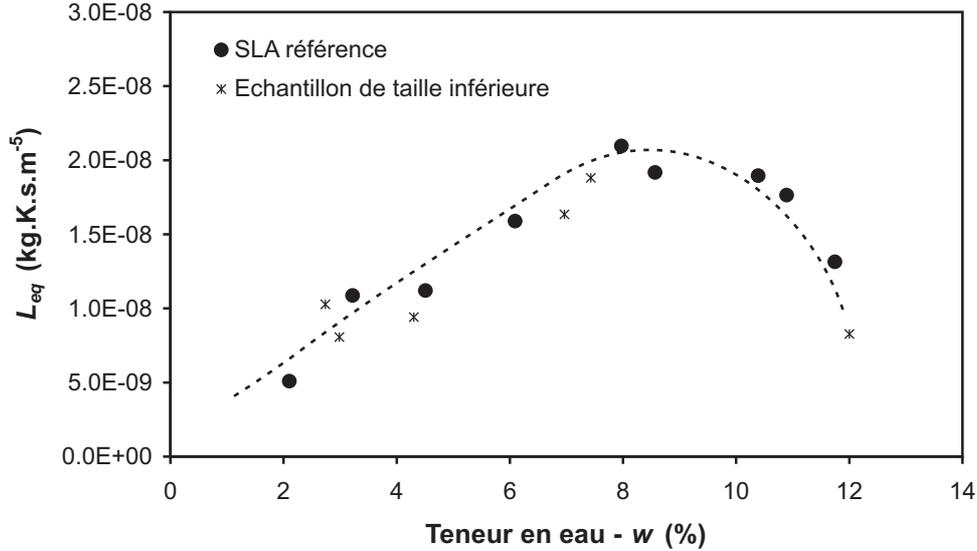


FIG. 4.13 – Etude de l’effet d’échelle sur le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l’équilibre  $L_{eq}$ .

trop élancé, on obtiendra un gradient de porosité. Ceci est vérifié car, une fois l’échantillon séché à l’étuve, la partie supérieure est très rigide et difficile à démouler, alors que le fond de l’échantillon n’est pas du tout compact.

### Allure des courbes

La figure 4.14 présente l’évolution de la pression de la phase gazeuse sur la température  $P_g/T$  pour le SLA à une teneur en eau de 2, 10%, une température de 30°C et une pression de la phase gazeuse de 20kPa. Elle montre que la variation de pression de la phase gazeuse est de l’ordre de 1500Pa entre  $t_{init}$  et  $t_{eq}$ , soit  $6Pa.min^{-1}$ . Ceci est particulièrement faible et toute erreur de manipulation, toute fuite ou point de condensation vient perturber de manière notable l’essai. Dans l’expérience idéale, le rapport  $P_g/T$  est constant lorsque l’équilibre est atteint. Cependant, nous avons été confrontés, pour certaines courbes, à deux anomalies bien distinctes :

- les courbes où le rapport de la pression de la phase gazeuse à la température  $P_g/T$  est croissant au cours du temps,
- les courbes où le rapport de la pression de la phase gazeuse à la température  $P_g/T$  se stabilise pendant une certaine durée (plus ou moins longue suivant l’expérience) puis décroît (plus ou moins fortement) au cours du temps.

Après plusieurs essais, il s’est avéré que les courbes à  $P_g/T$  croissante étaient liées à une mauvaise fermeture de la vanne trois voies, c’est à dire que la position 1 (Fig. 3.7) n’était pas correctement atteinte. Ce résultat est confirmé par le fait que, dans ce cas, la pression de la phase gazeuse  $P_g$  augmente d’une valeur supérieure à la pression de vapeur d’équilibre  $P_{veq}$ . Ces essais ont été rejetés. Seuls les résultats avec la rapport  $P_g/T$  stable ou décroissant ont été pris en compte. Pour évaluer le rapport  $P_a/T$ , il convient de tracer l’asymptote au sommet de la courbe. Le tracé de cette asymptote est délicat et on se propose de voir l’influence de la variation de la pente sur le coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l’équilibre avec une pression de retour à l’équilibre de 20 kPa.

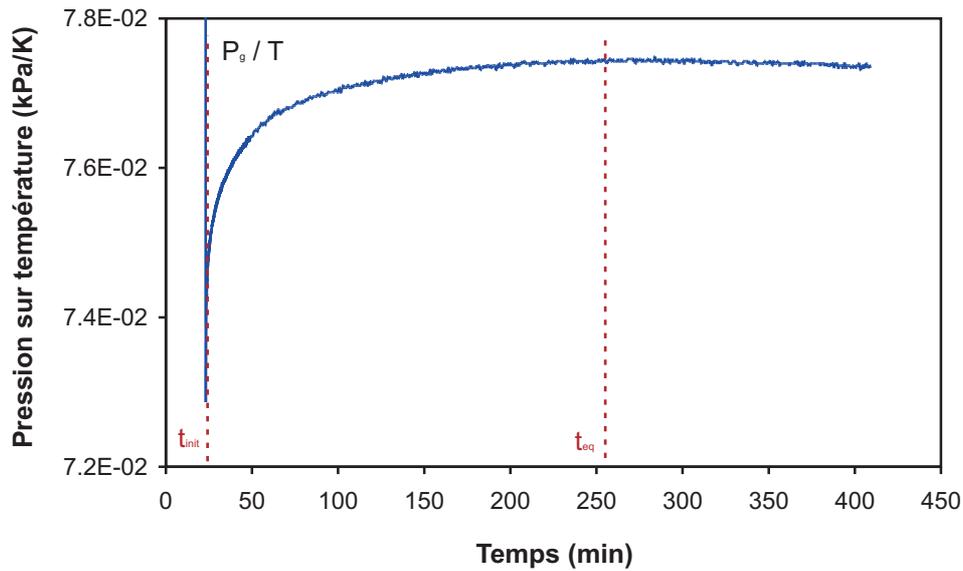


FIG. 4.14 – Evolution de la pression sur la température  $P_g/T$  pour la SLA à  $w = 2, 10\%$ ,  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 kPa$  .

La figure 4.15 présente les trois cas possibles :

- (a) l'asymptote  $P_a/T$  est horizontale,
- (b) l'asymptote est croissante,
- (c) l'asymptote est décroissante.

Dans ces deux derniers cas, les possibilités d'erreurs ont été exagérées pour maximiser l'erreur de calcul sur  $L_{eq}$ .

Pour mettre en évidence l'influence de cette erreur sur le coefficient phénoménologique, les valeurs obtenues dans les trois cas sont comparées aux résultats expérimentaux pour l'essai de référence sur le SLA (Fig. 4.16).

On note que les valeurs obtenues ne s'éloignent pas trop des valeurs de référence malgré l'exagération de l'erreur sur l'asymptote. La décroissance de  $P_g/T$  est, quant à elle, plus ou moins marquée suivant l'essai réalisé. Nous n'avons pas actuellement décelé de façon certaine la cause réelle de cette décroissance. Nous envisageons la possibilité d'un point froid dans l'enceinte.

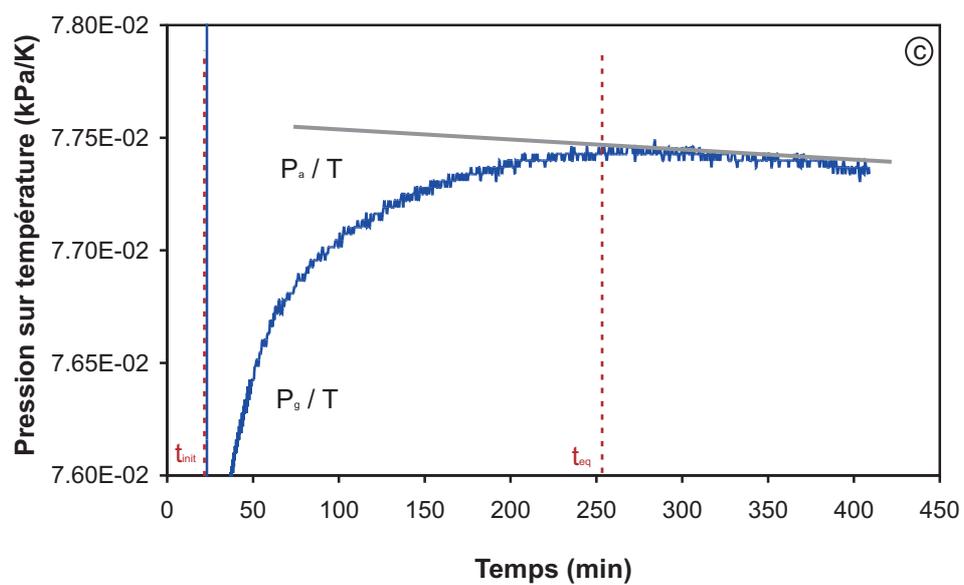
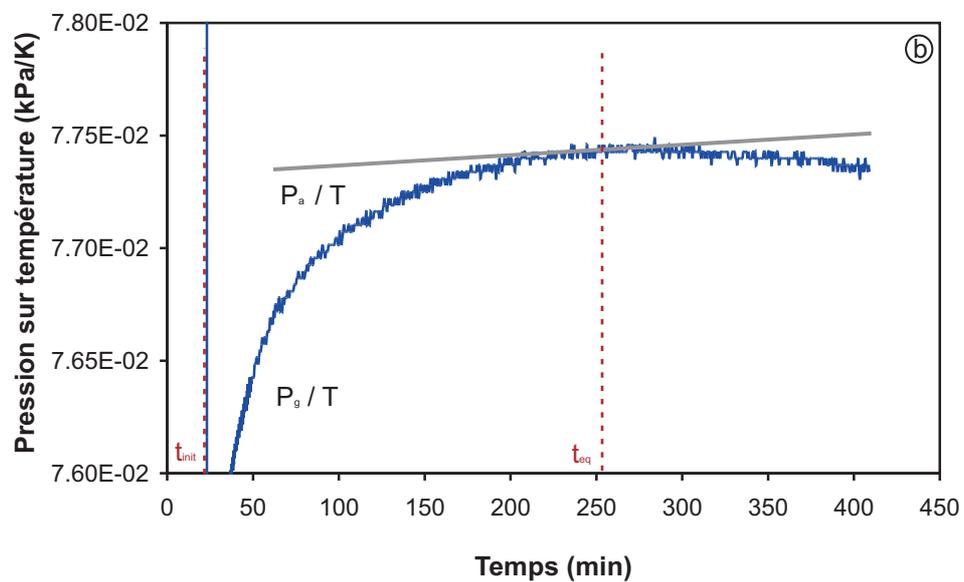
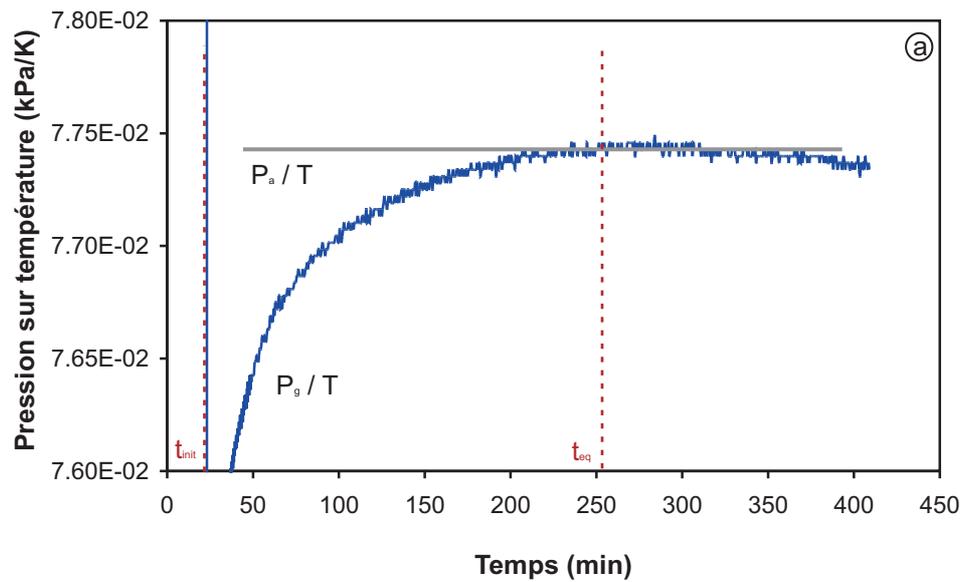


FIG. 4.15 – Allure des différentes pentes possibles.

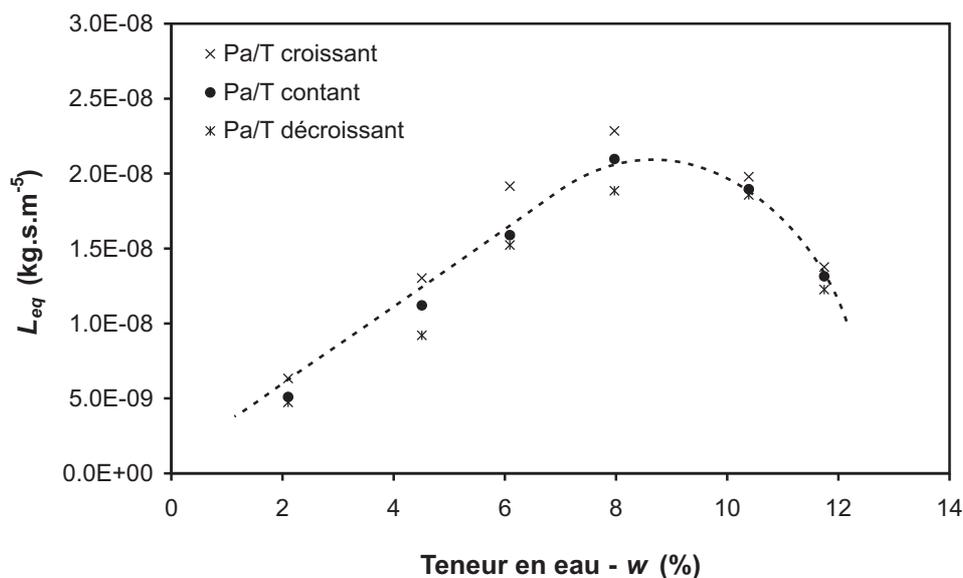


FIG. 4.16 – Influence de la pente sur le coefficient phénoménologique proche de l'équilibre  $L_{eq}$  pour différents teneurs en eau.

### Présence d'un point froid

Les décroissances observées sur les courbes de  $P_g/T$  pourraient s'avérer être un phénomène de recondensation dû à la présence d'un point froid. Les tuyaux d'injection d'air sec et de tirage au vide étant en inox, ils pourraient jouer le rôle d'ailettes. Cinq essais ont donc été réalisés en amplifiant ce phénomène de point froid (Fig. 4.17). L'embout des tuyaux est placé dans une ambiance à  $0^\circ\text{C}$  (poche de glace).

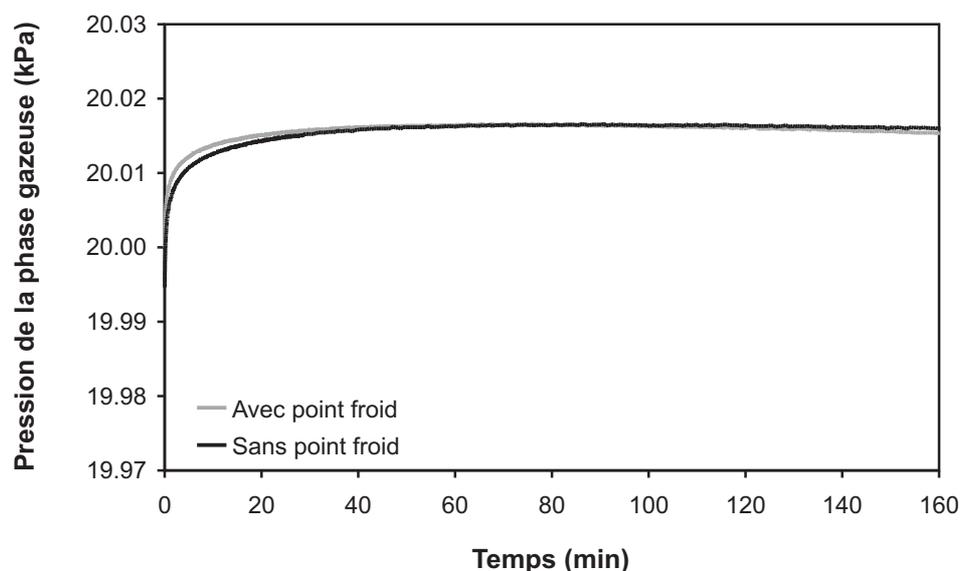


FIG. 4.17 – Comparaison de l'évolution de la pression de la phase gazeuse avec et sans point froid pour une teneur en eau d'environ 8 %.

En rajoutant un point froid aux extrémités des tubes en inox, on devrait amplifier le

phénomène de re-condensation et donc obtenir une allure de  $P_g/T$  fortement décroissante. La figure 4.17 présente deux essais avec et sans point froid. La figure 4.18 présente les coefficients phénoménologiques dans le domaine proche de l'équilibre avec un point froid en comparaison avec la série d'essais de référence.

Cette figure tend à prouver que la présence d'un point froid n'est pas responsable d'une recondensation, qui expliquerait la non stabilisation de  $P_g/T$  ou du moins qu'elle n'influence pas sur les résultats expérimentaux dans le domaine proche de l'équilibre.

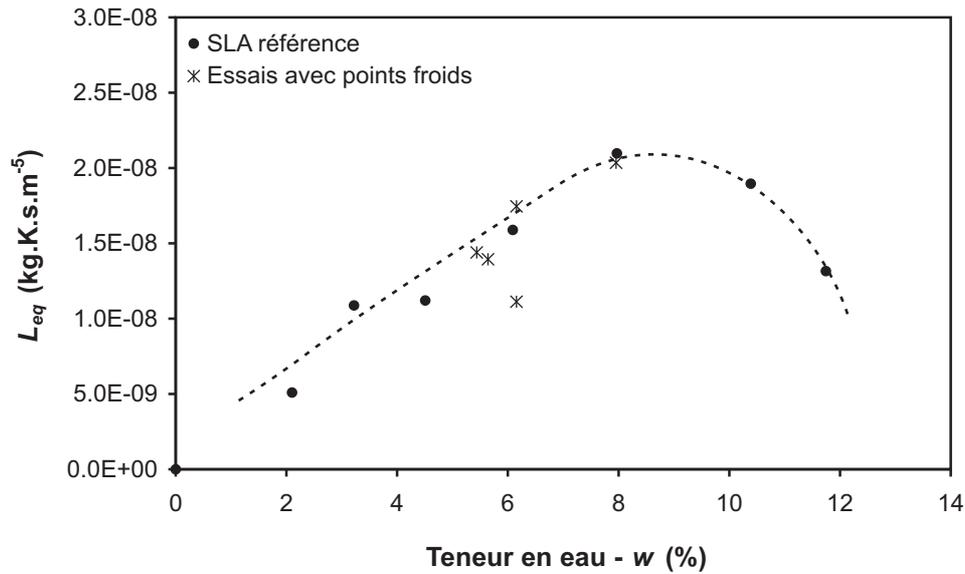


FIG. 4.18 – Comparaison des coefficients phénoménologiques dans le domaine proche de l'équilibre, avec et sans point froid.

## 4.3 Influence de différents paramètres sur le phénomène de changement de phase liquide/vapeur dans un sol

Après avoir établi une expérience de référence sur du SLA et validé le dispositif expérimental, on se propose d'analyser l'influence de trois paramètres essentiels sur le changement de phase : la microstructure du matériau, la pression de la phase gazeuse en fin d'expérience et la température.

### 4.3.1 Influence de la microstructure du sol

La porosité, la taille, la forme des particules, la distribution et les dimensions des pores sont des paramètres caractérisant la microstructure d'un milieu poreux de type sol. Ce sont des paramètres importants pour différencier les milieux entre eux. Les variations de ces paramètres modifient considérablement l'état de l'eau et les phénomènes de transport microscopiques dans le sol.

A ce stade de l'étude, il semblerait que les phénomènes mesurés soient essentiellement dus au caractère hygroscopique du matériau, c'est à dire à sa fraction argileuse. Pour mettre en évidence cette hypothèse, on va fabriquer un sol artificiel composé d'un matériau de référence hygroscopique : le SLA, auquel on ajoute un matériau quasiment non hygroscopique : le sable.

Pour les deux sols étudiés : le SLA et le mélange de 50 % de SLA + 50 % de sable, l'ensemble des résultats expérimentaux est présenté en annexe 3 et leur exploitation dans les figures 4.19, 4.21 et 4.20.

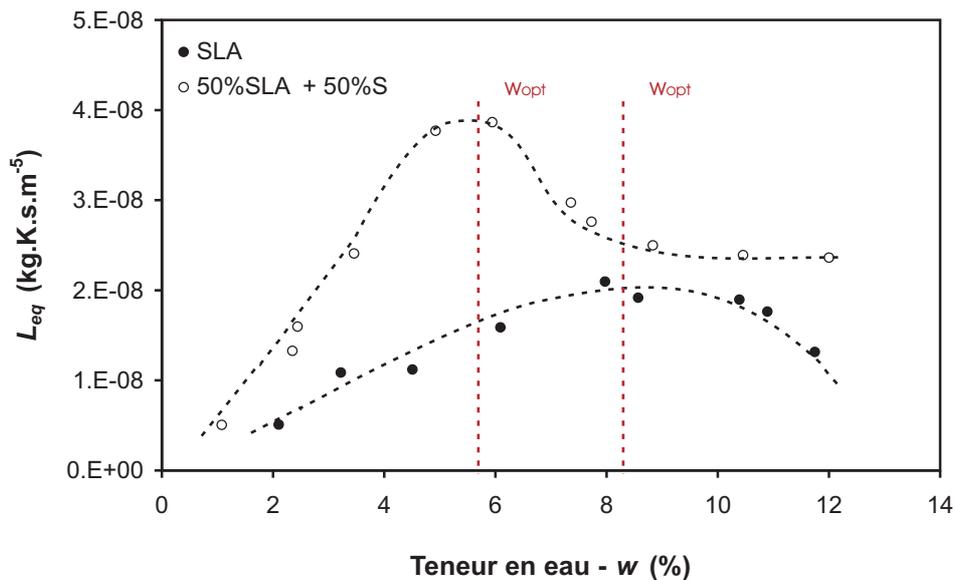


FIG. 4.19 – Coefficient phénoménologique  $L_{eq}$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA et le mélange de 50 % de SLA + 50 % de sable à  $P_g = 20 \text{ kPa}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ .

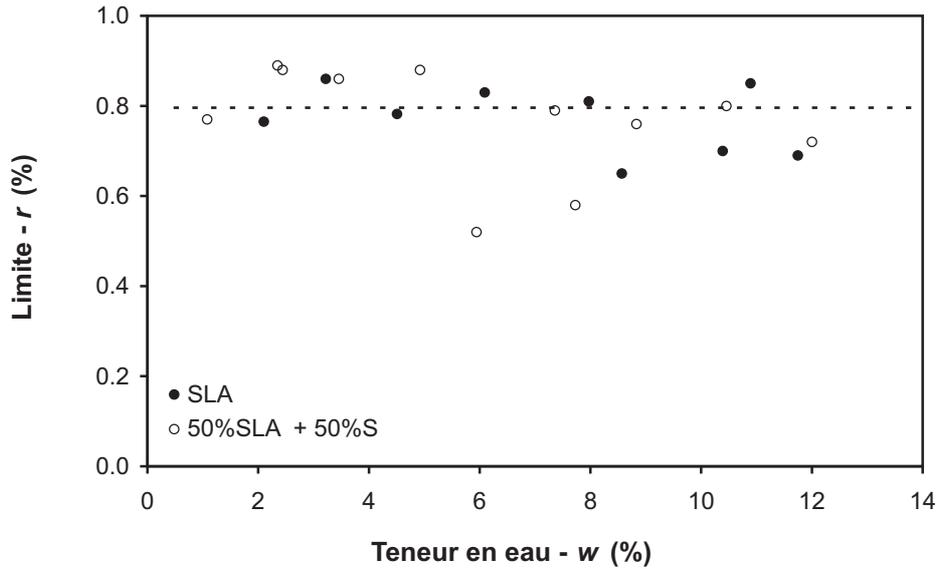


FIG. 4.20 – Limite  $r$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA et le mélange de 50 % de SLA + 50 % de sable à  $P_g = 20 \text{ kPa}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ .

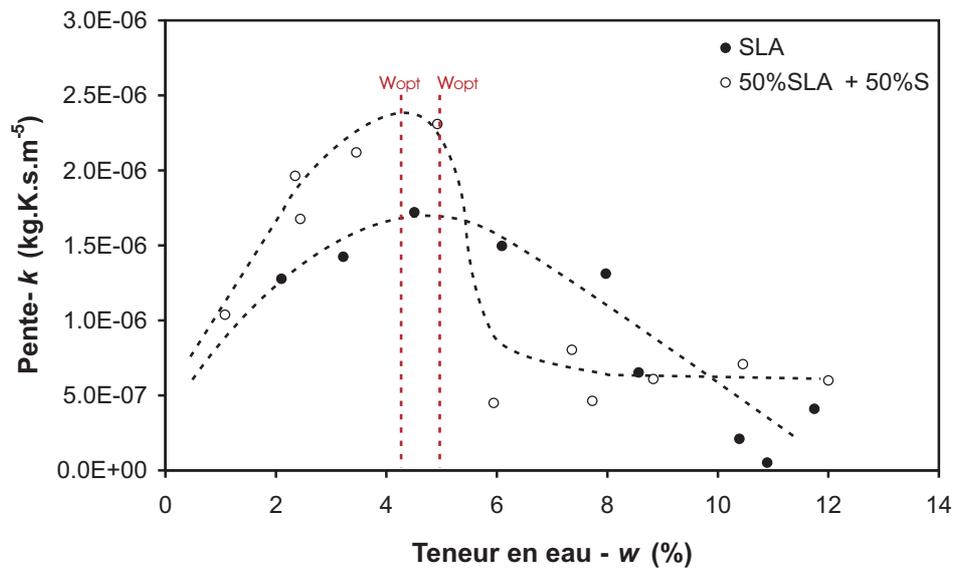


FIG. 4.21 – Pente  $k$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA et le mélange de 50 % de SLA + 50 % de sable à  $P_g = 20 \text{ kPa}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ .

La figure 4.19 permet de comparer les coefficients phénoménologiques de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  pour le SLA, et le mélange de 50 % de SLA et 50 % de sable. L'ajout de sable au SLA se traduit par :

- une augmentation du coefficient phénoménologique près de l'équilibre  $L_{eq}$ ,
- un décalage du maximum  $w_{opt}$  vers les plus faibles teneurs en eau.

Le fait que le mélange soit moins hygroscopique (Fig. 3.13) implique une énergie de liaison liquide/solide plus faible. Ceci se traduit dans le bilan évaporation-condensation par une

tendance à favoriser l'évaporation et donc à augmenter le coefficient  $L_{eq}$ . On note également une modification de la forme de la courbe avec un déplacement du sommet vers les faibles teneurs en eau et l'apparition d'un palier aux fortes teneurs en eau.

Le coefficient  $r$  ne semble pas influencé par l'ajout de sable (Fig. 4.20). Pour la pente  $k$  (Fig. 4.21), les modifications créées par l'apport de sable semblent analogues à celles observées pour le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ .

En résumé, les valeurs obtenues pour le mélange 50 % de SLA + 50 % de sable dans le domaine où l'hygroscopicité se fait sentir ( $w < w_{opt}$ ) sont environ deux fois supérieures à celle du SLA pur pour le coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ . Dans le domaine hygroscopique ( $w < 5\%$ ), la pente  $k$  est 1,5 fois plus grande pour le mélange que pour le SLA pur. On peut en déduire que la diminution de l'hygroscopicité et donc de l'énergie de liaison augmente la vitesse de changement de phase.

La modification de l'hygroscopicité du matériau de base : le SLA par ajout de sable nous a permis de confirmer le lien direct entre la capacité de rétention d'eau d'un sol et son comportement au changement de phase de non-équilibre. Les résultats obtenus montrent que lorsqu'on rajoute un matériau très faiblement hygroscopique (le sable) à un matériau hygroscopique :

- l'énergie de liaison de l'eau diminue dans le domaine hygroscopique (Fig. 3.13),
- le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  et la pente  $k$  augmentent (Fig. 4.19 et 4.21),
- la teneur en eau correspondant au maximum  $w_{opt}$  diminue.

Ces constatations confirment le rôle prépondérant de l'argile dans le comportement du matériau lors du changement de phase.

Il n'est cependant pas surprenant d'observer une correspondance entre l'hygroscopicité et le comportement du matériau au phénomène de changement de phase de non-équilibre puisqu'elles impliquent la même quantité physique microscopique : l'énergie d'adsorption. Cette énergie de liaison eau/solide peut être évaluée à travers le potentiel chimique de l'eau. La différence de potentiel chimique entre un état adsorbé et un état libre est donnée par :

$$\Delta\mu = \mu_{libre} - \mu_{adsorbée} \quad (4.1)$$

$$= \mu_l^0 + \frac{RT}{M_l} \ln \frac{P_{vs}}{P^o} - \left( \mu_l^0 + \frac{RT}{M_l} \ln \frac{P_{veq}}{P^o} \right) \quad (4.2)$$

$$= -\frac{RT}{M_l} \ln \frac{P_{veq}}{P_{vs}} = -\frac{RT}{M_l} \ln [a(w, T)] \quad (4.3)$$

Cette énergie de liaison est en rapport avec l'activité de l'eau. Pour une teneur en eau de 2 % et respectivement 4 %, l'activité de l'eau dans le SLA est de 0,712 et de 0,937, ce qui correspond à une énergie de liaison  $E = 47,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$  et  $E = 9,1 \text{ kJ.kg}^{-1}$ . Quand la teneur en eau passe de 2 % à 4 %, l'énergie de liaison est 5 fois plus faible. Ceci est en accord avec la cinétique de changement de phase observée (Fig. 4.2) où le coefficient phénoménologique près de l'équilibre double.

Pour le mélange, l'adjonction de sable diminue l'hygroscopicité (Fig. 4.19). Pour une teneur en eau de 4%, l'activité de l'eau dans ce sol est de 0,988 ce qui correspond à une énergie de liaison  $E = 2,83 \text{ kJ.kg}^{-1}$ . Donc, en réduisant la fraction argileuse, l'énergie de liaison est divisée par 5 environ et le coefficient de changement de phase est multiplié par 2; ce qui mène à environ la même proportion que celle identifiée ci-dessus.

### 4.3.2 Influence de la pression de retour à l'équilibre

Afin de mettre en évidence l'influence de la pression de la phase gazeuse, le phénomène de retour à l'équilibre sera étudié pour les différents niveaux de pression de 20 kPa, 60 kPa et pression atmosphérique. L'exploitation des résultats expérimentaux doit permettre de comparer les valeurs trouvées pour différentes pressions. L'ensemble des résultats concernant  $L_{eq}$ ,  $k$  et  $r$  est présenté dans les figures 4.22, 4.23 et 4.24.

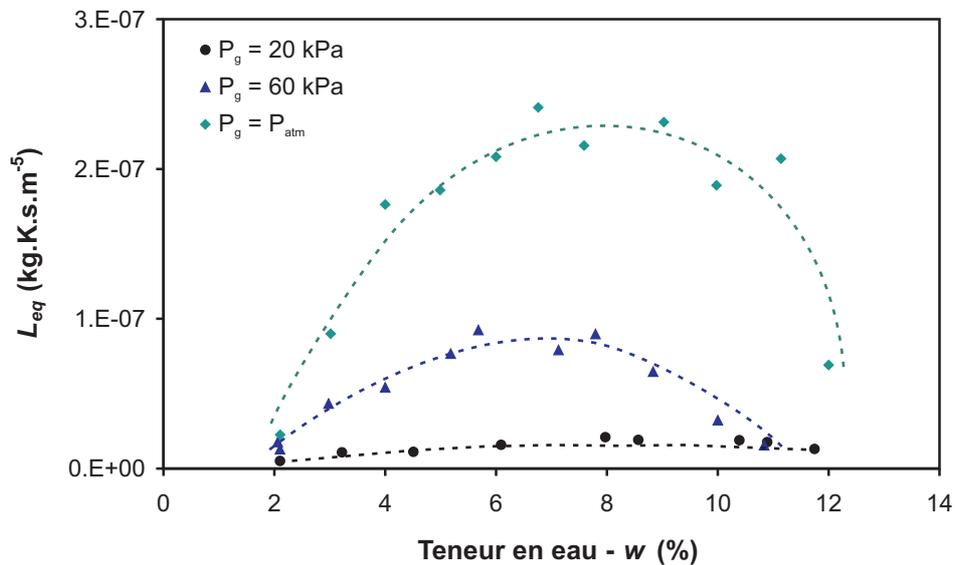


FIG. 4.22 – Coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA à différentes pressions et à  $T = 30^\circ\text{C}$ .

La pression de retour à l'équilibre a une influence très nette sur le coefficient phénoménologique de changement de phase près de l'équilibre  $L_{eq}$ . Le coefficient phénoménologique de changement de phase augmente avec la pression de retour à l'équilibre.

De la même façon que pour le coefficient phénoménologique de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ , on observe une augmentation de la pente  $k$ . Les teneurs en eau maximales  $w_{opt}$  ne semblent pas influencées par l'augmentation de la pression. Il semblerait que lorsque la pression de retour à l'équilibre augmente, le rapport  $r$  tende vers 1, ce qui signifie que le comportement est quasiment non-linéaire dès le début de l'expérience.

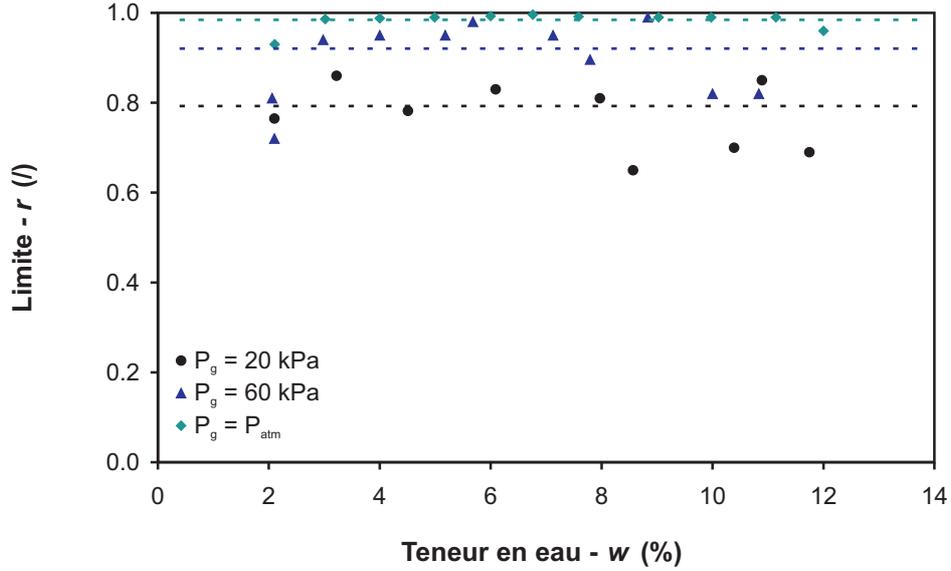


FIG. 4.23 – Limite  $r$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA à différentes pressions et à  $T = 30^\circ C$ .

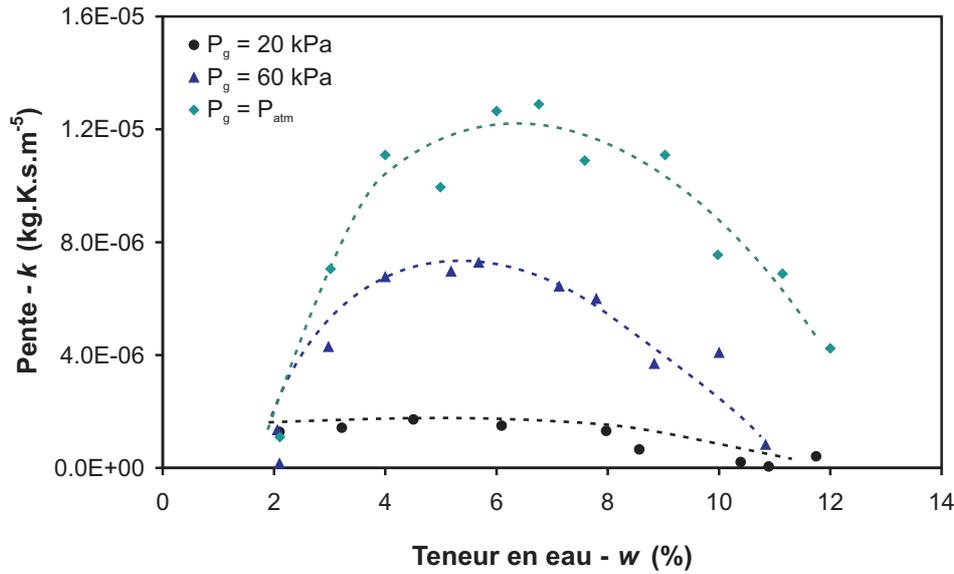


FIG. 4.24 – Pente  $k$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA à différentes pressions et à  $T = 30^\circ C$ .

Les valeurs du coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  évaluées à  $P_g = 60$  kPa, respectivement  $P_g = P_{atm}$ , sont 5 fois, respectivement 12 fois, supérieures à celles de  $P_g = 20$  kPa. Les valeurs de la pente  $k$  évaluées à  $P_g = 60$  kPa, respectivement  $P_{atm}$ , sont 5 fois, respectivement 8 fois, supérieures à celles de  $P_g = 20$  kPa. L'ensemble de ces essais met clairement en évidence l'activation du changement de phase par la pression totale et donc la pression partielle de l'air.

### 4.3.3 Influence de la température de retour à l'équilibre

Ruiz [1998] et Chammari [2002] ont montré l'influence de la température sur le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ . Les essais qui suivent ont pour objectif de confirmer les résultats obtenus dans le domaine proche de l'équilibre dans le vide, mais aussi d'étudier le comportement de ce coefficient dans le domaine loin de l'équilibre.

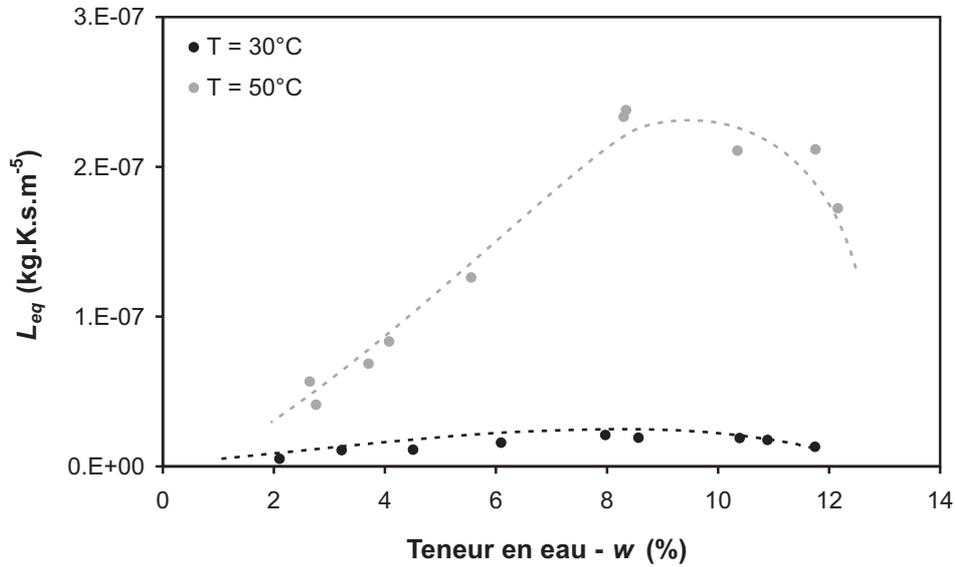


FIG. 4.25 – Coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA à deux températures  $30^{\circ}C$  et  $50^{\circ}C$ , et  $P_g = 20 kPa$ .

Pour les deux températures étudiées :  $30^{\circ}C$  et  $50^{\circ}C$ , l'ensemble des résultats expérimentaux est présenté dans les figures 4.25, 4.26 et 4.27. Le coefficient phénoménologique de changement de phase près de l'équilibre  $L_{eq}$  augmente avec la température. La teneur en eau optimale augmente avec l'augmentation de la température de retour à l'équilibre. Le coefficient  $r$  est faiblement influencé par la température. Lorsque la température augmente, le coefficient  $r$  tend vers 1. La pente  $k$  du coefficient phénoménologique dans le domaine loin de l'équilibre se comporte de la même façon que le coefficient de changement de phase près de l'équilibre  $L_{eq}$ , à savoir une augmentation de la pente  $k$  avec la température.

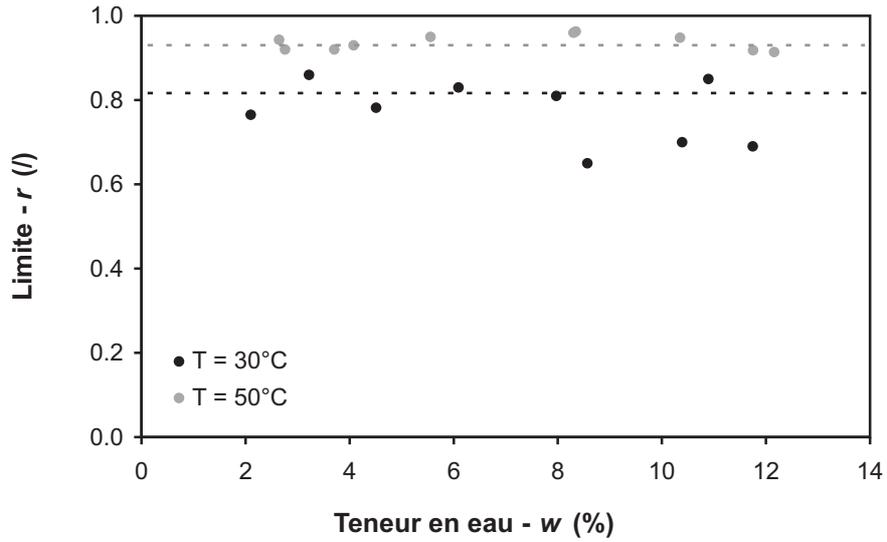


FIG. 4.26 – Limite  $r$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA à différentes températures  $30^{\circ}C$  et  $50^{\circ}C$ , et  $P_g = 20\text{ kPa}$ .

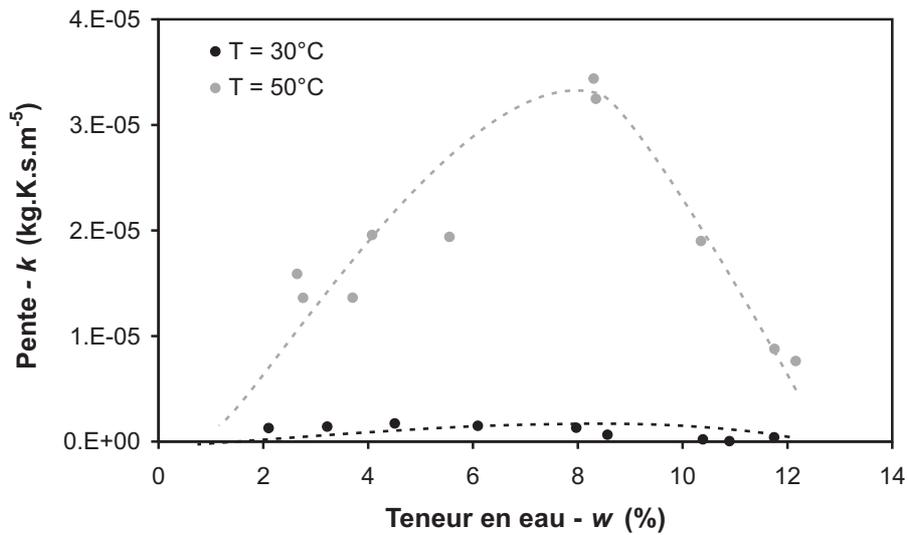


FIG. 4.27 – Pente  $k$  en fonction de la teneur en eau  $w$  pour le SLA à deux températures  $30^{\circ}C$  et  $50^{\circ}C$ , et  $P_g = 20\text{ kPa}$ .

## Conclusion

Dans une première partie, les résultats obtenus pour un ensemble d'essais réalisés sur du SLA, à une température de  $30^{\circ}C$  et à une pression de la phase gazeuse de  $20\text{ kPa}$  pour différentes teneurs en eau sont présentés. Ces résultats mettent en évidence que le coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  ainsi que la pente dans le domaine loin de l'équilibre  $k$  présentent une allure en forme de cloche. L'interprétation de cette allure passe par l'analyse de l'état de l'eau dans un milieu hygroscopique. Deux facteurs limitant le changement de phase apparaissent : la liaison eau/solide et la surface liquide/gaz disponible pour l'évaporation. En revanche, la limite entre les deux domaines  $r$  (linéaire et non linéaire) ne semble pas affectée par la teneur en eau du sol.

Une fois ces essais de référence réalisés, on commence par vérifier l'homogénéité des paramètres comme la température, la pression de la phase gazeuse, la teneur en eau et la texture. Pour finir une analyse des sources d'erreurs est réalisée. Une fois le fonctionnement du dispositif expérimental conforté, on étudie l'influence de différents paramètres sur le coefficient phénoménologique de changement de phase. Plusieurs résultats majeurs sortent de cette étude :

- Le coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  et la pente  $k$  dans le domaine loin de l'équilibre augmentent avec l'ajout de sable, la pression de la phase gazeuse et la température.
- Les résultats obtenus sur la limite entre les deux domaines montrent que l'augmentation de la température et de la pression diminuent fortement le domaine linéaire.

A la suite de ces essais, plusieurs pistes ont été envisagées :

- sur le plan expérimental, on souhaite comparer le phénomène observé en évaporation à celui de la condensation. Cela est présenté dans le chapitre suivant.
- sur l'interprétation des résultats, une modélisation numérique du rééquilibrage dans un pore avec un flux de changement de phase à l'interface limité (loi de Hertz-Knudsen) nous permettra de savoir si le phénomène mesuré est simplement dû à la limitation du flux de changement de phase au niveau de l'interface et à un rééquilibrage par diffusion massique et thermique à l'intérieur des phases. Ceci sera présenté dans le dernier chapitre de ce mémoire.

# Chapitre 5

## Extension à l'étude de la condensation de l'eau et de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans un sol

Un des résultats essentiels dans l'étude de l'évaporation de l'eau dans un sol est de montrer que le phénomène est plus lent que prévu. On se propose ici de vérifier si cette caractéristique se retrouve pour deux phénomènes de changement de phase gaz/liquide à l'échelle des pores :

- la condensation de la vapeur d'eau,
- la dissolution du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

Ces expériences doivent être considérées également comme des expériences exploratoires. Cependant les résultats sont présentés ici car la cinétique de dissolution est un paramètre important à prendre en compte dans les projets de fixation du CO<sub>2</sub> atmosphérique dans le sous-sol ou de la respiration racinaire.

### 5.1 Condensation de l'eau

#### 5.1.1 Isotherme d'adsorption de l'eau

Lors du phénomène de condensation de l'eau, la variation de l'activité de celle-ci correspond à des teneurs en eau croissantes d'où la nécessité d'établir l'isotherme d'adsorption pour analyser les résultats. Celle-ci est établie en utilisant la technique décrite au paragraphe 3.2.2. La seule différence est que, les échantillons placés dans les récipients étanches contrôlés en température et en humidité, sont initialement secs. Les courbes de désorption et d'adsorption présentent une hystérésis. Les résultats obtenus dans le cas du SLA présentés figure 5.1 mettent en évidence ce phénomène.

La quantité d'eau contenue dans le solide est plus élevée en désorption qu'en adsorption. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène. Les deux explications les plus citées sont [Almeida, 2006; Bossart, 2006] :

1. **L'angle de contact liquide/solide :**

La désorption s'effectue à une pression plus faible que l'adsorption car l'angle de contact liquide/solide est plus grand lorsqu'un liquide vient mouiller une surface sèche (adsorption) que lorsqu'il se retire d'une surface humide (désorption) [Labuza,

1968].

## 2. La théorie de la bouteille d'encre de Rao [1941] :

Cette théorie suppose que les pores sont en forme de bouteille, c'est à dire composés de cols étroits et de larges corps. En adsorption, le pore ne sera entièrement rempli que lorsque l'activité correspondant au rayon le plus large sera atteinte. Par contre, lors de la désorption, le plus petit rayon contrôle la vidange du pore. La vidange du pore se fera donc à une activité plus basse que son remplissage [Vanderschuren, 2000].

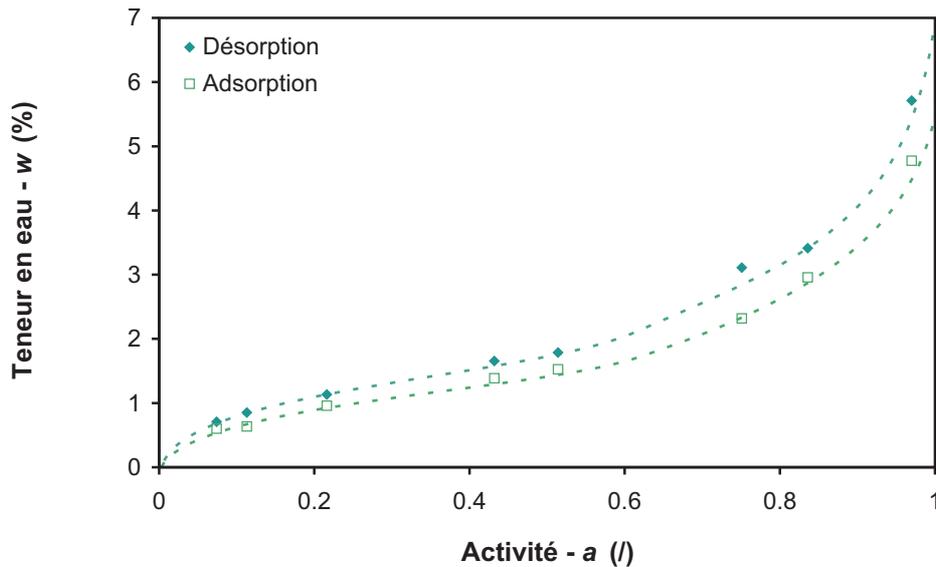


FIG. 5.1 – Isotherme d'adsorption et de désorption du SLA à pression atmosphérique et  $T = 30^{\circ}C$ .

La non-unicité de la caractéristique d'équilibre du matériau traduite par les isothermes d'adsorption et de désorption, nous amène à nous questionner sur le comportement de celui-ci par rapport aux phénomènes cinétiques de changement de phase. Nous proposons de comparer les processus d'évaporation et de condensation afin de voir si l'on retrouve une symétrie ou non.

### 5.1.2 Expériences de condensation

Le dispositif expérimental utilisé pour l'évaporation a été modifié (Fig. 5.2). Un récipient étanche contenant une solution saline saturée de sulfate de potassium ( $HR = 97\%$ ) a été relié à la vanne trois voies. Ce récipient est plongé dans le bain thermostaté ( $T = 30^{\circ}C$ ). Le mode opératoire utilisé pour l'évaporation a été conservé. Comme pour l'évaporation, le retour à l'équilibre dû au changement de phase vapeur/liquide est analysé en enregistrant l'évolution de la température de l'échantillon  $T$  et la pression de la phase gazeuse  $P_g$ .

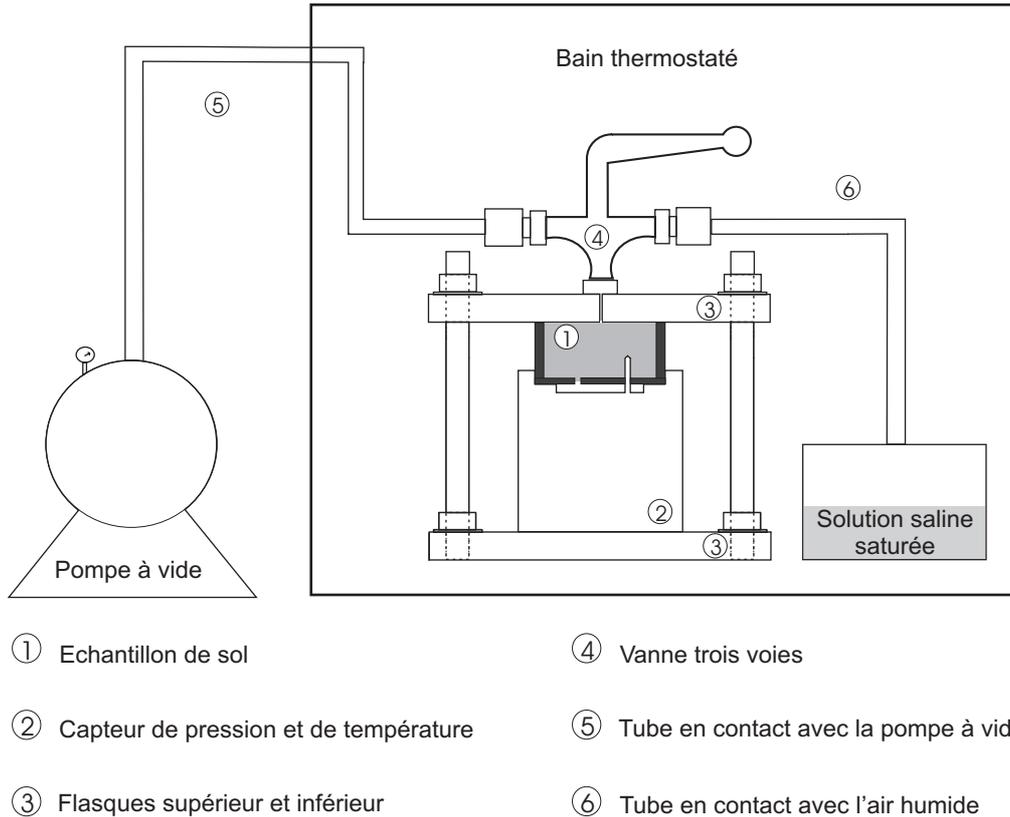


FIG. 5.2 – Schéma du dispositif expérimental pour les expériences de condensation de la vapeur d'eau.

La figure 5.3 donne l'évolution de la température de l'échantillon  $T$  et de la pression totale de la phase gazeuse  $P_g$  en fonction du temps pour un échantillon de SLA quasiment sec à  $T = 30^\circ C$ . Sur cette figure, on note à nouveau trois phases caractéristiques :

Phase 1 : *Mise à l'équilibre de l'échantillon.*

Lorsque l'ensemble du dispositif est plongé dans le bain thermostaté, il est nécessaire d'attendre un certain temps afin que le liquide et la vapeur contenus dans les pores de l'échantillon, ainsi que la vapeur d'eau au dessus de la solution saline saturée, se mettent à l'équilibre.

Phase 2 : *Déclenchement du choc thermodynamique par extraction de la phase gazeuse suivi de l'injection d'un air d'humidité relative de 97 %.*

Phase 3 : *Retour à l'équilibre après fermeture de la vanne.*

Cette phase comporte le retour à l'équilibre en pression et en température faisant suite au choc créé dans la phase 2. Elle s'achève dès que la pression partielle de vapeur a atteint sa valeur d'équilibre.

Pour que la condensation soit décelable, il faut se placer dans une zone de teneurs en eau pour laquelle l'hygroscopicité se manifeste afin d'avoir une différence notable entre l'air injecté et l'air en équilibre dans les pores. Comme on peut le voir sur la figure 5.1 au delà de 2 % de teneur en eau, l'humidité relative d'équilibre est supérieure à 70 % environ



proche de l'équilibre  $L_{eq}$  en fonction de la teneur en eau a été déterminé, en utilisant la méthode par intégration. La figure 5.4 représente les variations de la pression de vapeur et de la pression de vapeur d'équilibre au cours du temps pour un essai caractéristique. On note sur la figure 5.4 que bien que la différence entre la pression initiale de vapeur et la pression de vapeur d'équilibre soit faible de l'ordre de  $500 Pa$ , le temps de retour à l'équilibre est de l'ordre de la minute. Dans le domaine exploré, le phénomène de condensation est plus rapide que celui d'évaporation.

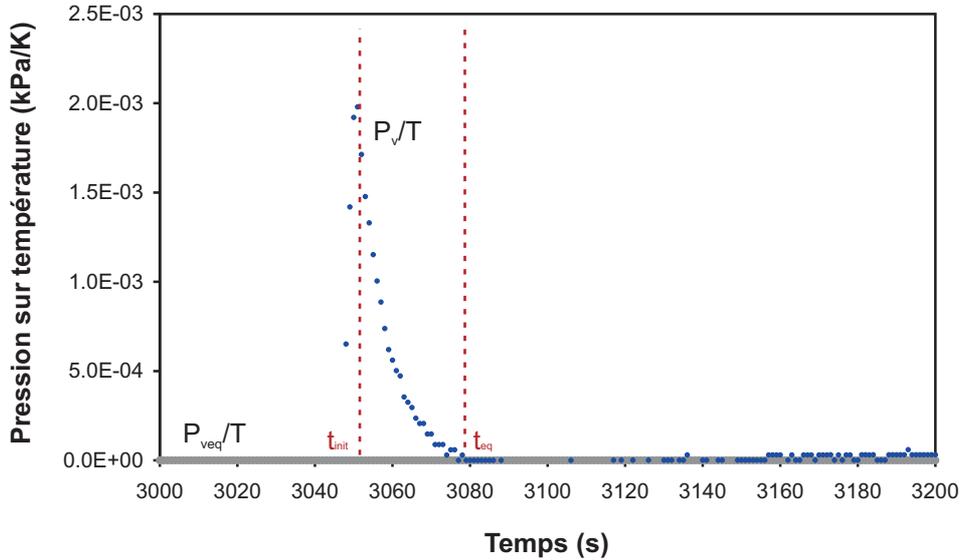


FIG. 5.4 – Evolution de  $P_v/T$  et  $P_{veq}/T$  lors de l'essai pour un échantillon quasiment sec de SLA à  $T = 30^\circ C$ .

### 5.1.3 Exploitation des résultats expérimentaux et première interprétation

La relation 3.11 donne le coefficient  $L_{eq}$  à partir des courbes de la figure 5.4. Bien que la courbe soit limitée à un intervalle de teneurs en eau très faibles, on peut noter sur la figure 5.5 que le coefficient  $L_{eq}$  croît avec la teneur en eau dans le domaine exploré.

La figure 5.6 représente les coefficients  $L_{eq}$  obtenus en évaporation et en condensation à pression atmosphérique et à  $30^\circ C$ . La comparaison est délicate car dans le domaine où le coefficient  $L_{eq}$  en condensation est bien défini, le coefficient  $L_{eq}$  en évaporation est mal défini. Cette figure montre néanmoins qu'il n'y a pas symétrie entre les phénomènes d'évaporation et de condensation. Une interprétation microscopique des observations est proposée dans le chapitre 6.

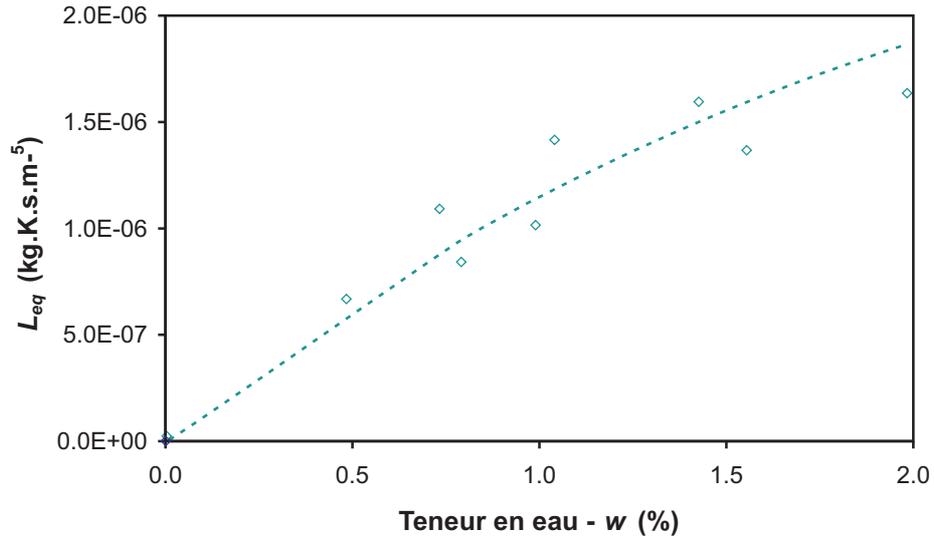


FIG. 5.5 – Evolution du coefficient de changement de phase de condensation dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et à pression atmosphérique.

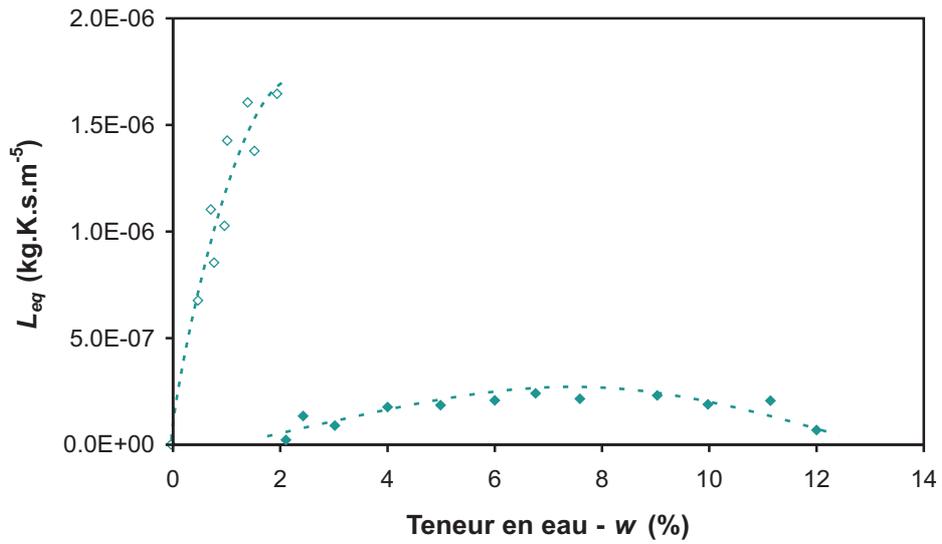


FIG. 5.6 – Comparaison des coefficients de changement de phase de condensation et d'évaporation pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et à pression atmosphérique.

## 5.2 Dissolution du dioxyde de carbone

On se propose d'étudier la cinétique de dissolution du  $\text{CO}_2$  dans un sol humide. Pour cela, du  $\text{CO}_2$  est injecté dans les pores du sol en suivant la même technique que précédemment :

- extraction de la phase gazeuse de l'espace poral,
- injection de  $\text{CO}_2$  à une pression voisine de la pression atmosphérique.

### 5.2.1 Dispositif expérimental et mode opératoire

Le dispositif expérimental a été modifié au niveau de l'injection (Fig. 5.7). Une poche en plastique très déformable est reliée d'un côté à la vanne trois voies de la cellule et de l'autre côté à une bouteille de  $\text{CO}_2$  par l'intermédiaire d'un détendeur. Le détendeur étant réglé sur une pression de 1 atmosphère, l'ouverture de la vanne R permet de remplir la poche très progressivement. La poche P préalablement vidée de son contenu ne contient quasiment pas d'air. Si on néglige le volume des tuyaux devant le volume de la poche P, on peut admettre que le circuit entre la vanne trois voies et le détendeur contient initialement du  $\text{CO}_2$  pur à la pression atmosphérique. L'expérience comprend tout d'abord une phase d'équilibre thermique suivie d'une aspiration de l'air du sol à  $20 \text{ kPa}$ . On laisse l'équilibre eau/vapeur d'eau se réaliser pendant au minimum 1 heure. On introduit le  $\text{CO}_2$  en ouvrant la vanne trois voies et en mettant l'espace poral en contact avec la poche de  $\text{CO}_2$ .

### 5.2.2 Présentation des mesures d'un essai type

Au cours de ces expériences, le capteur autonome Orion mesure la température de l'échantillon  $T$  et la pression totale de la phase gazeuse  $P_g$ . La figure 5.8 donne une évolution typique de la température de l'échantillon  $T$  et de la pression totale de la phase gazeuse  $P_g$  en fonction du temps pour le SLA à  $T = 30^\circ\text{C}$  et  $w = 6\%$ . Sur cette figure, on note les trois phases caractéristiques des essais :

Phase 1 : *Mise à l'équilibre de l'échantillon.*

L'ensemble du dispositif est plongé dans le bain thermostaté et une partie de la phase gazeuse est extraite à  $P_g = 20 \text{ kPa}$ . On attend au moins 60 minutes afin que l'eau et la vapeur d'eau contenues dans les pores de l'échantillon se mettent à l'équilibre.

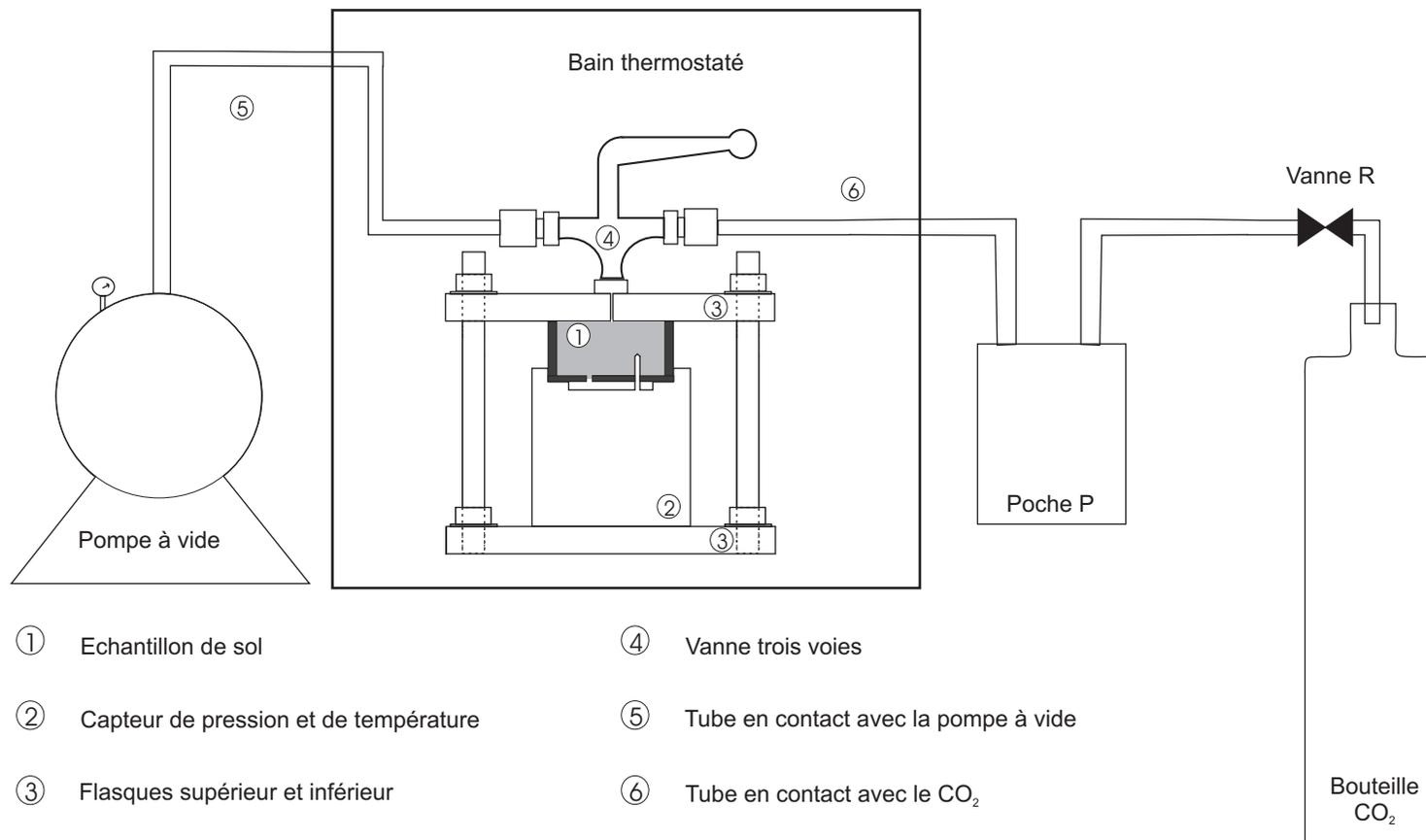
Phase 2 : *Injection de  $\text{CO}_2$ .*

La dépression réalisée dans l'étape 1 permet l'injection du  $\text{CO}_2$  dans l'espace poral du sol.

Phase 3 : *Retour à l'équilibre après fermeture de la vanne.*

Cette phase comporte le retour à l'équilibre en pression et en température faisant suite à la phase 2. On constate que ce retour comprend différentes phases (Fig. 5.9).

FIG. 5.7 – Schéma du dispositif expérimental pour l'injection de CO<sub>2</sub>.



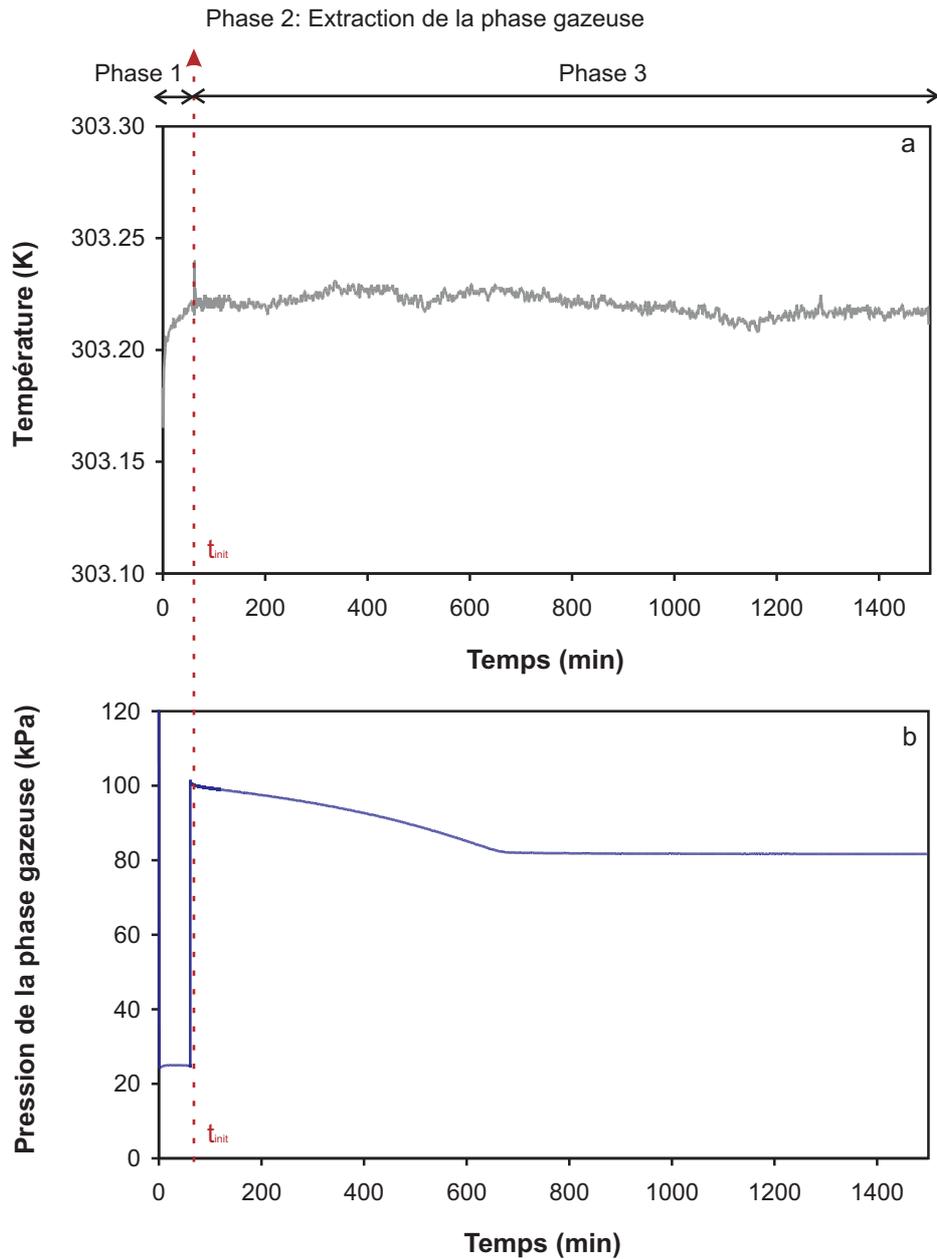


FIG. 5.8 – Mesures de la pression et de la température pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $w = 6\%$ .

Immédiatement après l'injection de  $CO_2$ , la courbe de la figure 5.9 fait apparaître une décroissance rapide (Fig. 5.10), que l'on peut interpréter comme une chute de pression due à la dissolution du  $CO_2$ . On note que la durée de cette phase est de l'ordre de 30 minutes pour une teneur en eau de 6 % (Phase a, Fig. 5.9).

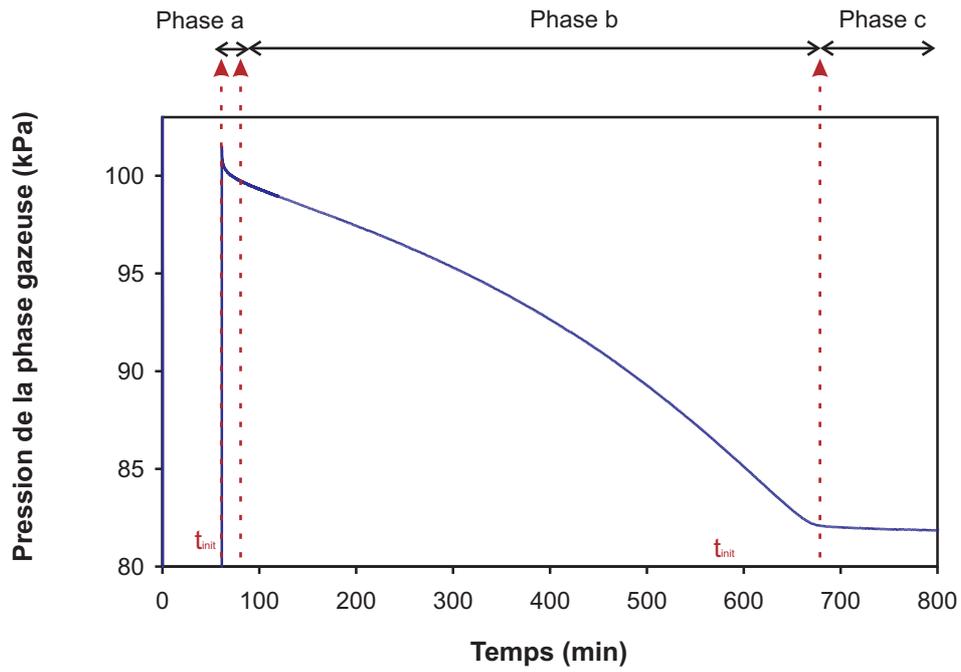


FIG. 5.9 – Zoom sur le processus mesuré après injection de  $\text{CO}_2$  pour le SLA à  $T = 30^\circ\text{C}$  et  $w = 6\%$ .

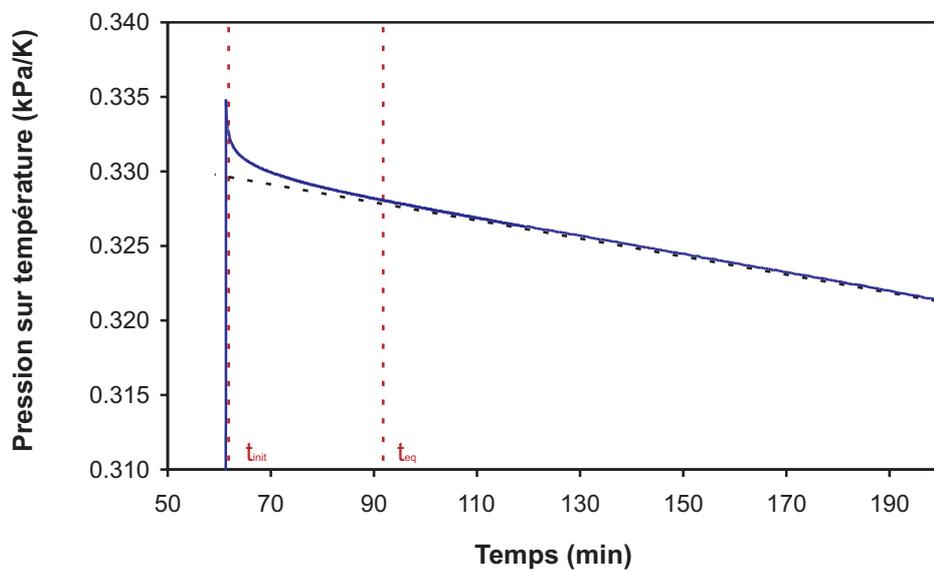


FIG. 5.10 – Evolution de la pression sur la température pour le SLA à  $T = 30^\circ\text{C}$  et  $w = 6\%$  immédiatement après l'injection de  $\text{CO}_2$ .

### 5.2.3 Influence de la teneur en eau et interprétations

Quatre expériences ont été réalisées à  $30^{\circ}\text{C}$  pour le SLA et pour des teneurs en eau de 2%, 4%, 6% et 8%. La figure 5.11 représente les résultats obtenus.

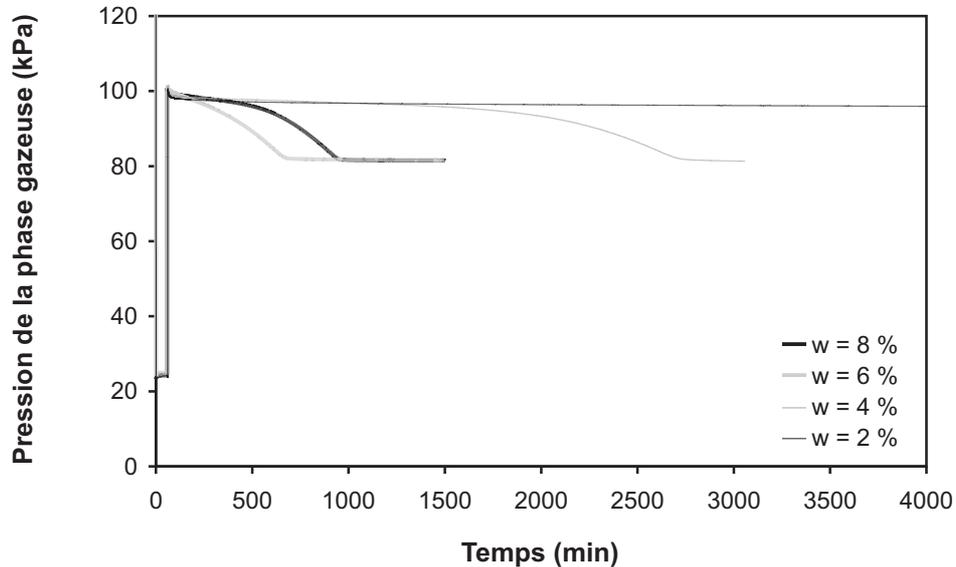


FIG. 5.11 – Evolution de la pression de la phase gazeuse pour les essais sur le SLA pour différentes teneurs en eau à  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .

La figure 5.11 montre que toutes les réponses du sol à une injection de  $\text{CO}_2$  présentent une allure similaire. Pour une teneur en eau de 2 %, l'équilibre n'est toujours pas atteint au bout de cinq jours. Il est à noter que pour les essais où l'ensemble du processus a été mesuré, la pression finale est identique quelle que soit la teneur en eau.

Pour la description des mécanismes, nous reprenons l'interprétation donnée par Anoua et al. [1997] : « Le système chimique étudié est le système  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ . Ce système est un système hétérogène composé de trois phases : liquide, solide et gazeuse. La phase gazeuse contient du gaz carbonique  $\text{CO}_2^g$  et la phase solide du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3^s$ , en l'occurrence de la calcite. Les espèces chimiques dissoutes sont les ions protons  $\text{H}^+$  et hydroxyle  $\text{OH}^-$  issus de la dissociation de l'eau  $\text{H}_2\text{O}^o$  (l'indice ( $^o$ ) signale une espèce dissoute non ionisée); la molécule d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3^o$  et les ions bicarbonates  $\text{HCO}_3^-$  et carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  issus de l'hydratation et de la dissociation du gaz carbonique dans l'eau; l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et les ions complexes  $\text{CaCO}_3^o$  et  $\text{CaHCO}_3^+$  issus de l'association de  $\text{Ca}^{2+}$  avec les ions carbonate et bicarbonate. En phase liquide, les différentes espèces sont liées par les réactions suivantes :



La phase liquide est liée à la phase gazeuse par la réaction de dissolution/vaporisation du gaz carbonique suivie de son hydratation dans la phase liquide, soit :



et à la phase solide par la réaction de dissolution/précipitation de la calcite :



Dans ce système, toutes les réactions de 5.1 à 5.5 qui se déroulent en phase liquide sont des réactions dont les constantes de temps sont de l'ordre de la microseconde. Nous supposons en conséquence ces réactions comme instantanées et réversibles. En revanche, les deux réactions de dissolution/hydratation du gaz (Eq. 5.7) et de dissolution de la calcite (Eq. 5.8) ont des constantes de temps de l'ordre de l'heure, voire de la journée. Elles sont lentes par rapport aux premières et sont à l'origine de l'état de non-équilibre de la rizosphère. »

A partir de cette interprétation donnée par Anoua et al. [1997], on peut avancer que la phase (a) de la figure 5.9 correspond au phénomène de dissolution/hydratation, la (b) à la dissolution de la calcite et la (c) au retour à l'équilibre. L'interprétation des résultats observés sur la figure 5.11 est en cours en collaboration avec des agronomes de l'INRA. Mais il faut, d'ores et déjà, noter que la teneur en eau et donc l'état thermodynamique de l'eau joue un rôle prépondérant sur la vitesse des phénomènes. On observe également que la pression du  $CO_2$  baisse d'environ 20 *kPa*, ce qui d'après la loi des gaz parfaits :

$$\Delta\rho_v = \frac{\eta_g M_{CO_2}}{RT} \Delta P_{CO_2} \quad (5.9)$$

donne la possibilité de stocker 0,2 *kg* de  $CO_2$  dans 1 *m*<sup>3</sup> de SLA avec  $\eta_g = 0,5$ . Cette valeur est théorique et correspond à une injection de  $CO_2$  à pression atmosphérique.

## Conclusion

Ce chapitre décrit les modifications qui ont été apportées au dispositif expérimental afin de pouvoir étudier deux autres phénomènes de changement de phase : la condensation de la vapeur d'eau et la dissolution du dioxyde de carbone. Les résultats obtenus et décrits dans ce chapitre montrent à nouveau des temps de retour à l'équilibre non négligeables. Dans le cas de la condensation de la vapeur d'eau, on observe que le coefficient phénoménologique de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  croît avec la teneur en eau et qu'il n'y a pas de symétrie avec le phénomène d'évaporation. Les résultats obtenus sur le  $CO_2$  mettent en évidence que le changement de phase est fortement couplé avec des réactions chimiques et que la vitesse de changement de phase est fonction de l'alcalinité du milieu, d'où l'accélération du processus observée juste avant l'équilibre final. L'interprétation de ces résultats est en cours avec la collaboration d'agronomes de l'INRA.

# Chapitre 6

## Analyse des résultats

Afin d'analyser les résultats, on développe dans un premier temps un modèle numérique de rééquilibrage par diffusion et transfert de chaleur à l'échelle d'un pore, puis on propose des interprétations à l'échelle moléculaire au niveau de l'interface.

### 6.1 Elaboration d'une solution numérique : le modèle du pore

#### 6.1.1 Modélisation numérique

Les résultats précédemment obtenus sur le retour à l'équilibre thermodynamique mettent en évidence l'existence de nombreux phénomènes microscopiques susceptibles de participer au rééquilibrage. On souhaite évaluer l'influence de la diffusion de matière et de chaleur à l'échelle d'un pore et du changement de phase à l'interface. Le pore est constitué de trois phases : solide (silice), liquide (eau pure) et gazeuse (air et vapeur d'eau). On admet que le milieu est périodique suivant la direction  $x$ .

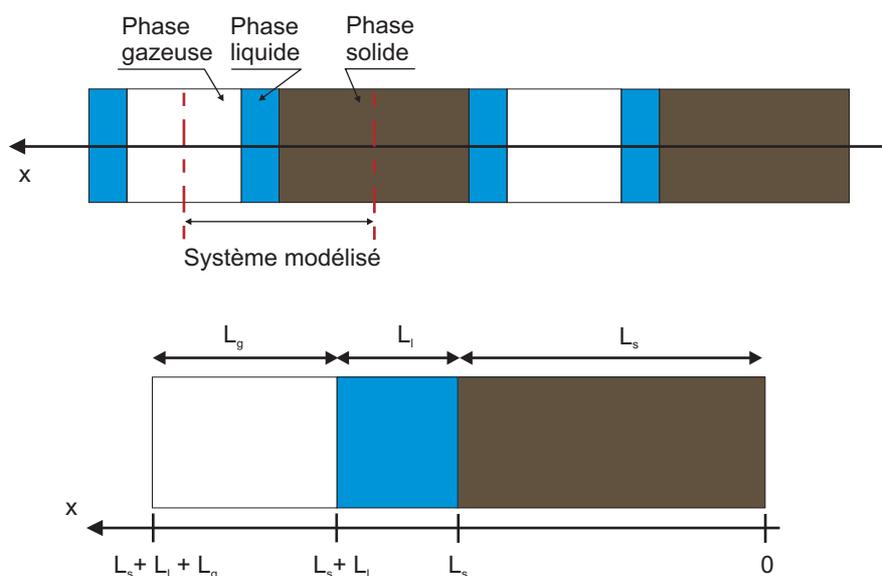


FIG. 6.1 – Cellule périodique.

$L_s, L_l, L_g$  représentent les longueurs caractéristiques de la phase solide, liquide et gazeuse.

TAB. 6.1 – Caractéristiques physiques des phases.

Phase	gazeuse	liquide	solide
Masse volumique en $kg.m^{-3}$		998	2270
Conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$	0,026	0,598	1,4
Chaleur spécifique en $J.kg^{-1}.K^{-1}$	1004	4185	350
Coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$	$2,56.10^{-5}$		

## Hypothèses

1. A l'instant initial ( $t = 0$ ), une partie de la vapeur de la phase gazeuse a été extraite du pore.
2. Les gaz sont considérés comme parfaits.
3. Les flux de température et de matière sont nuls aux limites du domaine étudié (périodicité du modèle).
4. Les effets de la gravité sont négligés.
5. Seule la variation de la masse volumique du gaz est prise en compte.
6. Le système est unidirectionnel suivant  $x$ .
7. Les températures sont continues (pas de résistance thermique aux interfaces).

## Transfert de masse par diffusion

L'équation de diffusion, appelée aussi seconde loi de Fick, pour la phase gazeuse s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial x^2} \quad (6.1)$$

## Transfert de chaleur par conduction dans les phases solide, liquide et gazeuse

L'équation de la chaleur s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (6.2)$$

- Dans la phase solide pour  $0 \leq x \leq L_s$ ,  $a = a_s$ ,
- Dans la phase liquide pour  $L_s \leq x \leq L_s + L_l$ ,  $a = a_l$ ,
- Dans la phase gazeuse pour  $L_s + L_l \leq x \leq L_s + L_l + L_g$ ,  $a = a_g$ .

## Flux de changement de phase à l'interface liquide/gaz

L'énergie prise au système pour le changement de phase provient de la phase gazeuse et de la phase liquide. Un bilan d'énergie sur un élément de surface  $dS$  au niveau de l'interface liquide/gaz donne :

$$J_{net} L_v = \lambda_g \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_i^+ - \lambda_l \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_i^- \quad (6.3)$$

où  $J_{net}$  est le flux de changement de phase à l'interface liquide/gaz défini par l'équation (1.20) :

$$J_{net} = \eta_e \left( \frac{M}{2\pi RT_{vs}} \right)^{1/2} (P_{veq} - P_v) \quad (6.4)$$

Sa détermination est le thème de nombreux articles théoriques et expérimentaux et est encore sujette à controverse (paragraphe 1.2.1). A l'interface, on admet qu'il y a équilibre et que la pression est égale à la pression de vapeur d'équilibre du milieu. Le coefficient  $\eta_e$  sera pris égal à 0,001, valeur minimale trouvée dans la littérature.

### Conditions initiales et conditions aux limites

A l'instant initial, la pression et la température sont uniformes et respectivement égales à  $P_0$  et  $T_0$ . Les flux de chaleur et de masse sont nuls à l'interface (symétrie du système).

### Discrétisation du modèle

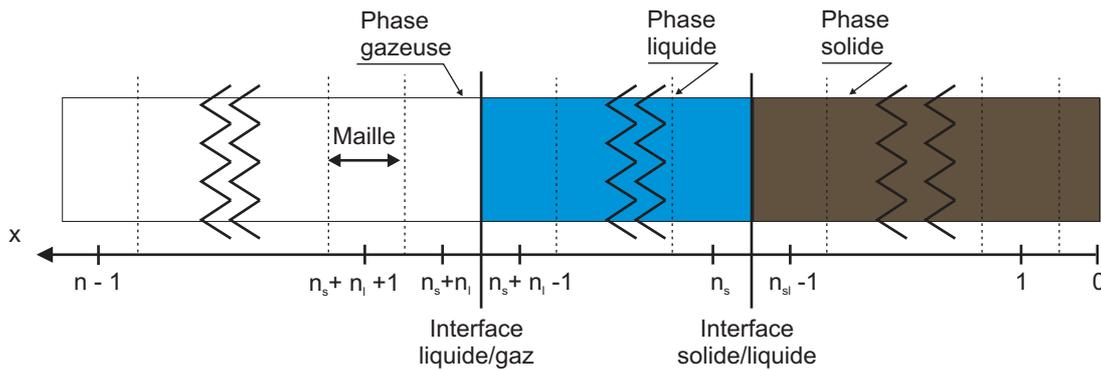


FIG. 6.2 – Choix des noeuds à l'interface.

La seconde loi de Fick pour la vapeur de la phase gazeuse et les équations de la chaleur pour les phases gazeuse, liquide et solide sont de la forme :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (6.5)$$

avec

- d'un point de vue thermique :  $u = T$  et  $\nu = a$
- d'un point de vue diffusion :  $u = \rho_v$  et  $\nu = D_v$

Le schéma d'approximation par différences finies en temps et en espace utilisé est un schéma implicite. Le maillage en espace est pris uniforme, les noeuds sont pris de part et d'autre d'une interface. Pour les noeuds intermédiaires :

$$u_i^n = -ku_{i+1}^{n+1} + (2k + 1)u_i^{n+1} - ku_{i-1}^{n+1} \quad (6.6)$$

A l'interface gaz/liquide, il existe un couplage entre le flux de matière évaporé et la température de l'interface. On discrétise donc de la façon suivante :

en  $n_s + n_l$  :

$$\rho_g C_g \left[ \frac{T_{n_s+n_l}^{n+1} - T_{n_s+n_l}^n}{\Delta t} \right] = \lambda_g \left[ \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i^+ - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{n_s+n_l+1/2}}{\Delta x} \right] \quad (6.7)$$

en  $n_s + n_l + 1$  :

$$\rho_l C_l \left[ \frac{T_{n_s+n_l+1}^{n+1} - T_{n_s+n_l+1}^n}{\Delta t} \right] = \lambda_l \left[ \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{n_s+n_l+3/2} - \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i^-}{\Delta x} \right] \quad (6.8)$$

à l'interface :

$$\begin{cases} T_i = T_{n_s+n_l-1} + \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i^- = T_{n_s+n_l+1} + \frac{\Delta x}{2} A \\ T_i = T_{n_s+n_l} - \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i^+ = T_{n_s+n_l} - \frac{\Delta x}{2} B \end{cases} \quad (6.9)$$

En égalant les deux équations précédentes, on obtient :

$$\begin{cases} T_{n_s+n_l-1} + \frac{\Delta x}{2} A = T_{n_s+n_l} - \frac{\Delta x}{2} B \\ \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i^- - \lambda_l \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_i^+ = J_{net} L_v = \lambda_g A - \lambda_l B \end{cases} \quad (6.10)$$

En résolvant le système, à deux équations et deux inconnues, qui précède on obtient :

$$A = \frac{2}{\Delta x} \frac{\lambda_g}{\lambda_l + \lambda_g} (T_{n_s+n_l} - T_{n_s+n_l-1}) - \frac{J_{net} L_v}{\lambda_l + \lambda_g} \quad (6.11)$$

$$B = \frac{2}{\Delta x} \frac{\lambda_l}{\lambda_l + \lambda_g} (T_{n_s+n_l} - T_{n_s+n_l-1}) + \frac{J_{net} L_v}{\lambda_l + \lambda_g} \quad (6.12)$$

Au final, on obtient :

$$T_{n_s+n_l-1}^n = -k_l T_{n_s+n_l-2}^{n+1} + (1 + 2k_l(1 + 2G)) T_{n_s+n_l-1}^{n+1} - 2Gk_l T_{n_s+n_l}^{n+1} + \frac{J_{net} L_v k_l dx}{\lambda_l + \lambda_g} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} T_{n_s+n_l}^n &= -2(1 - G)k_g T_{n_s+n_l-1}^{n+1} \\ &+ (1 + k_g(1 + 2(1 - G))) T_{n_s+n_l}^{n+1} - k_g T_{n_s+n_l+1}^{n+1} + \frac{J_{net} L_v k_l dx}{\lambda_l + \lambda_g} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Interface ou phase	Conduction de la chaleur
Interface gaz/gaz	$T_{n-1}^n = (1 + k_g) T_{n-1}^{n+1} - k_g T_{n-2}^{n+1}$
Phase gazeuse	$T_i^n = -k_g T_{i+1}^{n+1} + (1 + 2k_g) T_i^{n+1} - k_g T_{i-1}^{n+1}$
Interface gaz/liquide	$T_{n_s+n_l}^n = -k_g T_{n_s+n_l+1}^{n+1} + (1 + k_g(1 + 2(1 - G))) T_{n_s+n_l}^{n+1} - 2k_g(1 - G) T_{n_s+n_l-1}^{n+1} + \frac{k_g dx}{\lambda_g + \lambda_l} J L_v$
Interface liquide/gaz	$T_{n_s+n_l-1}^n = -2k_l G T_{n_s+n_l}^{n+1} + (1 + (1 + 2G)k_l) T_{n_s+n_l-1}^{n+1} - k_l T_{n_s+n_l-2}^{n+1} + \frac{k_l dx}{\lambda_g + \lambda_l} J L_v$
Phase liquide	$T_i^n = -k_l T_{i+1}^{n+1} + (1 + 2k_l) T_i^{n+1} - k_l T_{i-1}^{n+1}$
Interface liquide/solide	$T_{n_s}^n = -k_l T_{n_s+1}^{n+1} + (1 + k_l(1 + 2(1 - L))) T_{n_s}^{n+1} - 2k_l(1 - L) T_{n_s-1}^{n+1}$
Interface solide/liquide	$T_{n_s-1}^n = -2k_s L T_{n_s}^{n+1} + (1 + (1 + 2L)k_s) T_{n_s-1}^{n+1} - k_s T_{n_s-2}^{n+1}$
Phase solide	$T_i^n = -k_s T_{i+1}^{n+1} + (1 + 2k_s) T_i^{n+1} - k_s T_{i-1}^{n+1}$
Interface solide/solide	$T_0^n = -k_s T_1^{n+1} + (1 + k_s) T_0^{n+1}$
Interface ou phase	Diffusion de la vapeur
Interface gaz/gaz	$\rho_{n-1}^n = (1 + k) \rho_{n-1}^{n+1} - k \rho_{n-2}^{n+1}$
Phase gazeuse	$\rho_i^n = -k \rho_{i+1}^{n+1} + (1 + 2k) \rho_i^{n+1} - k \rho_{i-1}^{n+1}$
Interface gaz/liquide	$\rho_{n_s+n_l}^n = -k \rho_{n_s+n_l+1}^{n+1} + (1 + k) \rho_{n_s+n_l}^{n+1} - \frac{dt}{dx} J$

TAB. 6.2 – Discrétisation du modèle.

avec

$$G = \frac{\lambda_g}{\lambda_g + \lambda_l} \text{ et } L = \frac{\lambda_l}{\lambda_l + \lambda_s} \quad (6.15)$$

Ce modèle permet de mettre en évidence le couplage non-linéaire entre le flux d'évaporation et la température à l'interface.

### 6.1.2 Simulation d'une expérience

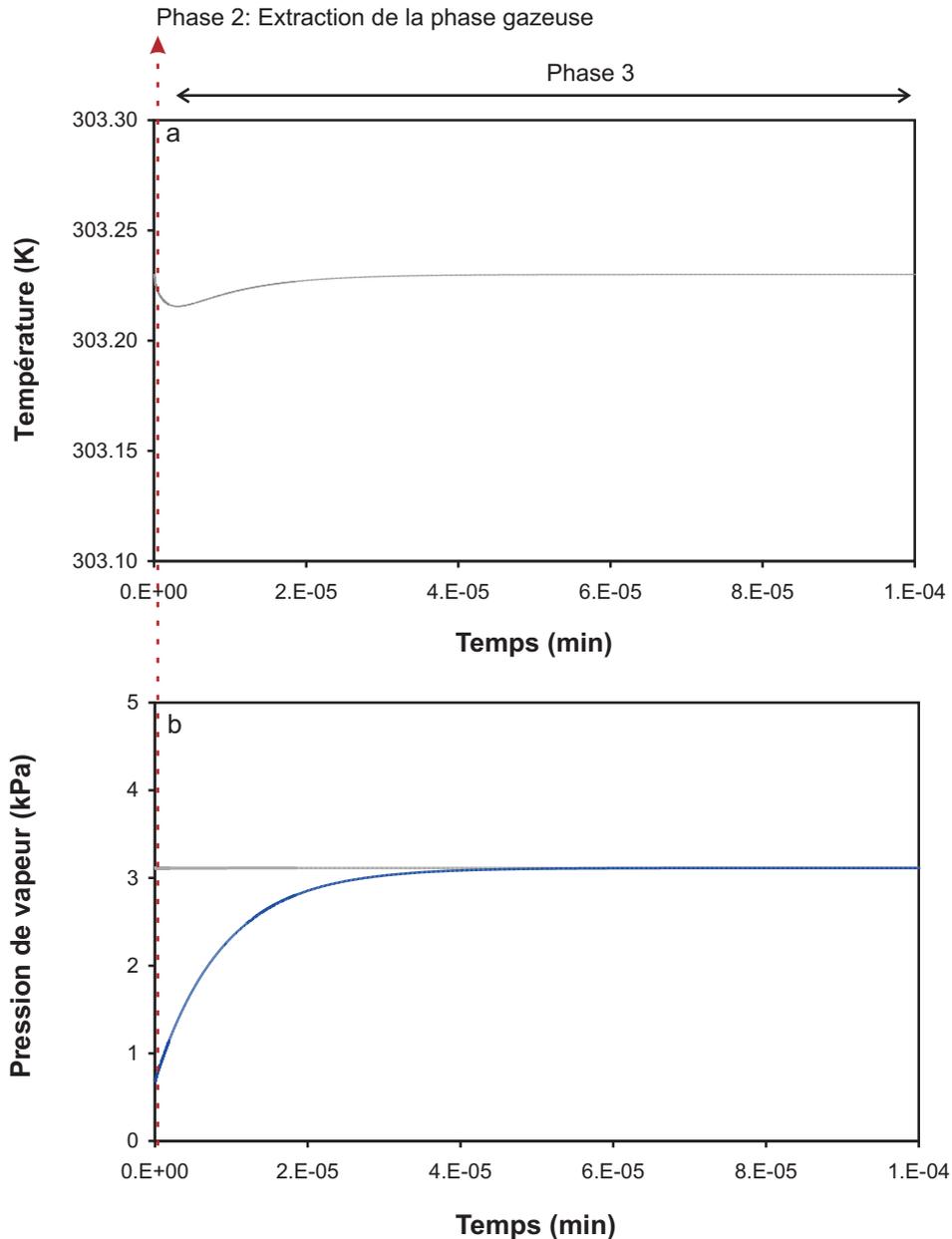


FIG. 6.3 – Evolution de la température  $T$  et de la pression de vapeur  $P_v$  dans un pore.

On présente les résultats obtenus avec le modèle numérique (Fig. 6.3) pour une température de  $30^\circ\text{C}$ , une pression de la phase gazeuse de  $20\text{ kPa}$ , une teneur en eau de 6 %

et une porosité de 0,43. La longueur de la phase solide est fixée à  $100 \mu m$  (dimension moyenne d'un grain de sable). Connaissant la porosité et la teneur en eau, le modèle calcule les longueurs caractéristiques des phases gazeuse et liquide. Dans le cas présent,  $L_g = 60 \mu m$  et  $L_l = 16 \mu m$ .

La première remarque est que l'allure globale des courbes est comparable aux résultats expérimentaux (chapitre 4). La chute de température est du même ordre de grandeur que celle des expériences (Fig. 3.17). Par contre, les temps de retour à l'équilibre sont très rapides dans le pore comparé à ce qui se passe dans l'expérience. Ce résultat montre que la description du phénomène par retour à l'équilibre par diffusion et transfert de chaleur ne rend pas parfaitement compte des phénomènes mesurés expérimentalement. Il existe d'autres phénomènes limitants qui ne sont pas pris en compte dans le modèle. En effet, la loi de Hertz-Knudsen (Eq. 1.20) ne tient pas compte des forces d'adsorption et de la courbure de l'interface qui peuvent jouer sur la valeur du flux de changement de phase  $J_{net}$  et des aspects multi-échelles. Dans l'expérience, d'autres phénomènes entrent en jeu : la concavité de l'interface liquide/gaz (adsorption et capillarité), le choc de particules dans les pores (phénomène d'évaporation/condensation), la migration d'eau dans les feuillets d'argile...

Cependant, si on décide de traiter ces résultats pour obtenir le coefficient phénoménologique de changement de phase près de l'équilibre, on retrouve des allures de variations en fonction de la teneur en eau en forme de cloche (Fig. 6.4). Cette allure est donc à justifier à partir de deux caractéristiques du milieu prises en compte dans le modèle :

- l'hygroscopicité du milieu prise en compte à travers la pression de vapeur d'équilibre,
- la réduction de la surface interfaciale participant au changement de phase, prise en compte à travers la fraction volumique de la phase gazeuse  $\eta_g$ .

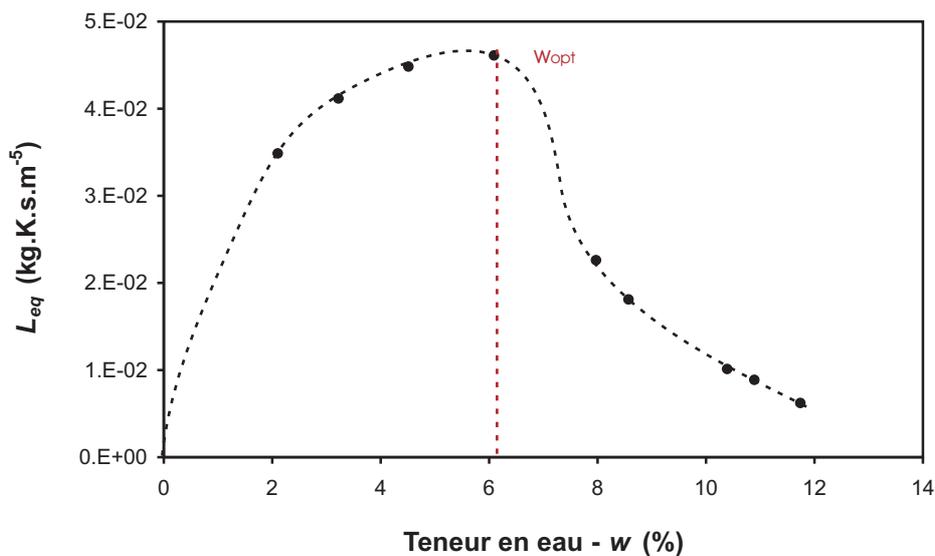


FIG. 6.4 – Variation du coefficient phénoménologique proche de l'équilibre  $L_{eq}$  en fonction de la teneur en eau.

### 6.1.3 Influence de différents paramètres

Vu le modèle utilisé, la pression de la phase gazeuse n'a aucune influence sur le temps de retour à l'équilibre et le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ . Une légère différence existe dans le domaine hygroscopique aux vues de la figure 3.15. Cependant, cet ordre de grandeur est bien inférieur à ce qui est constaté figure 4.22.

L'augmentation de la température influe sur le temps de retour à l'équilibre (Fig. 6.5). Plus la température est élevée, plus le retour à l'équilibre est rapide. Cela se traduit par un coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  trois fois plus grand à  $50^{\circ}C$  qu'à  $30^{\circ}C$ , ce coefficient est du même ordre de grandeur que le rapport  $P_{vs}(50^{\circ}C)/P_{vs}(30^{\circ}C)$ . Cependant ces rapports restent éloignés de ceux trouvés expérimentalement (Fig. 4.25).

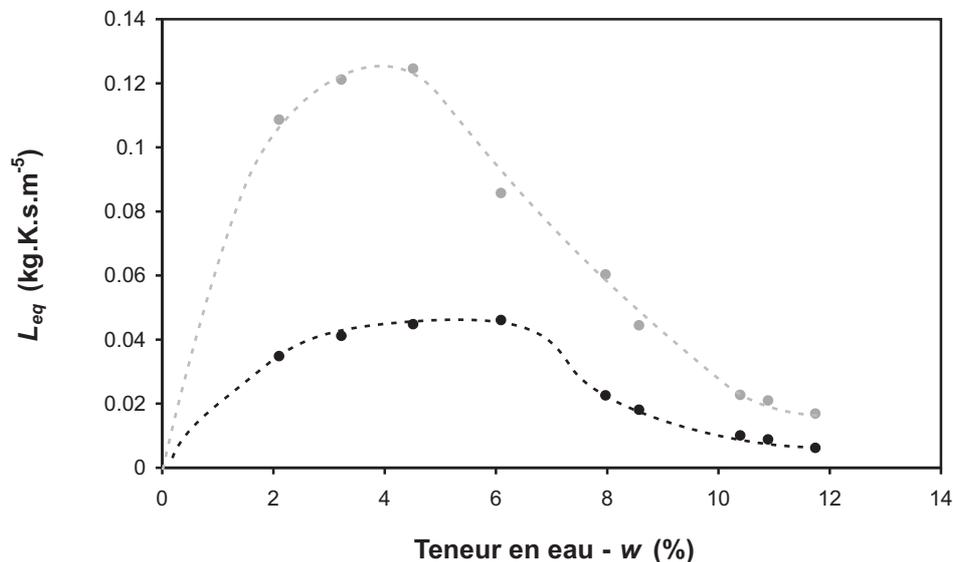


FIG. 6.5 – Influence de la température sur le coefficient phénoménologique  $L_{eq}$ .

Une modification de la texture se traduit dans le modèle par une variation de deux paramètres : l'hygroscopicité d'une part et la taille caractéristique des pores d'autre part. L'influence de ces deux propriétés va être analysée séparément. Le mélange avec un matériau moins hygroscopique revient à avoir une isotherme différente, i.e. un sol avec une moins bonne capacité de rétention. Cela se traduit par un retour plus rapide à l'équilibre et une augmentation du coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  dans le domaine hygroscopique. Cependant, les variations constatées ne correspondent pas à celles mises en évidence expérimentalement (Fig. 4.19).

A porosité fixée, la longueur de la phase solide joue sur la taille des pores. Plus la phase solide est longue (caractéristique  $L_s$  sur la figure 6.1.1), plus le temps de retour à l'équilibre est lent et plus le coefficient phénoménologique de changement de phase est faible (Fig. 6.7).

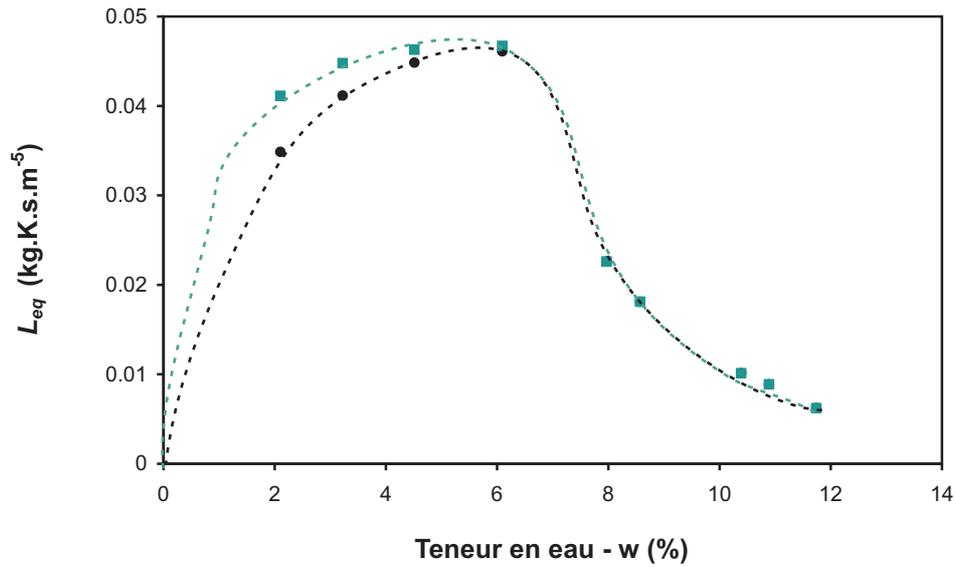


FIG. 6.6 – Influence de l’hygroscopicité du matériau sur le coefficient phénoménologique  $L_{eq}$ .

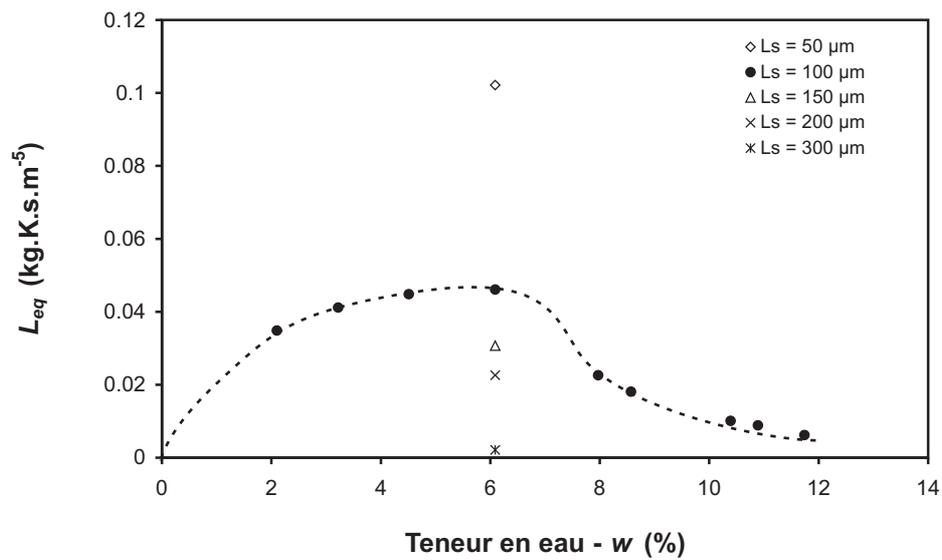


FIG. 6.7 – Influence de la longueur caractéristique de la phase solide sur le coefficient phénoménologique  $L_{eq}$ .

## 6.2 Interprétation des résultats

Qualitativement les résultats du modèle du pore présentés précédemment apportent des informations qui sont positives sur deux points :

- allure en cloche de la variation de  $L_{eq}$  en fonction de la teneur en eau  $w$ ,
- sens de variation de ces courbes en fonction de la température et de l'hygroscopicité.

Cependant, il est loin de traduire la lenteur des phénomènes et bon nombre de résultats quantitatifs mis en évidence expérimentalement.

Comment expliquer :

- la « lenteur » des phénomènes de changement de phase (évaporation, condensation, dissolution) ?
- l'existence de deux régimes bien distincts : un loin de l'équilibre où le coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$  varie fortement avec le rapport  $P_v/P_{veq}$  et un proche de l'équilibre où il est constant ?
- les variations du coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$  ?
  - l'allure en cloche du coefficient phénoménologique de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  et de la pente  $k$  ?
  - l'augmentation du coefficient phénoménologique de changement de phase proche de l'équilibre  $L_{eq}$  et de sa pente  $k$  dans le domaine loin de l'équilibre avec la diminution de l'hygroscopicité, l'augmentation de la pression et l'augmentation de la température ?
  - la rapidité de la condensation comparée à l'évaporation ?

A notre avis, les explications sont à rechercher au niveau de l'interface liquide/gaz à l'échelle moléculaire en adoptant le modèle conceptuel de [Matsumoto, 1998] (Fig. 1.19 et 6.8).

### Lenteur des phénomènes

La grande diversité de la géométrie : taille des grains et des ménisques, diamètre des pores, épaisseur des films d'eau, peut être responsable de la non-uniformité des mécanismes de retour à l'équilibre à l'échelle micro-locale. Ils s'accompagnent de transfert de matière sous forme de vapeur et de liquide entre les différents sites. Ces mécanismes se poursuivent jusqu'à l'obtention d'un équilibre caractérisé par l'égalité du potentiel chimique de l'eau et de la vapeur dans tout le milieu. Ces phénomènes fortement couplés pourraient être responsables de la non-instantanéité du retour à l'équilibre.

### Existence de deux domaines

La modélisation du coefficient phénoménologique de changement de phase  $L$  nous a conduit à distinguer deux domaines : un proche de l'équilibre où  $L$  est constant et un loin de l'équilibre où  $L$  varie fortement avec le rapport de la pression de vapeur sur la pression de vapeur d'équilibre. La grandeur  $r$  nous permet de distinguer ces deux domaines. Au dessous cette valeur, on observe une forte variation du coefficient lorsque l'humidité décroît. L'interprétation physique de cette variation n'est pas pour l'instant clairement établie. Plusieurs possibilités sont envisagées : mobilisation d'espaces poreux de dimensions différentes, influence d'une distribution non uniforme de l'énergie de liaison de l'eau dans le milieu à l'échelle des pores, couplages de phénomènes de temps caractéristiques différents au niveau des ménisques (conduction thermique, diffusion..).

## Variations du coefficient phénoménologique $L$ - Interprétation à l'échelle moléculaire

Matsumoto [1998] classe le comportement dynamique des molécules en quatre catégories (Fig. 6.8). L'évaporation des molécules d'eau libre peut être spontanée, mais elle est principalement stimulée par les chocs des autres molécules qui évoluent dans la phase gazeuse. D'après Matsumoto [1998], les phénomènes d'évaporation et de condensation sont liés aux chocs des molécules de vapeur d'eau ou d'air sur la surface liquide. Il peut y avoir deux types de choc :

- un choc élastique où la molécule est réémise (Fig. 6.8 (b)),
- une rétention temporaire de la molécule, c'est le phénomène d'adsorption (Fig. 6.8 (c)),
- l'échange moléculaire entre une molécule d'air et d'eau (Fig. 6.8 (d)).

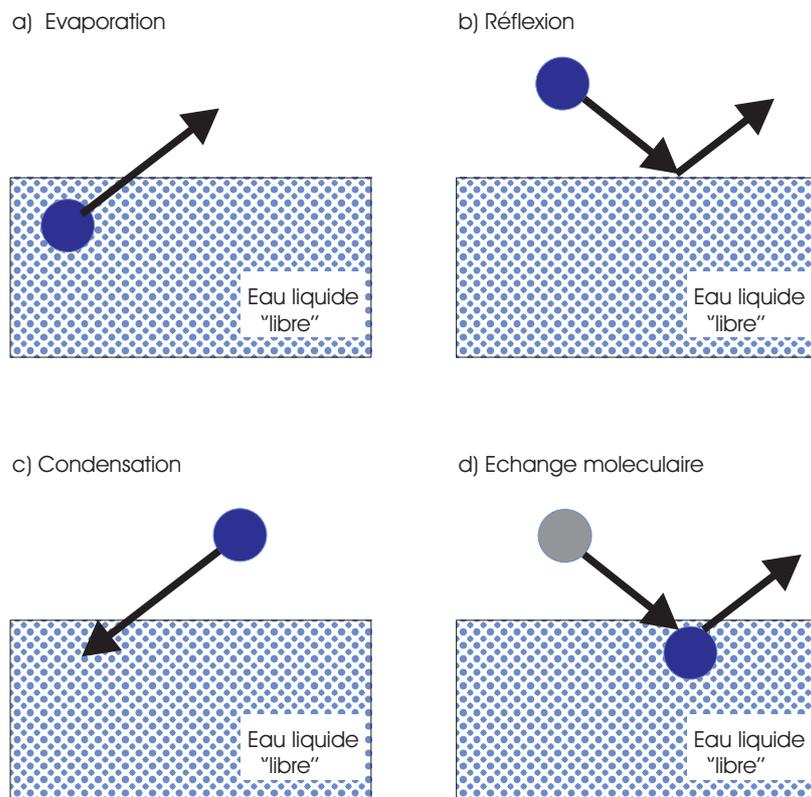


FIG. 6.8 – Comportement des molécules selon Matsumoto [1998].

### *Allure du coefficient phénoménologique*

Il a été précédemment établi que l'allure du coefficient phénoménologique est à relier à deux paramètres majeurs dans le changement de phase : l'énergie de liaison des molécules d'eau à la surface solide et la surface disponible à l'évaporation.

Lorsqu'on augmente l'humidité relative, i.e. la pression de vapeur, de plus en plus d'atomes s'empilent sur la surface solide. Dans le cas du SLA, pour des teneurs en eau inférieure à 8%, les molécules sont liées à la phase solide par des forces surfacique de types Van der Waals. Plus la molécule d'eau est proche de la surface solide (couche monomoléculaire), plus il faut fournir d'énergie pour arriver à faire passer la molécule de l'état liquide « liée » à l'état vapeur.

Lorsque la teneur en eau décroît, l'efficacité des modes d'évaporation (b) et (d) décroît compte tenu du fait que, l'énergie de liaison eau/solide croît. Ceci expliquerait que les coefficients  $L_{eq}$  et  $k$  décroissent avec la teneur en eau.

Lorsque la teneur en eau augmente, il commence à se former des ponts capillaires. Dès lors, le paramètre qui va entrer en jeu n'est plus la force de liaison des molécules d'eau puisqu'elles sont dans un état « libre » mais la surface de liquide disponible à l'évaporation. Lorsque cette surface diminue, le coefficient de changement de phase chute. Ce comportement se retrouve à la fois dans le coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$  mais aussi dans la pente  $k$ .

### *Influence de l'hygroscopicité*

La modification de l'hygroscopicité du milieu a été réalisée par l'ajout d'un matériau très faiblement hygroscopique : le sable. Ceci a non seulement modifié les propriétés d'équilibre de l'eau (Fig. 3.13) mais également le comportement cinétique du matériau lors du changement de phase (Fig. 4.19 et 4.21). Il semblerait donc que, de la même façon que ce qui a été obtenu pour les isothermes de désorption, il y ait une relation directe entre la quantité d'argile présente et le comportement du sol au phénomène de changement de phase, loin et près de l'équilibre. Cette forte corrélation entre l'isotherme de désorption et le comportement du coefficient phénoménologique de changement de phase laisse présager que le matériau capable de retenir l'eau, à savoir la fraction argileuse présente dans le SLA, joue un rôle fondamental dans la cinétique de changement de phase.

Concernant la « lenteur » du mécanisme d'évaporation, elle peut également être interprétée en utilisant le modèle de Matsumoto [1998]. Contrairement à une interface théorique isolée qui est à la base du modèle de Hertz-Knudsen, dans un milieu poreux les interfaces sont très voisines les unes des autres et ceci d'autant plus que, la fraction argileuse augmente. Dans ces conditions, une molécule d'eau libérée par évaporation, réflexion ou échange moléculaire peut rencontrer une interface où l'énergie de liaison (le potentiel chimique) est plus faible et se recondenser. Cette éventualité n'est pas prise en compte dans les modèles d'interface unique.

### *Influence de la pression de la phase gazeuse*

L'influence de la pression de la phase gazeuse et de la température sur le phénomène de changement de phase peut également être interprétée par le modèle de Matsumoto [1998]. En diminuant la pression à laquelle se fait le retour à l'équilibre, on diminue le nombre de molécules d'air et on augmente le libre parcours moyen de chaque molécule. Les molécules d'air et de vapeur sont en perpétuel mouvement, ce qui occasionne des chocs d'une part entre elles et d'autre part contre la surface liquide. Lorsqu'on diminue le nombre de molécules présentes par abaissement de la pression de la phase gazeuse, on diminue le nombre de chocs molécules/interface et donc la quantité de molécules d'eau évaporées. Ceci pourrait expliquer la diminution de  $L_{eq}$  et  $k$  avec la pression de la phase gazeuse sachant que l'air n'est pas fixé par la phase liquide.

### *Influence de la température*

Lorsqu'on augmente la température, on va augmenter l'agitation des molécules en phase gazeuse, ce qui occasionne un nombre de chocs plus importants et avec des énergies cinétiques plus fortes. L'augmentation du nombre de chocs contre l'interface liquide/gaz va augmenter le nombre de molécules évaporées ; ce qui se traduit par une augmentation

notable du coefficient  $L$ .

#### *Comparaison de la condensation et de l'évaporation*

Pour expliquer la rapidité du phénomène d'évaporation face à la condensation, on peut d'abord se placer à l'échelle de l'interface liquide/gaz. Les études menées sur les coefficients correcteurs de la loi de Hertz-Knudsen montrent que le coefficient de condensation  $\eta_c$  est plus élevé que celui de l'évaporation  $\eta_e$  [Marek et Straub, 2001]. Autrement dit, pour un nombre identique de molécules incidentes sur la surface liquide/gaz, le nombre de molécules condensées est plus important que le nombre de molécules évaporées. Ce résultat à l'échelle de l'interface se retrouve dans le milieu poreux. Le phénomène de condensation est beaucoup plus rapide que celui d'évaporation.

## **Conclusion**

Un modèle numérique de transfert à l'échelle d'un pore est développé pour évaluer le scénario de rééquilibrage par diffusion de matière en phase gazeuse et de chaleur pour l'ensemble du milieu, avec un flux de changement de phase limité à l'interface. Ce modèle conduit à une allure de la courbe du coefficient phénoménologique de changement de phase en fonction de la teneur en eau similaire à celle obtenue expérimentalement. Certaines tendances observées expérimentalement sont retrouvées qualitativement. Ce modèle est cependant loin de pouvoir expliquer l'ensemble des phénomènes mesurés expérimentalement, en particulier la lenteur du retour à l'équilibre observé dans les expériences d'évaporation. En revanche, un modèle basé sur la dynamique moléculaire du processus d'évaporation semble justifier qualitativement les résultats observés.



# Conclusion

La première conclusion qui émerge de cette étude est que les phénomènes de changement de phase liquide/gaz (évaporation, condensation, dissolution) sont plus lents que ce que ne le laisse supposer un modèle numérique basé sur la diffusion de matière et de chaleur avec une hypothèse d'équilibre local à l'interface. Cette vitesse est manifestement influencée par l'état thermodynamique de l'eau dans le sol. Les expériences montrent que le caractère hygroscopique du milieu, quantifié par le potentiel chimique de l'eau intervient de manière prépondérante dans la vitesse de passage de l'état liquide « lié » à l'état vapeur. Les expériences de condensation de l'eau et de rééquilibrage suite à l'injection du  $\text{CO}_2$  viennent conforter l'étude sur l'évaporation de l'eau. Bien que les mécanismes soient différents (surtout pour la dissolution du  $\text{CO}_2$ ), on observe bien des temps de retour à l'équilibre importants. La dissolution du  $\text{CO}_2$  ne nécessite pas l'apport d'énergie calorifique, le rééquilibrage thermique est donc inexistant, par contre on met en évidence encore une fois l'importance de l'état hydrique du sol sur la vitesse du phénomène. Dans les sols hygroscopiques, la lenteur relative du changement de phase en fait un phénomène limitant dans les mécanismes de transfert de matière. Cette lenteur permet d'interpréter les expériences préliminaires présentées dans le premier chapitre de ce document. Des simulations numériques de séchage d'une colonne de sol introduisant le changement de phase avec les coefficients mesurés donnent des cinétiques en accord avec l'expérience [Chammari, 2003].

La modélisation du coefficient de changement de phase met nettement en évidence deux régimes suivant que l'on est loin ou proche de l'équilibre. A la suite de cette étude, il n'est pas encore possible de donner une interprétation physique sûre de cette constatation. Tout au plus, on peut proposer une hypothèse : la phase non-linéaire pourrait être due au changement de phase dans les gros pores. Celle-ci serait suivie pendant la phase linéaire par un rééquilibrage de l'état thermodynamique de l'eau du milieu par migration de l'eau sous ses deux formes vers les pores les plus petits afin de satisfaire à l'uniformité du potentiel chimique dans le milieu à l'échelle des pores. Il n'en reste pas moins que la modélisation du coefficient de changement de phase est cohérente et peut être utilisée dans des simulations numériques macroscopiques. A pression atmosphérique, la rentrée en régime non linéaire est quasi-immédiate, ce qui rend sa modélisation nécessaire pour aborder les applications.

La loi de changement de phase exprimée en différence de potentiel chimique de l'eau liquide et de la vapeur d'eau semble décrire correctement un phénomène qui est la manifestation à l'échelle macroscopique d'un ensemble de phénomènes micro-locaux fortement couplés :

- transport de chaleur dans les différentes phases,
- refroidissement des ménisques aux interfaces liquide/gaz,

– transport d'eau entre différents sites du milieu.

La loi de changement de phase macroscopique traduit donc un rééquilibrage de ces phénomènes. D'après [Ruiz, 1998] « *Cette représentation d'un ensemble de phénomènes micro-locaux par une relation macroscopique n'est pas nouvelle. Par exemple, l'écoulement d'un liquide dans un milieu poreux non saturé résulte de phénomènes complexes : viscosité, déplacement d'interface solide/liquide/gaz, claquage de ménisques, apparition et disparition de films adsorbés. Cependant l'ensemble de ces phénomènes est correctement décrit à l'échelle macroscopique par la loi de Darcy* ». Cette loi utilise en effet une variable macroscopique, la pression du fluide comme moteur du transport alors qu'à l'échelle microscopique cette grandeur est loin d'être uniforme surtout au niveau des interfaces liquide/gaz et liquide/solide.

Comme dans toute approche phénoménologique, la difficulté majeure est la mesure des coefficients, ici le coefficient de changement de phase. Le dispositif expérimental proposé doit évidemment être amélioré surtout au niveau des mesures de température et de pression. Il a permis cependant de donner des valeurs numériques cohérentes et d'étudier l'influence de différents facteurs : teneur en eau, texture, pression et température. L'ensemble des valeurs mesurées peut servir pour des travaux de type changement d'échelle ou dynamique moléculaire.

En ce qui concerne l'interprétation fine des résultats, il nous semble que l'approche, à l'échelle des pores qui privilégierait la description du transport de matière et d'énergie par des lois de type Fick et Fourier avec une hypothèse de l'équilibre local à l'interface liquide/gaz, soit insuffisante. Pour décrire les phénomènes aux interfaces, il faut descendre à l'échelle moléculaire. Ceci est vrai pour l'équilibre au niveau de l'interface liquide/gaz qui est régi par des actions moléculaires, mais également pour la cinétique de changement de phase. La notion de pression perd son sens physique alors que celle de potentiel chimique garde toute sa pertinence. Il nous semble que la bonne approche pour décrire le changement de phase à l'interface est l'approche de type [Matsumoto, 1998] qui fait une large part aux phénomènes de réflexion, condensation, échange moléculaire. Cet ensemble de phénomènes dans un espace poral très réduit en présence d'eau liquide fortement liée à la phase solide peut expliquer les observations expérimentales rapportées dans ce mémoire.

Ce travail a permis de compléter les études précédemment faites sur ce sujet et a ouvert de nouvelles pistes de recherche. L'automatisation complète du dispositif expérimental (électrovannes pour l'extraction de la phase gazeuse et l'injection de la vapeur) devrait permettre de gérer un paramètre supplémentaire : le temps d'ouverture des vannes. A l'issue de cette campagne d'essais sur l'influence de la nature du sol, de la température et de la pression de la phase gazeuse, il semble nécessaire de regarder l'influence d'autres paramètres sur le changement de phase liquide/gaz dans un sol, par exemple la porosité. Ensuite, il convient de modéliser les résultats obtenus par une loi qui permettrait de rendre compte de l'ensemble de ces différents facteurs sur le phénomène de changement de phase. L'influence des aspects de structure mériterait d'être approfondie. Une étude sur des milieux poreux modèles pourrait être envisagée. Celle-ci permettrait d'établir les différents modes de transfert qui entrent en jeu. Les essais réalisés sur le dioxyde de carbone semblent très prometteurs et très intéressants. Il semblerait, vu les premiers essais réalisés, que dans un sol calcaire à très faible teneur en eau, il y ait une quantité de  $CO_2$  stockable maximale identique quelle que soit la teneur en eau du milieu. L'influence de

la teneur en eau, du type de sol, de la quantité de dioxyde de carbone injectée et de la présence de calcaire dans le sol sont à l'étude.



# Nomenclature

## Symboles latins

$a$	Diffusivité	$[m^2.s^{-1}]$
$d$	Diamètre d'une particule	$[m]$
$D$	Dissipation	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$D_2$	Dissipation associée aux phénomènes irréversibles	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$D_D$	Dissipation associée à la diffusion des constituants	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$D_E$	Dissipation associée à la conduction électrique	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$D_M$	Dissipation mécanique associée aux phénomènes d'interface	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$D_R$	Dissipation associée aux réactions chimiques	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$D_T$	Dissipation thermique	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$D_v$	Coefficient de diffusion de la vapeur	$[m^2.s^{-1}]$
$D_r$	Coefficient de diffusion global	$[m^2.s^{-1}]$
$D_{va}$	Coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur	$[m^2.s^{-1}]$
$D_{ko}$	Diffusivité de Knudsen	$[m^2.s^{-1}]$
$e$	Indice des vides	$[/]$
$E$	Energie totale du milieu	$[J]$
$E^k$	Composante du champ électrique	$[V.m^{-1}]$
$f_{\alpha i}^k$	Composante de la densité massique de force agissant sur un constituant	$[N.kg^{-1}]$
$g^k$	Composante de l'accélération de la pesanteur	$[m.s^{-2}]$
$h_v$	enthalpie de la vapeur à l'interface	$[J.kg^{-1}]$
$J$	Taux de changement de phase	$[kg.m^{-3}.s^{-1}]$
$J_{inter}$	Flux de matière	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
$J_e^k$	Composante du flux électrique	$[A.m^{-1}]$
$J_q^k$	Composante du flux de chaleur	$[J.m^{-2}.s^{-1}]$
$J_{\alpha i}^k$	Composante du flux de diffusion d'un constituant $i$ par rapport à sa phase $\alpha$	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
$J_{net}$	Flux net de matière à travers une interface	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
$k$	Constante de Boltzmann	$[J.K^{-1}]$
$K_\alpha$	Perméabilité de la phase $\alpha$	$[m.s^{-1}]$
$L$	Coefficient phénoménologique de changement de phase	$[kg.K.s.m^{-5}]$
$L_\alpha$	Coefficient phénoménologique associé à la filtration	$[SI]$
$L_{eq}$	Coefficient phénoménologique de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre	$[kg.K.s.m^{-5}]$

$L_{qq}$	Coefficient phénoménologique associé aux transferts de chaleur	$[W.K.m^{-1}]$
$L_{ee}$	Coefficient phénoménologique associé aux transferts de chaleur	$[S.m^{-1}.K^{-1}]$
$L_v$	Chaleur latente de vaporisation	$[J.kg^{-1}]$
$m_{\alpha i}$	Masse d'un constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[kg]$
$M$	Masse molaire	$[kg.mol^{-1}]$
$n$	Porosité	$[/]$
$n_{\alpha i}$	Nombre de moles d'un constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[mol]$
$N_k$	Nombre de Knudsen	$[/]$
$P$	Puissance des efforts extérieurs	$[J.s^{-1}]$
$P_{\alpha i}$	Pression partielle du composant $i$ de la phase $\alpha$	$[Pa]$
$\tilde{P}_\alpha$	Pression thermodynamique d'une phase	$[Pa]$
$q_v$	Flux de vapeur d'eau	$[kg.s^{-1}.m^{-2}]$
$Q$	Taux de chaleur reçu	$[J.s^{-1}]$
$\dot{r}$	Densité volumique du taux de chaleur reçue	$[J.m^{-3}.s^{-1}]$
$R$	Constante des gaz parfaits	$[J.mol^{-1}.K^{-1}]$
$R_p$	Rayon du pore	$[m]$
$S$	Entropie du milieu	$[J.K^{-1}]$
$T$	Température	$[K]$
$T_\alpha$	Température de la phase $\alpha$	$[K]$
$T_{\alpha i}$	Température d'un constituant	$[K]$
$u_{\alpha i}$	Densité massique d'énergie interne du constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[J.kg^{-1}]$
$U$	Energie interne du milieu	$[J]$
$v_{\alpha i}$	Volume molaire du constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[m^3.mol^{-1}]$
$v_\alpha^k$	Composante de la vitesse de la phase $\alpha$	$[m.s^{-1}]$
$v_{\alpha i}^k$	Composante de la vitesse d'un constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[m.s^{-1}]$
$V$	Volume élémentaire représentatif (VER)	$[m^3]$
$V_\alpha$	Volume occupé par la phase $\alpha$ dans le VER	$[m^3]$
$V_{\alpha i}$	Volume occupé par un constituant $i$ de la phase $\alpha$ dans le V.E.R.	$[m^3]$
$Y_{\alpha i}$	Fraction massique d'un constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[/]$
$Z_\alpha$	Charge électrique massique de la phase $\alpha$	$[C.kg^{-1}]$
$Z_{\alpha i}$	Charge électrique massique d'un constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[C.kg^{-1}]$
$w$	Teneur en eau	$[/]$

## Symboles grecs

$\chi$	Densité volumique d'entropie	$[J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]$
$\chi_E$	Densité volumique d'entropie associée à la conduction électrique	$[J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]$
$\chi_D$	Densité volumique d'entropie associée à la diffusion des constituants	$[J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]$
$\chi_F$	Densité volumique d'entropie associée à la filtration	$[J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]$
$\chi_T$	Densité volumique d'entropie associée au transport de chaleur par conduction	$[J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]$
$\epsilon^{km}$	Composante du tenseur des déformations de la matrice poreuse	$[/]$
$\epsilon_\alpha^{km}$	Composante du tenseur des déformations linéarisées	$[/]$
$\phi_\alpha$	Fraction volumique occupée par une phase	$[/]$
$\Phi$	Potentiel électrique	$[V]$

$\gamma$	Conductivité électrique	$[S.m^{-1}]$
$\gamma_{\alpha i}$	Accélération du constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[m.s^{-2}]$
$\gamma_{\alpha i}^k$	Composantes de l'accélération du constituant	$[m.s^{-2}]$
$\Gamma$	Coefficient de correction de Schrage	$[/]$
$\eta_c$	Coefficient de condensation	$[/]$
$\eta_e$	Coefficient d'évaporation	$[/]$
$\eta_g$	Fraction volumique de la phase gazeuse	$[/]$
$\lambda$	Libre parcours moyen	$[m]$
$\lambda_{\alpha i}$	Conductivité thermique du constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
$\lambda_{\alpha}^k$	Composante de la source de quantité de mouvement d'une phase en provenance des autres phases	$[kg.m^{-2}.s^{-2}]$
$\mu$	Viscosité dynamique du fluide $[Pa.s]$	
$\mu_i$	Potentiel chimique du composant $i$ $[J.kg^{-1}]$	
$\Pi$	Pression osmotique	$[Pa]$
$\rho$	Masse volumique du milieu	$[kg.m^{-3}]$
$\rho_{\alpha}$	Masse volumique apparente d'une phase $\alpha$	$[kg.m^{-3}]$
$\rho_{\alpha i}$	Masse volumique apparente du constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[kg.m^{-3}]$
$\rho_{\alpha}^*$	Masse volumique réelle de la phase $\alpha$	$[kg.m^{-3}]$
$\rho_{\alpha i}^*$	Masse volumique réelle du constituant $i$ de la phase $\alpha$	$[kg.m^{-3}]$
$\widehat{\rho}_{\alpha}$	Densité d'apport de masse à une phase en provenance des autres constituants	$[kg.m^{-3}.s^{-1}]$
$\widehat{\rho}_{\alpha i}$	Densité d'apport de masse d'un constituant en provenance des autres constituants	$[kg.m^{-3}.s^{-1}]$
$\sigma^{km}$	Composantes du tenseur des contraintes de Cauchy du milieu	$[Pa]$
$\Psi$	Potentiel capillaire	$[m]$
$\sigma_{\alpha}^k$	Composantes du tenseur des contraintes de Cauchy d'une phase	$[Pa]$
$\sigma$	Tension superficielle	$[N.m^{-1}]$

## Indices

$e$	Eau liquide
$g$	Phase gazeuse
$l$	Phase liquide
$s$	Phase solide
$v$	Vapeur
$vs$	Vapeur saturante
$veq$	Vapeur d'équilibre



# Bibliographie

- A. Ahmadi, A. Aigueperse et M. Quintard. Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media : from simple to complex unit cells. *Advances in Water Resources*, 24:423–438, 2001a.
- A. Ahmadi, A. Aigueperse et M. Quintard. Upscaling of nonwetting phase residual transport in porous media : a network approach. *Transport in Porous Media*, 43:309–353, 2001b.
- G. Almeida. *Influence de la structure du bois sur ses propriétés physico-mécaniques à des teneurs en humidité élevées*. Thèse de doctorat, Faculté d'Etudes Supérieures de l'Université Laval, 2006.
- T. Alty. The reflection of vapours molecules at a liquid surface. *Proceedings of the Royal Society of London*, A131:554–564, 1931.
- T. Alty. The maximum rate of evaporation of water. *Philosophical Magazine*, 15:82–103, 1933.
- T. Alty et C.A. McKay. The accomodation coefficient and the evaporation coefficient of water. *Proceedings of the Royal Society of London*, A131:104–116, 1935.
- R.B. Anderson. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation. *Journal of the American Chemical Society*, 68:686–691, 1946.
- N. Angellier. Mise en évidence de l'effet des biofilms sur le changement de phase de l'eau en milieu poreux. Mémoire de DEA, Université Montpellier 2, 2004.
- M. Anoua, B. Jaillard, T. Ruiz, J.C Bénet et B. Cousin. Couplage entre transfert de matière et réactions chimiques dans un sol partie 2 : application à la modélisation des transferts de matière dans la rizosphère. *Entropie*, 207:149–160, 1997.
- T. Arbogast, J. J. Douglas et U. Hornung. Derivation of the double-porosity model of single phase flow via homogenization theory. *SIAM Journal on Mathematical Analysis*, 21:823–836, 1990.
- J.E. Armstrong, E.O. Frind et R.D. McClellan. Non-equilibrium mass transfer between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction. *Water Resources Research*, 30:355–368, 1994.
- P. Atkins et L. Jones. *Chimie. Molécules, matière, métamorphoses*. De Boeck Université, 1998.

- J.L. Auriault et J. Lewandowska. Modelling of pollutant migration in porous media with interfacial transfer : local equilibrium/non-equilibrium. *Mechanics of Cohesive Frictional Materials*, 2:205–221, 1997.
- J.W. Axley. Reversible sorption modeling for multi-zone contaminant dispersal analysis. Dans *Building Simulation'91 Conference*, Nice - Sophia Antipolis, 1991.
- V. Baroghel-Bouny. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Thèse de doctorat, ENPC, Paris, 1994.
- J. Barrett et C. Clement. Kinetic evaporation and condensation rates and their coefficients. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 150:352–364, 1992.
- J. Bear. *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier publishing company, New-York, 1972.
- J. Bear et J.M. Buchlin. *Modelling and applications of transport phenomena in porous media*. Media Kluwer Academic Publishers, Pays Bas, 1991.
- D. Bedeaux et S. Kjelstrup. Transfer coefficients for evaporation. *Physica A*, 270:413–426, 1999.
- D. Bedeaux et S. Kjelstrup. Irreversible thermodynamics. a tool to describe phase transitions far from global equilibrium. *Chemical Engineering Science*, 59:109–118, 2004.
- S. Békri, O. Vizika, J.F. Thovert et P.M. Adler. Binary two-phase flow with phase change in porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 27:477–526, 2001.
- J.C. Bénet. *Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase*. Thèse de doctorat, USTL Montpellier 2, 1981.
- J.C. Bénet et P. Jouanna. Non équilibre thermodynamique dans les milieux poreux non saturés avec changement de phase. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 26:1585–1595, 1983.
- J.C. Bénet et E. Mignard. Sur l'hydrodynamique d'une solution idéale dans un milieu poreux non saturé. analyse de la loi de darcy et de la loi de fick par la thermodynamique des processus irréversibles. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 6:1439–1442, 1985.
- J.C. Bénet et I. Mrani. Utilisation des potentiels chimiques en mécanique des milieux complexes. Cas du transport de matière sous contrainte en milieu biphasique, élastique, hygroscopique. *Bulletin du Groupe Français de Mécanique des Matériaux*, 28:33–43, 2002.
- F. Bordi, C. Cametti et A. Motta. Ion permeation across model lipid membranes : A kinetic approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:5318–5323, 2000.
- F. Bordi, C. Cametti et A. Naglieri. Ionic transport in lipid bilayer membranes. *Biophysical Journal*, 74:1358–1370, 1998.

- J. Boscus. *Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable - Application au gel d'agar-agar*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 2005.
- L. Bossart. *Contribution à l'optimisation du séchage en lit fluidisé*. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles (ULB) Faculté des Sciences Appliquées / Ecole Polytechnique Service de Génie Chimique, 2006.
- A. Bouddour, J.L. Auriault et M. Mhamdi-Alaoui. Heat and mass transfer in wet porous media in presence of evaporation-condensation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41:2263–2277, 1998.
- A. Bourgeat, M. Quintard et S. Whitaker. Eléments de comparaison entre la méthode d'homogénéisation et la méthode de prise de moyenne avec fermeture. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série II*, 306:463–466, 1988.
- B. Camassel et M. Prat. Evaporation au sein d'un tube de section polygonale : influence des écoulements microcapillaires le long des coins. *Houille blanche*, 4:25–30, 2003.
- H.K. Cammenga. Evaporation mechanisms of liquids. Dans Kaldis Ed., éditeur, *Current Topics in Materials Science*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1980.
- A.M. Cazabat. Interface, matière molle, dispersion. 2007.
- A. Chammari. *Transfert gazeux dans les sols avec changement de phase. Application à Quelques Aspects de Géotechnique Environnementale*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 2002.
- A. Chammari. Transfert d'eau en sol aride avec changement de phase : water transport with phase change at low water content. *Comptes Rendus Mécanique*, 331:759–765, 2003.
- M. Chen, W. Rossen et Y. Yortsos. The flow and displacement in porous media of fluids with yield stress. *Chemical Engineering Science*, 60:4183–4202, 2005.
- J. Coirier. *Mécanique des milieux continus*. Dunod, Paris, 2001.
- J.T. Davies et E.K. Rideal. *Interface phenomena*. 2nd ed. Academic Press, New York, 1963.
- G. De Marsily. *Hydrogéologie quantitative*. Masson, Paris, 1981.
- M. Dejmek et C.A. Ward. A statistical rate theory study of interface concentration during crystal growth or dissolution. *Journal of Chemical Physics*, 108:8698–8704, 1998.
- P. Duhaufour. *Précis de pédologie (3e Édit.)*. Masson, Paris, 1970.
- F. Duval, F. Fichot et M. Quintard. A local thermal non-equilibrium model for two-phase flows with phase-change in porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:613–639, 2004.
- I.W. Eames. The evaporation coefficient of water : a review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42:2963–2973, 1997.

- J.C.T. Eijkel, B. Dan, H.W. Reemeijer, D.C. Hermes, J.G. Bomer et A. Van den Berg. Strongly accelerated and humidity-independent drying of nanochannels induced by sharp corners. *Physical Review Letters*, 95:1–4, 2005.
- J.A.W. Elliott et C.A. Ward. Temperature programmed desorption : a statistical rate theory approach. *Journal of Chemical Physics*, 106:5677–5684, 1997.
- J.R. Etherington. *Environment and plant ecology*. Wiley & Sons, Chichester, 1982.
- G. Fang. Examination of the statistical rate theory expression for a liquid evaporation rates. *Physical Review E*, 59:441–453, 1999a.
- G. Fang. Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid. *Physical Review*, 59:417–428, 1999b.
- G. Fras. *Macroscopisation des transferts en milieux disperses multiphasiques, application à l'étude de l'interface entre un milieu poreux et une atmosphère séchante*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 1989.
- J. Gasparoux. Changement de phase liquide-vapeur de l'eau dans un sol. Etude expérimentale loin de l'équilibre. Mémoire de DEA, Université Montpellier 2, 2003.
- E.R. Gilliland, R.F. Baddour et J.L. Russel. Rates of flow through microporous solids. *AIChE Journal*, 4:90–96, 1958.
- J.M. Gobat, M. Aragno et W. Matthey. *Le sol vivant*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2003.
- E.A. Guggenheim. *Thermodynamique*. Dunod, Paris, 1965.
- R.J. Haynes. Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance : a critical examination of their role in regulating rhizosphere pH. *Plant and soil*, 126:247–264, 1990.
- H. Hertz. On the vaporization of liquids, particularly mercury, in an evacuated space. *Annales de Physique*, pages 17 :177–180, 1882.
- K.C.D. Hickman. Maximum evaporation coefficient of water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46:1442–1446, 1954.
- K. Higashi, H. Ito et J. Oishi. Surface diffusion phenomena in gaseous diffusion - separation of binary gas mixture. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1:298–304, 1964.
- T.L. Hill. Surface diffusion and thermal transpiration in fines tubes and pores. *Journal of chemical physics*, 25:730–735, 1959.
- D. Hillel. *L'eau et le sol, principes et processus physiques*. Vander-éditeur, Louvain, 1974.
- P. Hinsinger. The acquisition of mineral nutrients by roots : rhizosphere processes. Dans Par M. Borin et M. Satin, éditeur, *In Third Congress of the European Society for Agronomy*, pages 428–437, Padoue, 1994.
- M. Hulin, N Hulin et M. Veyssié. *Thermodynamique, cours et problèmes résolus*. Dunod, Paris, 1994.

- B. Jaillard. Techniques for studying the ionic environment at soil/root interface. Dans International Potassium Institute, éditeur, *Methodology in Soil-K Research*, pages 231–245, Bâle, 1987.
- B. Jaillard et P. Hinsinger. Alimentation minérale des végétaux dans le sol. *Encyclopédie des Techniques Agricoles*, 87:1–13, 1993.
- B. Jaillard, L. Ruiz et J.C. Arvieu. pH mapping in transparent gel using color indicator videodensitometry. *Plant and soil*, 183:83–95, 1996.
- Y. Jannot. Isotherme de sorption : modèle et détermination, 2003.
- M. Knudsen. *The kinetic theory of gases*. Methuen, London, 1950.
- T.P. Labuza. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22:15–24, 1968.
- I. Langmuir et D.B. Langmuir. The effect of monomolecular films on the evaporation of ether solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 31:1719–1731, 1927.
- J.B. Laurindo et M. Prat. Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. phase distribution. *Chemical Engineering Science*, 51:5171–5185, 1996.
- J.B. Laurindo et M. Prat. Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. drying rates. *Chemical Engineering Science*, 53:2257–2269, 1998.
- Y. Le Bray et M. Prat. Three-dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 42:4207–4224, 1999.
- W.K. Lewis et W.G. Withman. Principles of gas absorption. *Industrial and engineering chemistry*, 16:1215–1220, 1924.
- R. Marek et J. Straub. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44:39–53, 2001.
- C. M. Marle. Ecoulements monophasiques en milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, pages 1471–1509, 1967.
- H. Marschner. *Mineral nutrition of higher plants*. Academic press, London, U.K., 1986.
- M. Matsumoto. Molecular dynamics of fluid phase change. *Fluid Phase Equilibria*, 144:307–314, 1998.
- A.J.H. McGaughey et C.A. Ward. Temperature discontinuity at the surface of an evaporating droplet. *Journal of Applied Physics*, 91:6406–6415, 2002.
- E. Mignard et J.C. Bénét. Vérification expérimentale de la relation phénoménologique de dissolution d'un gaz dans l'eau d'un milieu poreux non saturé. Modèle de relation entre la phase gazeuse et la solution d'un sol non saturé. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 6:371–376, 1986.
- E.M. Mortensen et H. Eyring. Transmission coefficients for evaporation and condensation. *Journal of Physics and Chemistry*, 64:846–849, 1960.

- P.H. Nye et P.B. Tinker. *Studies in ecology*, volume 4, chapitre Solute Movement in the Soil-Root System. Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1977.
- F. Ouedraogo, A.L. Lozano, F. Cherblanc et Bénét J.C. Utilisation des potentiels chimiques en mécanique des milieux complexes. Cas du transport de matière sous contraintes en milieu biphasique, élastique, hygroscopique. Dans *18ème Congrès Français de Mécanique*, Grenoble, France, 2007.
- T. Panczyk et W. Rudzinski. A simultaneous description of kinetics and equilibria of adsorption on heterogeneous solid surfaces based on the statistical rate theory of interfacial transport. *Langmuir*, 19:1173–1181, 2003.
- T. Panczyk, W. Rudzinski, T. Borowiecki et A. Dominko. The procedure for evaluating the adsorption energy distribution from an analysis of the thermodesorption spectra based on the statistical rate theory. *Adsorption Science and Technology*, 20:381–391, 2002.
- J.R. Philip et D.A. de Vries. Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Transactions American Geophysical Union*, 38:222–232, 1957.
- M.S. Plesset. Note on the flow of vapor between liquid surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 20:790–793, 1956.
- M. Prat. Discrete models of liquid-vapour phase change phenomena in porous media. *Revue Générale de Thermique*, 37:954–961, 1998.
- M. Prat. Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical Engineering Journal*, 86:153–164, 2002.
- W.H. Press, S.A. Teukolsky et W.T. Vetterling. *Numerical recipes in C. The art of scientific computing*. Cambridge University Press, 1992.
- W. Prüger. Rate of evaporation of liquids. *Z. Physik*, 115:202–244, 1949.
- D. Quenard. *Adsorption et transfert d'humidité dans les matériaux hygroscopiques*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1989.
- M. Quintard et S. Whitaker. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants : homogeneous porous media. *Advances in Water Resources*, 17:221–239, 1994.
- P. Rahimi. Kinetics of evaporation : statistical rate theory approach. *International Journal of Thermodynamics*, 8:1–14, 2005.
- A.K. Rajvanshi et N.J. Zende. Production of water from soil by solar energy for biomass energy plantation. volume 1, pages 843–848. proceedings of 1991 ISES Solar World Congress, 1991.
- K.S. Rao. Hysteresis in sorption. *Journal of physical chemistry*, 45:522, 1941.
- J.W. Rose. Interphase matter transfer, the condensation coefficient and dropwise condensation. volume 1, pages 89–104, 1998.

- W. Rudzinski, T. Borowiecki, A. Dominko et T. Panczyk. A new quantitative interpretation of temperature - programmed desorption spectra from heterogeneous solid surfaces, based on statistical rate theory of interfacial transport : the effects of simultaneous readsorption. *Langmuir*, 15:6386–6394, 1999.
- W. Rudzinski, T. Borowiecki, T. Panczyk et A. Dominko. A quantitative approach to calculating the energetic heterogeneity of solid surfaces from an analysis of TPD peaks : comparison of the results obtained using the absolute rate theory and the statistical rate theory of interfacial transport. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:1984–1997, 2000a.
- W. Rudzinski, T. Borowiecki, T. Panczyk et A. Dominko. Theory of thermodesorption from energetically heterogeneous surfaces : combined effects of surface heterogeneity, readsorption, and interactions between the adsorbed molecules. *Langmuir*, 16:8037–8049, 2000b.
- W. Rudzinski et T. Panczyk. Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces : a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:9149–9162, 2000.
- T. Ruiz. *Éléments de modélisation et contribution expérimentale à l'étude du transport réactif dans un sol non saturé*. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, 1998.
- T. Ruiz et J.C. Bénet. Potentiels de transport d'une solution diluée en milieu poreux. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 7:415–421, 1998.
- T. Ruiz et J.C. Bénet. Phase change in a heterogeneous medium : comparison between the vaporisation of water and heptane in an unsaturated soil at two temperatures. *Transport in porous media*, 44:337–353, 2001.
- D.M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley and Sons Editions, New-York, 1984.
- A. E. Saez, C. J. Otero et I. Rusinek. The effective homogeneous behavior of heterogeneous porous media. *Transport in Porous Media*, 4:213–238, 1989.
- S. Salager, S. El Youssoufi et C. Saix. Experimental study of the water retention curve as a function of void ratio. Dans *GeoDenver*, Denver, 2007.
- S. Salager, F. Jamin, M.S. El Youssoufi et C. Saix. Influence de la température sur la courbe de rétention d'eau de milieux poreux. *Comptes Rendus de Mécanique*, 334:393–398, 2006.
- E. Sanchez-Palencia. *Non-homogeneous media and vibration theory*. Springer-Verlag, New York, 1980.
- R.W. Schrage. *A Theoretical study of interphase mass transfer*. Columbia University Press, New York, 1953.
- F.K. Skinner, C.A. Ward et B.L. Bardakjian. Permeation in ionic channels - a statistical rate theory approach. *Biophysical Journal*, 65:618–629, 1993.

- J. C. Slattery. Flow of viscoelastic fluids through porous media. *AIChE Journal*, 13: 1066–1071, 1967.
- P. Tikuisis et C.A. Ward. *Transport processes in bubbles, drops and particles*, chapitre 5. Hemisphere Publishing, New York, 1992.
- M. Torri et J.A.W. Elliot. A statistical rate theory description of CO diffusion on a stepped pt(111) surface. *Journal of Chemical Physics*, 111:1686–1698, 1999.
- R.E. Treybal. *Mass-transfer operations*. McGraw-Hill International Editions, Paris, 1981.
- T. Tsuruta et G. Nagayama. A molecular dynamics approach to interphase mass transfer between liquid and vapor. Dans *Proceedings of the international conference on heat transfer and transport phenomena in microscale*, pages 432–439, Canada, 2000. Banff.
- J. Vanderschuren. Les principes fondamentaux du séchage. *Les techniques de l'industrie minérale*, 8:9–31, 2000.
- C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans. *Au-delà de l'équilibre*. Hermann, Paris, France, 1994.
- Z.J. Wang, M. Chen et Z.Y. Guo. A molecular study on the liquid-vapor interphase transport. *Microscale Thermophysical Engineering*, 7:275–289, 2003.
- C.A. Ward. The rate of gas absorption at a liquid interface. *Journal of Chemical Physics*, 67:229–235, 1977.
- C.A. Ward. Effect of concentration on the rate of chemical reaction. *Journal of Chemical Physics*, 79:5605–5615, 1983.
- C.A. Ward. Liquid-vapour phase change rates and interfacial entropy production. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 27:289–303, 2002.
- C.A. Ward et G. Fang. Expression for predicting liquid evaporation flux : statistical rate theory approach. *Physical Review E*, 59:429–440, 1999.
- C.A. Ward, R.D. Findlay et M. Rizk. Statistical rate theory of interfacial transport i. Theoretical development. *Journal of Chemical Physics*, 76:5599–5605, 1982a.
- C.A. Ward, M. Rizk et A.S. Tucker. Statistical rate theory of interfacial transport. II. rate of isothermal bubble evolution in a liquid-gas solution. *Journal of Chemical Physics*, 76:5606–5614, 1982b.
- C.A. Ward, P. Tikuisis et Tucker A.S. Bubble evolution in solutions with gas concentrations near the saturation value. *Journal of Colloid Interface Science*, 113:388–398, 1986.
- S. Whitaker. Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal*, 13:420–427, 1967.
- S. Whitaker. *The method of volume averaging*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays Bas, 1999.
- R. Witasse. *Contribution à la compréhension du comportement d'une coque d'aéroréfrigérant vieillie. Définition d'un état initial, influence des effets différés sous chargement hydro-mécaniques*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, 2000.

- U. Wolseher et K. Gertis. Transport isotherme des gaz dans les matériaux poreux : point de vue de la cinétique gazeuse. *Traduit de Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*, 58: 38–62, 1973.
- C.P. Worth et G.T. Housbly. Soil mechanics - property characterization and analysis procedures. Dans *Proceedings of the 11th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, pages 1–55, San Francisco, USA, 1985.
- Y.C. Yortsos et A.K. Stubos. Phase change in porous media. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 6:208–216, 2001.
- J.B. Young. The condensation and evaporation of liquid droplets in pure vapor at arbitrary knudsen number. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 34:1649–1661, 1991.
- T. Ytrehus. Molecular flow effects in evaporation and condensation at interfaces. *Multi-phase Science Technology*, 9:205–327, 1997.
- D. Zhang, R. Zhang, S. Chen et W.E. Soll. Pore scale study of flow in porous media : scale dependency, REV, statistical REV. *Geophysical Research Letters*, 27:1195–1198, 2000.
- J.T Zhang et B.X. Wang. Effect of capillarity at liquid-vapor interface on phase change without surfactant. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45:2689–2694, 2002.
- J.T. Zhang, B.X. Wang et X.F. Peng. Thermodynamics aspect of the shift of concave liquid/vapor interfacial phase equilibrium temperature and its effect on bubble formations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44:1681–1686, 2002.



# Annexe 1 : Système d'acquisition et de traitement des données

La mise en œuvre d'un dispositif expérimental automatisé est réalisé dans le but de connaître parfaitement l'influence de différents paramètres (temps de tirage au vide, gradient de température dans l'échantillon) sur le processus de changement de phase.

Deux systèmes d'**acquisition des données** permettent d'acquérir la température  $T$  et la pression de la phase gazeuse  $P_g$  dans l'échantillon :

- les thermocouples et le capteur de pression Druck, où l'acquisition se fait en instantanée,
- le capteur autonome Orion, qui utilise son propre logiciel pour la récupération des données et où il sera nécessaire d'importer les résultats sous fichiers texte (txt.).

Deux systèmes de **traitement des données** ont été programmés : un utilise la méthode par intégration et l'autre celle par dérivation

La mise en place d'onglets s'est avérée être l'outil idéal pour suivre au mieux le déroulement de l'expérience et du traitement des données. Chaque onglet concerne une étape fondamentale de l'essai. Dans ce qui suit, les structures de chaque onglet ainsi que de certains programmes qui leurs sont associés vont être détaillés.

## 1. Initialisation

Le premier onglet permet de (Fig. 6.9) :

- répertorier toutes les caractéristiques de l'essai,
- spécifier les chemins pour sauvegarder ou importer des données,
- mettre en fonctionnement les capteurs (Druck, Orion, électrovannes),
- lancer l'acquisition.

### Les caractéristiques de l'essai

Il est nécessaire de rentrer certaines variables caractéristiques de l'essai en cours et de les rappeler tout au long de l'expérience, ainsi que sur les feuilles de résultats, à savoir les caractéristiques du porte-échantillon, du sol et du liquide étudiés, la température, la teneur en eau visée et l'activité.

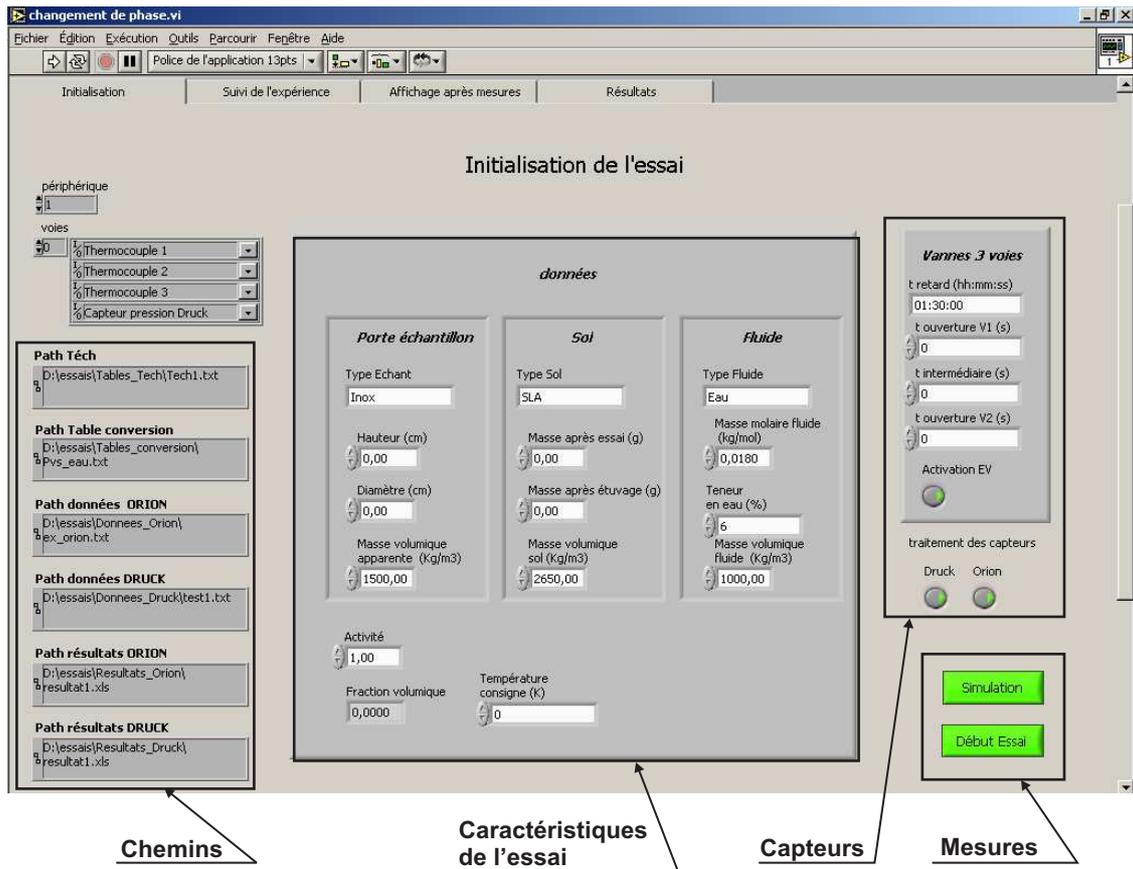


FIG. 6.9 – Onglet « *Initialisation* ».

## Les chemins

Un chemin (Path) permet de spécifier un fichier qui sera soit utilisé (données), soit créé (résultats) par le programme. Six chemins ont été créés afin de regrouper les différents fichiers par fonction :

- « *Path téchant* » permet de choisir la table regroupant les caractéristiques de l'échantillonnage, qui sera nécessaire pour le fonctionnement des thermocouples et du capteur de pression,
- « *Path Table conversion* » permet de connaître la pression de vapeur saturante ( $P_{vs}$ ) d'un fluide en fonction de sa température,
- « *Path données Orion* » est le chemin du fichier où l'ensemble des données recueillies avec le capteur Orion sera inscrit.
- « *Path données Druck* » est le chemin du fichier où l'ensemble des données mesurées par les thermocouples et le capteur Druck durant l'essai sera inscrit.
- « *Path résultats Druck* » est le fichier où sont collectés les conditions de l'essai et le coefficient phénoménologique dans le domaine loin ou proche de l'équilibre, en vue d'une autre exploitation.
- « *Path résultats Orion* » est le fichier où sont collectés les conditions de l'essai et le coefficient phénoménologique dans le domaine loin ou proche de l'équilibre, en vue d'une autre exploitation.

## Capteurs

La mise en place de deux vannes trois voies automatisées, devrait nous permettre de régler les temps de tirage au vide et d'injection d'air sec. Ce dispositif n'a pas encore été utilisé. On peut donc régler les temps suivant : le temps de retard («  $t_{\text{retard}}$  »), le temps ouverture de la vanne 1 («  $t_{\text{ouverture V1}}$  »), le temps intermédiaire («  $t_{\text{intermédiaire}}$  ») et le  $t_{\text{ouverture}}$  de la vanne 2 («  $t_{\text{ouverture V2}}$  »)

## Mesures

Dès le lancement du programme (appui sur la flèche), l'onglet initialisation s'ouvre et la séquence initialisation se met en marche. Le bouton « *Début essai* » permet de lancer le début de l'acquisition.

## 2. Suivi de l'expérience

Dans l'onglet « *Suivi de l'expérience* » vont s'afficher en temps réel :

- les 3 températures mesurées par les thermocouples et le graphe associé,
- la moyenne des trois températures mesurées par les thermocouples,
- la pression mesurée par le capteur Druck et le graphe associé,
- le graphe de la pression sur la température moyenne.

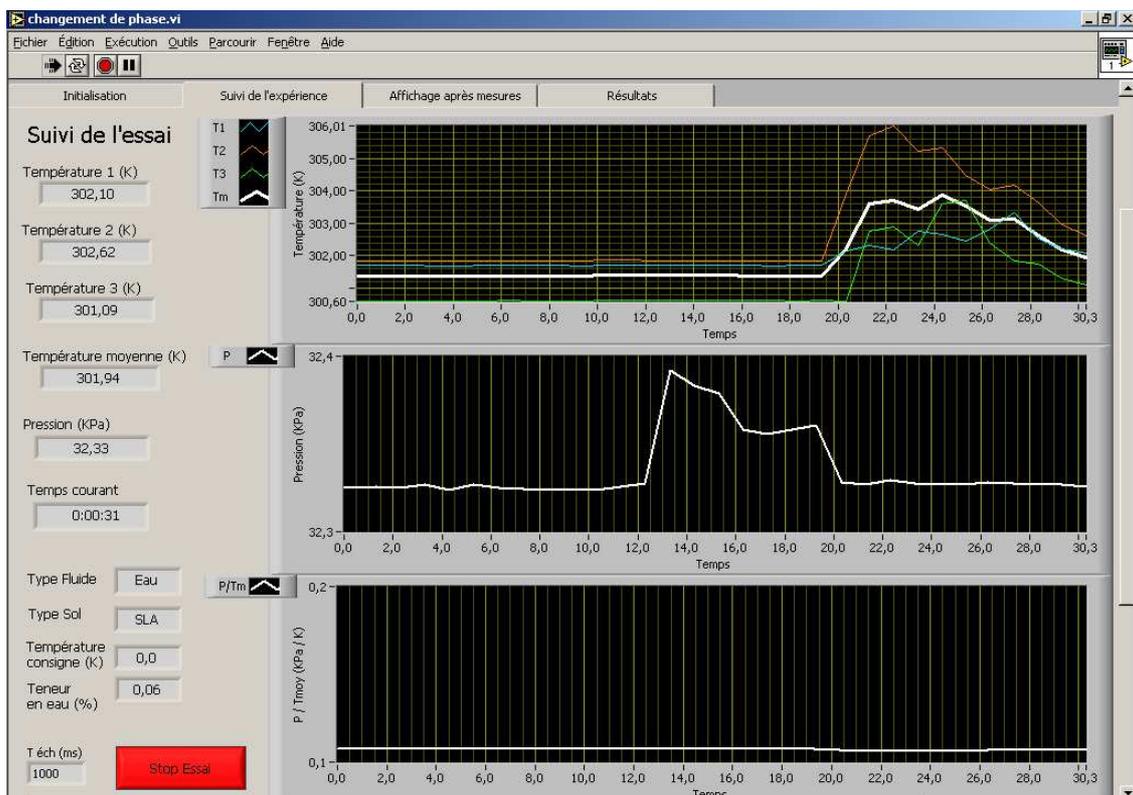


FIG. 6.10 – Onglet « *Suivi de l'expérience* ».

En bas à gauche, les caractéristiques principales de la manipulation (type sol, type fluide, température de consigne et teneur en liquide) en cours sont rappelées et le seront

également sur tous les onglets suivants. Le bouton « *Stop essai* » permet de stopper l'acquisition des données.

### 3. Affichage après mesures

Une fois l'ensemble des données nécessaires récupérées, on souhaite les afficher. Dans l'onglet « *Affichage après mesure* », on va donc visualiser :

- soit les résultats thermocouples,
- soit les résultats thermocouples et capteur Druck,
- soit les résultats du capteur Orion (Fig. 6.11),
- soit l'ensemble de tous les résultats, à savoir thermocouples, capteur Druck et capteur Orion.

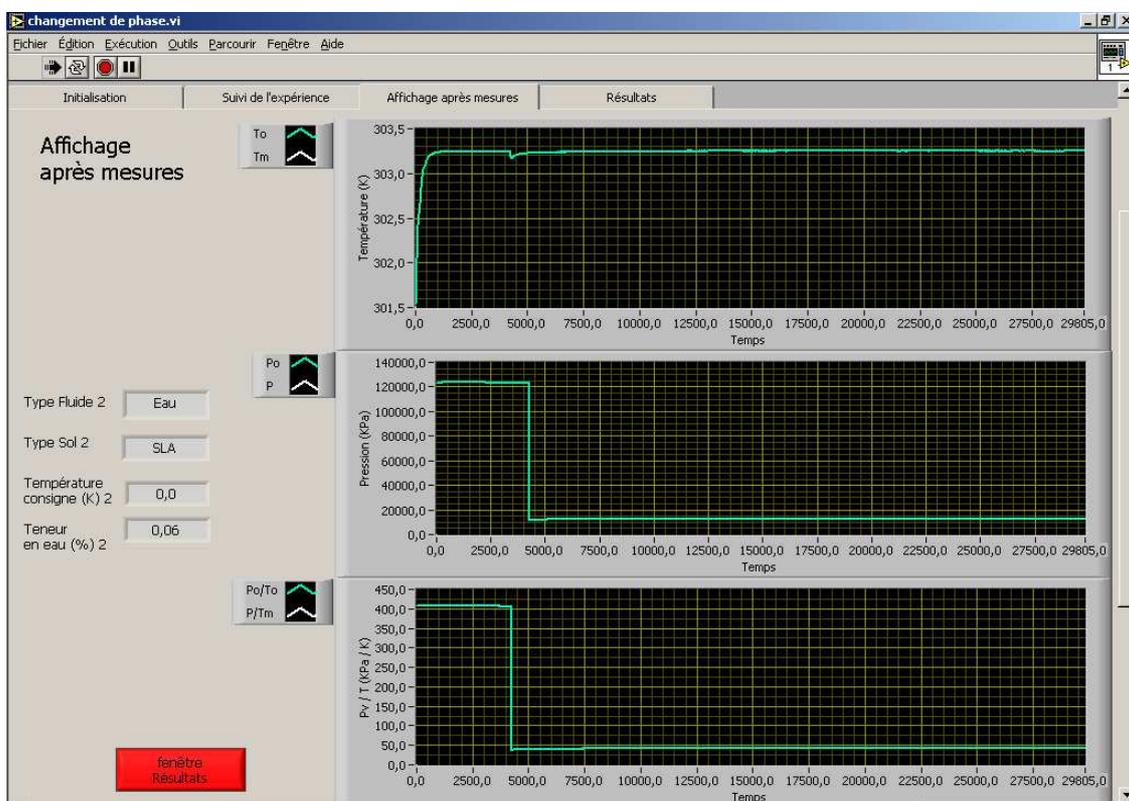


FIG. 6.11 – Onglet « *Affichage après mesure* ».

### 4. Résultats

La pression mesurée est celle de la phase gazeuse, il faut donc en déduire celle de la vapeur (Paragraphe 3.3.2). Pour cela, un zoom sur le retour à l'équilibre est réalisé et on choisit deux points qui vont permettre de définir la tangente à l'équilibre et donc de calculer la valeur de la pression d'air sur la température  $P_a/T$  (Fig. 6.12).

Une fois la pression d'air calculée, les données sont traitées afin d'afficher :

- l'évolution du premier membre de l'équation en fonction du second (Fig. 3.19),

- l'évolution du coefficient  $L$  en fonction du rapport pression de vapeur sur pression de vapeur d'équilibre. (Fig. 3.21).

Pour calculer le coefficient phénoménologique de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ , la limite  $(P_v/P_{veq})_{lim}$  et la pente  $k$ , il faut définir le(s) point(s) qui permet(tent) de tracer au mieux la pente pour la méthode par intégration (Fig. 6.12) et celle pour la méthode par dérivation.

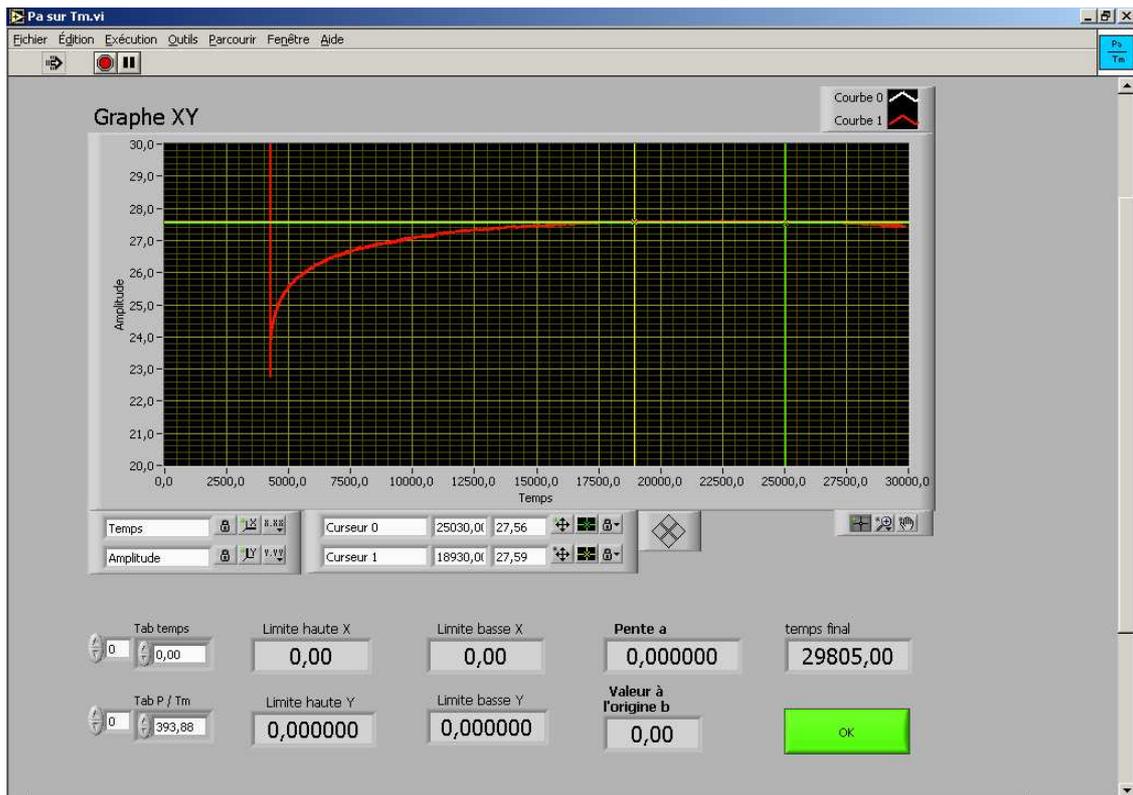


FIG. 6.12 – Onglet  $P_a/T$ .

Cet onglet permet de déterminer le coefficient phénoménologique de l'expérience réalisée :

- soit par les thermocouples et le capteur Druck,
- soit par les données récupérées du capteur Orion (Fig. 6.13),
- soit par les thermocouples, le capteur Druck et le capteur Orion.

L'interface LabView réalisée avec l'aide d'Yves El Kaïm, permet donc :

- la **visualisation des mesures expérimentales** :
  - en temps réel, de la courbe de pression du capteur Druck et des températures des thermocouples en fonction du temps,
  - en fin d'expérience de la courbe de pression et température en fonction du temps du capteur Orion
- le **traitement des données** par les méthodes d'intégration et de dérivation.

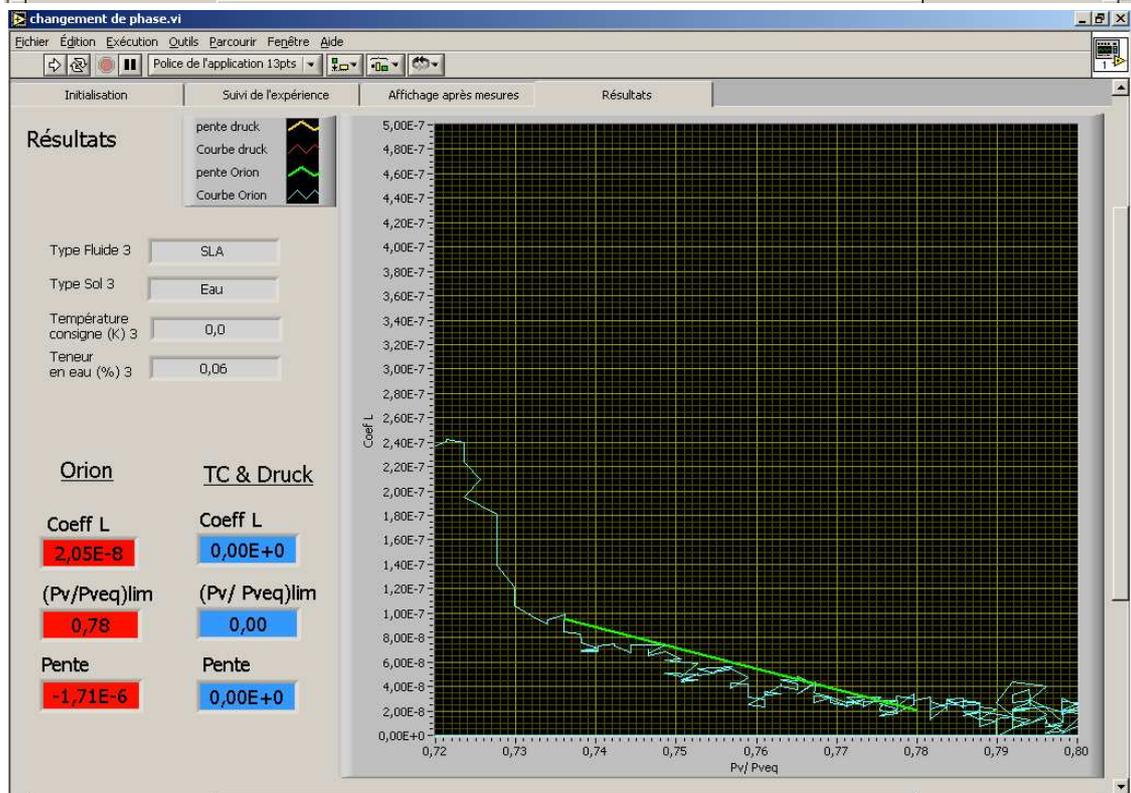
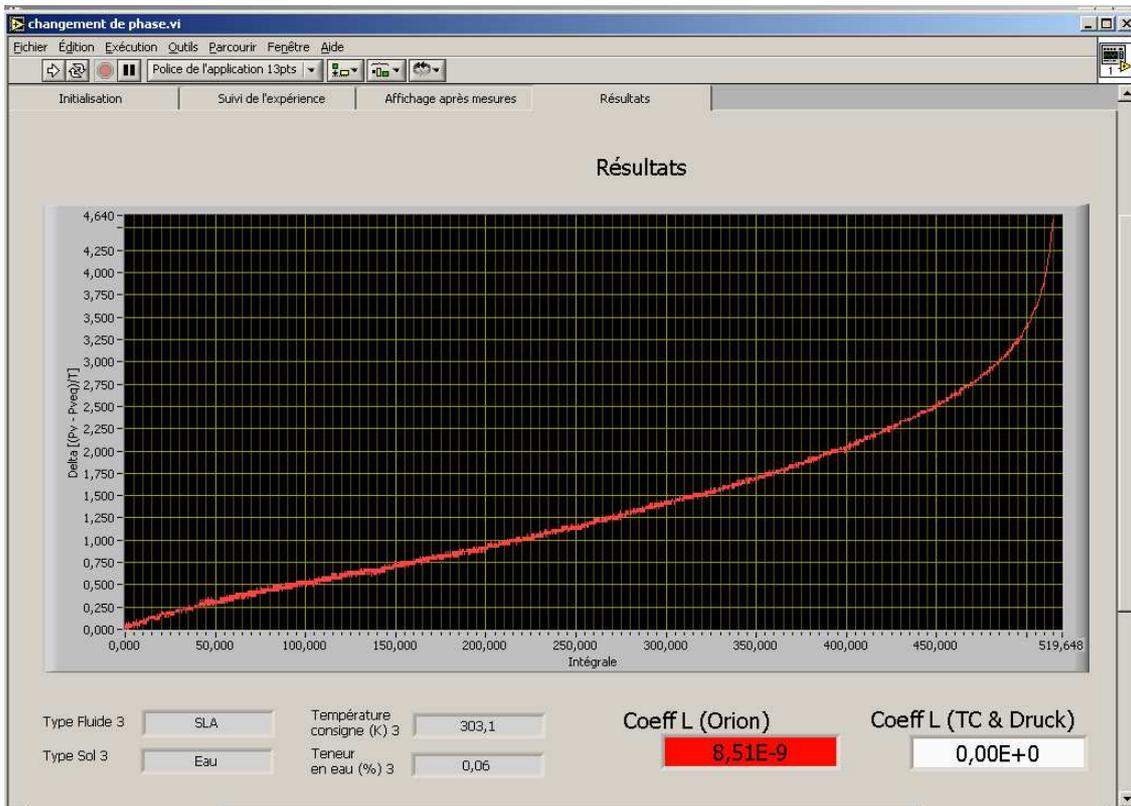


FIG. 6.13 – Onglet « Résultat ».

## Annexe 2 : Détail des résultats expérimentaux - Méthode par intégration

Cette annexe donne les données brutes des mesures de températures et de pression de la phase gazeuse par le capteur Orion pour les essais de référence, à savoir le SLA à  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 \text{ kPa}$ , pour différents teneurs en eau. L'évolution du premier membre en fonction du second obtenue par la méthode par intégration, qui permet de déterminer le coefficient phénoménologique dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ , est aussi présentée.

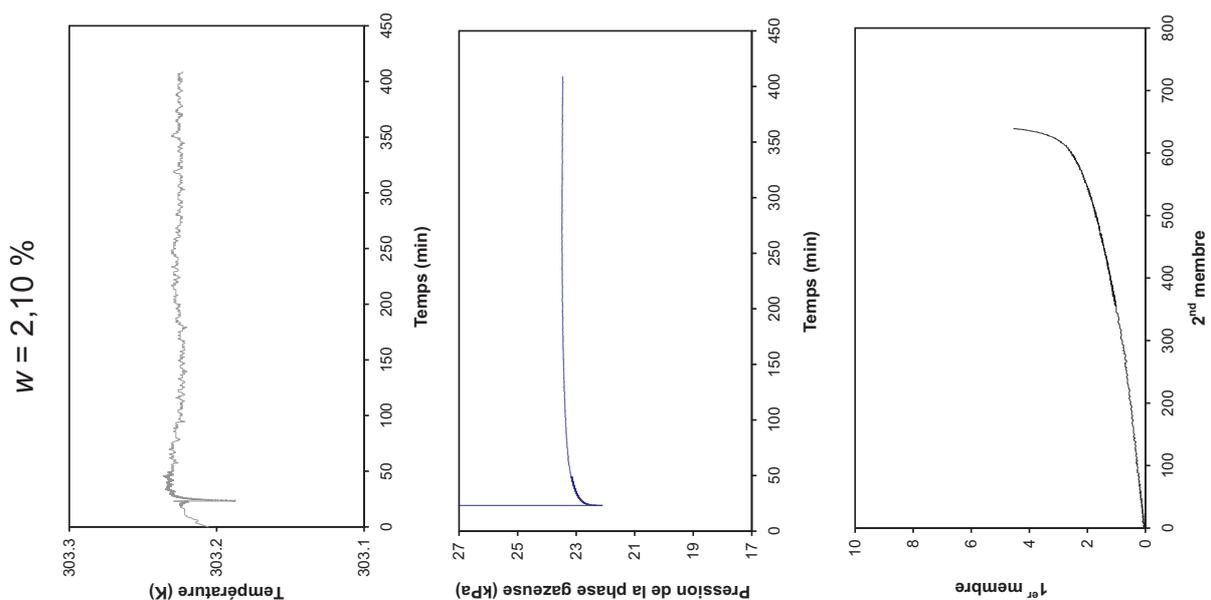


FIG. 6.14 – Evolution du premier membre de l'équation (3.14) en fonction du second membre, pour le SLA à  $T = 30^\circ C$  et  $P_g = 20 \text{ kPa}$ , pour des teneurs en eau de 2, 10 %.

FIG. 6.15 – Evolution du premier membre de l'équation (3.14) en fonction du second membre, pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20 \text{ kPa}$ , pour des teneurs en eau de 3,22 %, 4,51 % et 6,09 %.

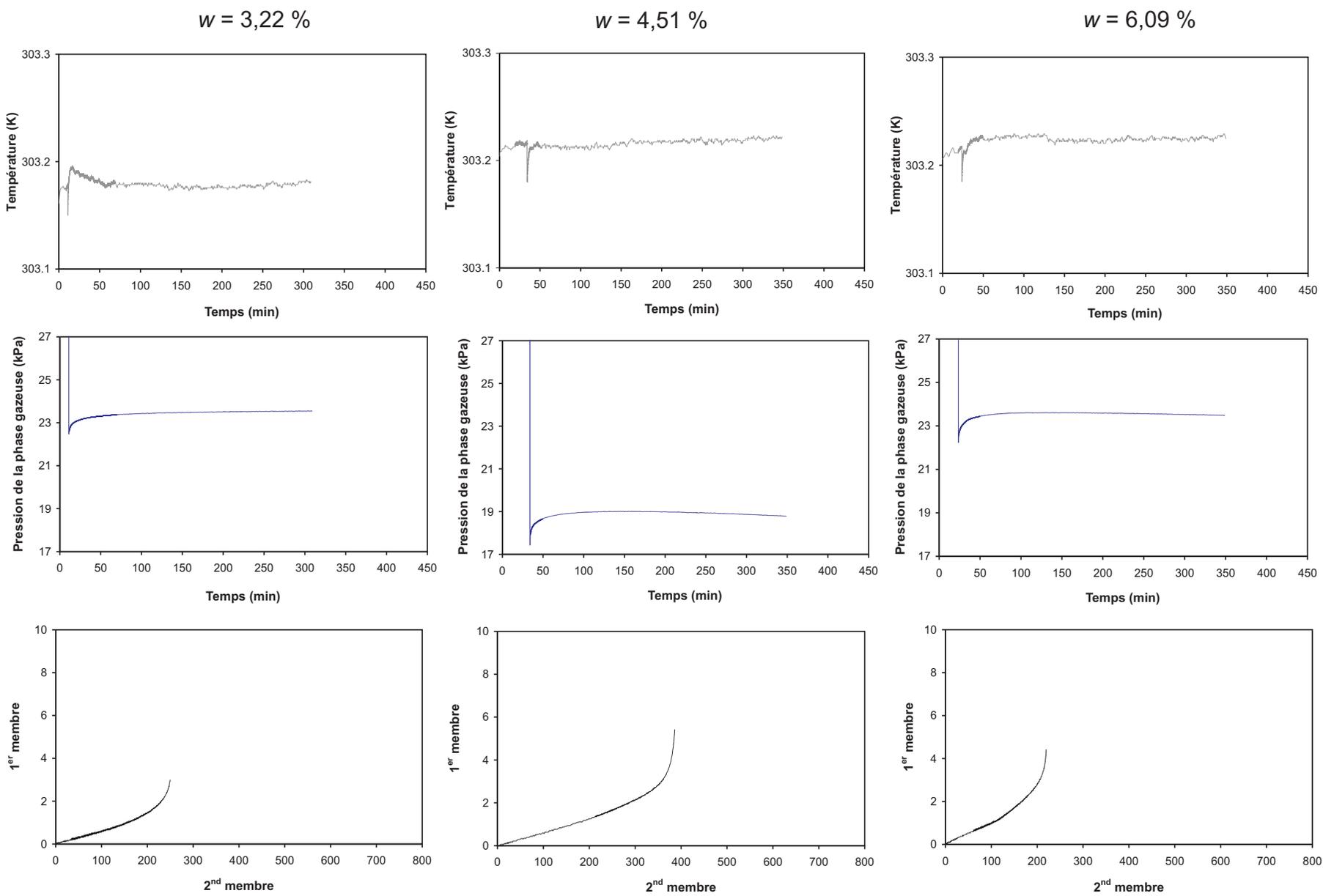
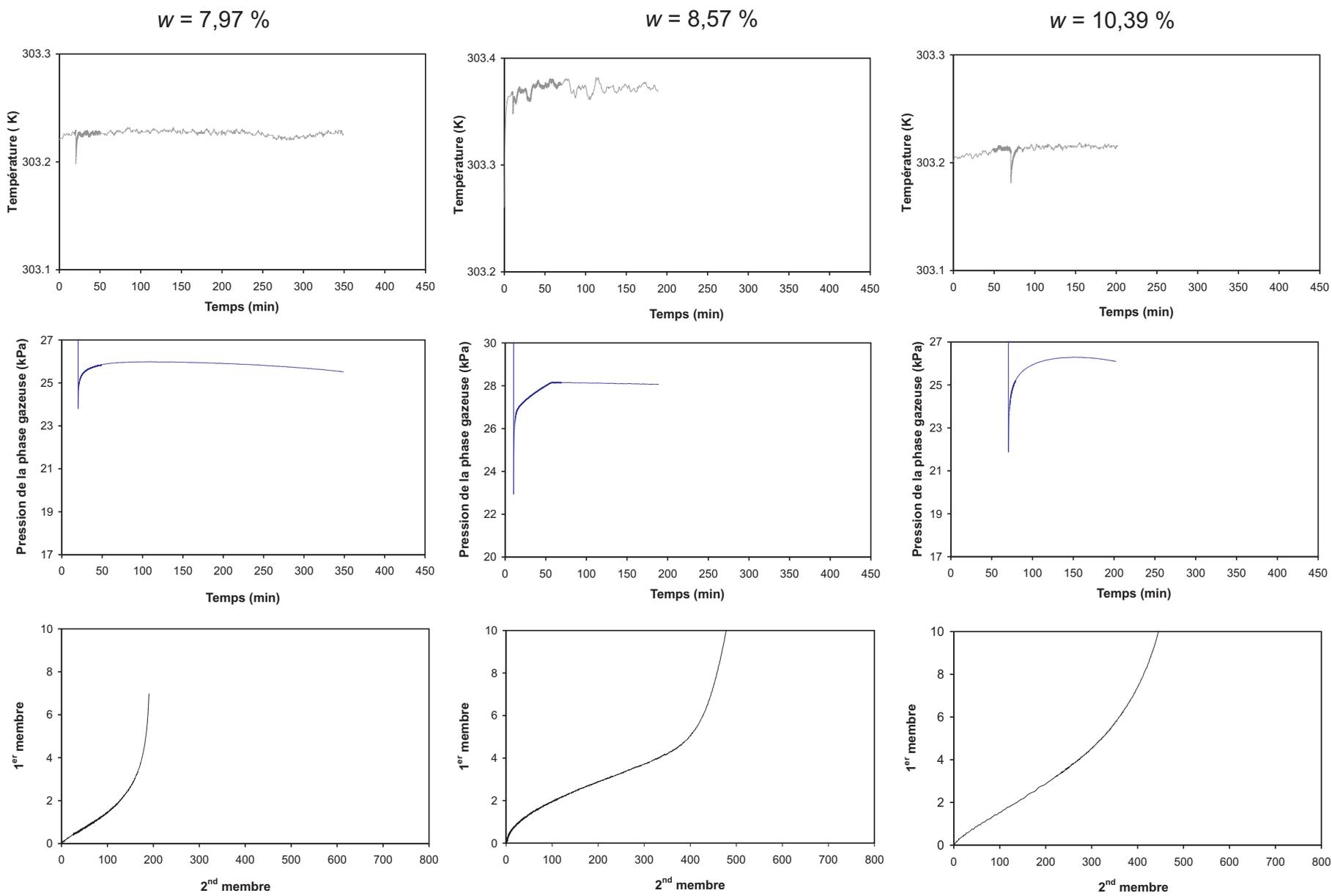


FIG. 6.16 – Evolution du premier membre de l'équation (3.14) en fonction du second membre, pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20 \text{ kPa}$ , pour des teneurs en eau de 7,97 %, 8,57 % et 10,39 %.



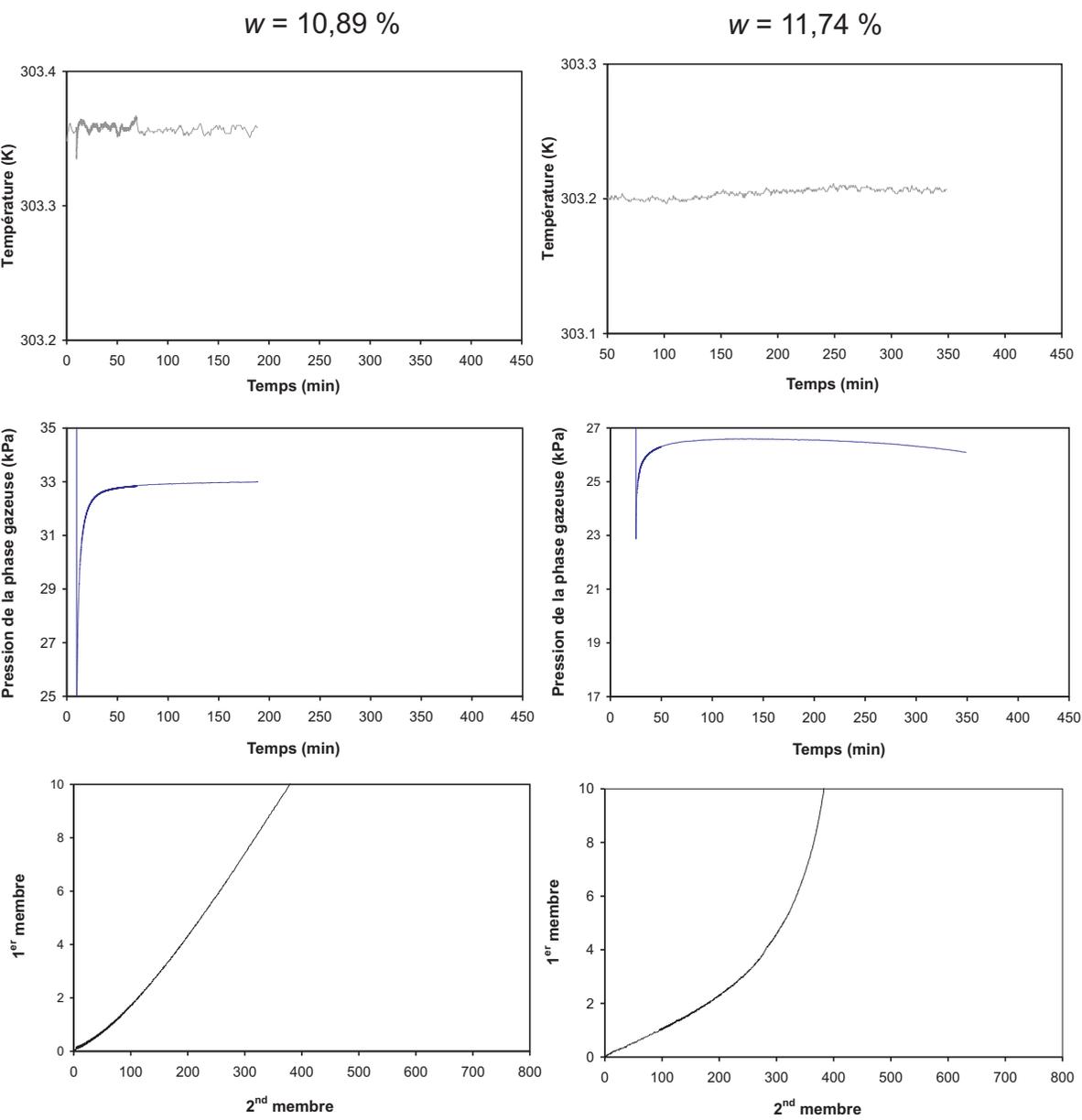


FIG. 6.17 – Evolution du premier membre de l'équation (3.14) en fonction du second membre, pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20\text{ kPa}$ , pour des teneurs en eau de 10,89% et 11,74%.

# Annexe 3 : Détail des résultats expérimentaux - Méthode par dérivation

Cette annexe donne les valeurs numériques des grandeurs caractéristiques (le coefficient de changement de phase dans le domaine proche de l'équilibre  $L_{eq}$ , la pente  $k$  et la limite  $r$ ) des essais de changement de phase liquide/vapeur. Afin de mettre en évidence, la différence fortement marquée entre le comportement linéaire du domaine proche de l'équilibre et celui non linéaire du domaine loin de l'équilibre, on présente les graphes obtenus avec la méthode par dérivation, excepté celui des essais réalisés à pression atmosphérique où il est difficile de distinguer les courbes.

## 1. Série d'essais de référence

Les essais de référence sont ceux réalisés sur du SLA à une température de  $30^{\circ}C$  et une pression de la phase gazeuse de  $20\text{ kPa}$ .

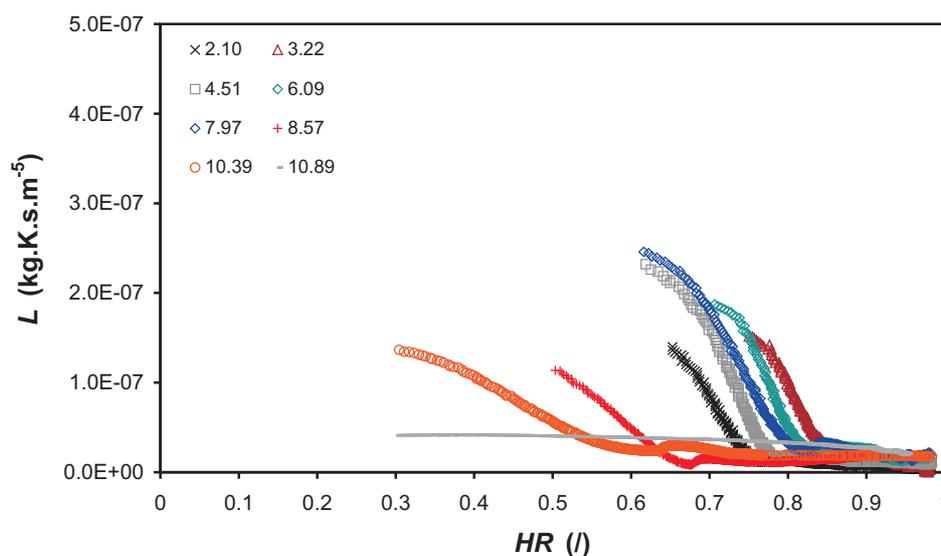


FIG. 6.18 – Coefficient phénoménologique  $L$  en fonction du rapport  $P_v/P_{veq}$  pour différentes teneurs en eau pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20\text{ kPa}$ .

TAB. 6.3 – Grandeurs caractéristiques de l’essai de changement de phase pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20\text{ kPa}$ .

Teneur en eau $w$ %	$L_{eq}$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$	$r$ %	$k$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$
2,10	$5,22.10^{-9}$	0,77	$1,35.10^{-6}$
3,22	$1,11.10^{-8}$	0,86	$1,42.10^{-6}$
4,51	$1,13.10^{-8}$	0,78	$1,74.10^{-6}$
6,09	$1,59.10^{-8}$	0,83	$1,50.10^{-6}$
7,97	$2,10.10^{-8}$	0,81	$1,31.10^{-6}$
8,57	$1,92.10^{-8}$	0,65	$6,54.10^{-7}$
10,39	$1,90.10^{-8}$	0,70	$2,10.10^{-7}$
10,89	$1,76.10^{-8}$	0,80	$1,94.10^{-8}$
11,74	$1,38.10^{-8}$	0,70	$4,11.10^{-7}$

## 2. Influence de la texture

Pour voir l’influence de la texture, une seule variable a été modifiée : le type de sol. Les résultats qui suivent sont donc ceux réalisés sur le mélange de 50 % de SLA et 50 % de sable à une température de  $30^{\circ}C$  et une pression de la phase gazeuse de  $20\text{ kPa}$ .

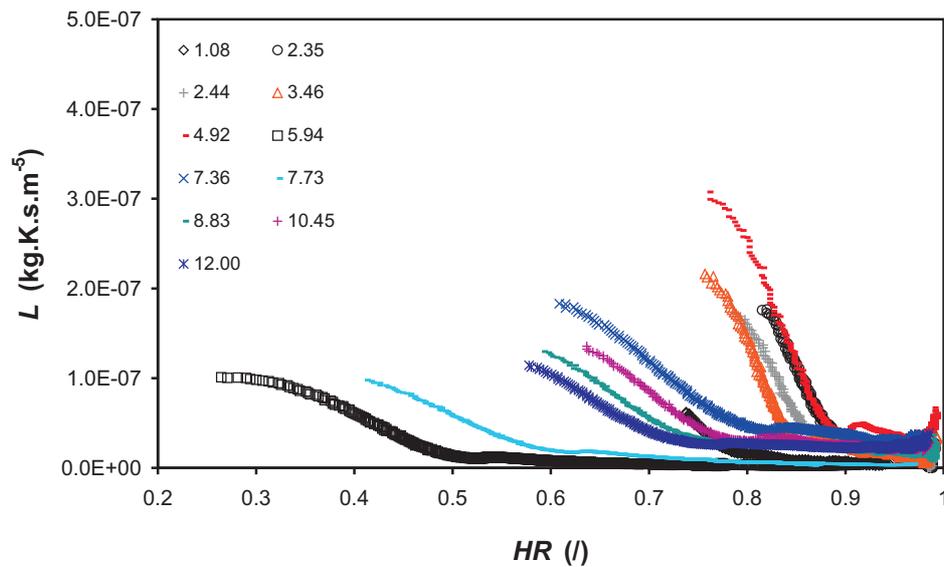


FIG. 6.19 – Coefficient phénoménologique  $L$  en fonction du rapport  $P_v/P_{veq}$  pour différentes teneurs en eau pour le mélange de 50 % de SLA et 50 % de sable à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20\text{ kPa}$ .

TAB. 6.4 – Grandeurs caractéristiques de l’essai de changement de phase pour le mélange de 50 % de SLA et 50 % de sable à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 20 \text{ kPa}$ .

Teneur en eau $w$ %	$L_{eq}$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$	$r$ %	$k$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$
1,08	$5,06.10^{-9}$	0,77	$1,04.10^{-6}$
2,35	$1,33.10^{-8}$	0,89	$1,96.10^{-6}$
2,44	$1,60.10^{-8}$	0,88	$1,68.10^{-6}$
3,46	$2,41.10^{-8}$	0,86	$2,12.10^{-6}$
4,92	$3,77.10^{-8}$	0,88	$2,31.10^{-6}$
5,94	$3,87.10^{-8}$	0,52	$4,50.10^{-7}$
7,36	$2,97.10^{-8}$	0,79	$8,04.10^{-7}$
7,73	$2,76.10^{-8}$	0,58	$4,64.10^{-7}$
8,83	$2,50.10^{-8}$	0,76	$6,10.10^{-7}$
10,45	$2,39.10^{-8}$	0,80	$7,09.10^{-7}$
12,00	$2,36.10^{-8}$	0,72	$6,00.10^{-7}$

### 3. Influence de la pression

Les résultats qui suivent sont ceux obtenus sur des échantillon de SLA à une température de  $30^{\circ}C$  et une pression de la phase gazeuse de  $60 \text{ kPa}$  et pression atmosphérique. On peut ainsi analyser l’influence de la pression de retour à l’équilibre, sur le coefficient de changement de phase.

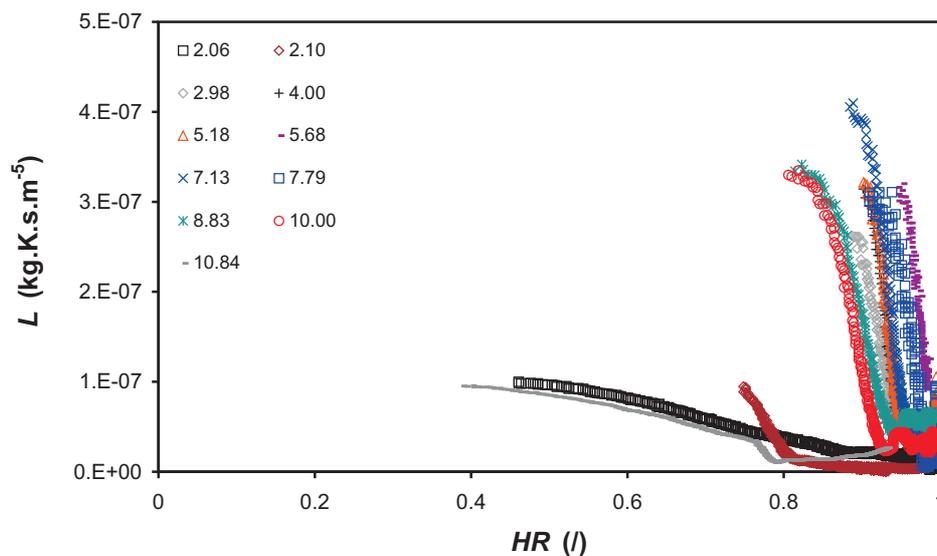


FIG. 6.20 – Coefficient phénoménologique  $L$  en fonction du rapport  $P_v/P_{veq}$  pour différentes teneurs en eau pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 60 \text{ kPa}$ .

TAB. 6.5 – Grandeurs caractéristiques de l’essai de changement de phase pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et  $P_g = 60 \text{ kPa}$ .

Teneur en eau $w$ %	$L_{eq}$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$	$r$ %	$k$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$
2,06	$1,77.10^{-8}$	0,81	$1,61.10^{-7}$
2,10	$1,29.10^{-8}$	0,72	$1,35.10^{-6}$
2,98	$4,33.10^{-8}$	0,94	$4,29.10^{-6}$
4,00	$5,42.10^{-8}$	0,95	$6,77.10^{-6}$
5,18	$7,67.10^{-8}$	0,95	$6,97.10^{-6}$
5,68	$9,24.10^{-8}$	0,98	$7,28.10^{-6}$
7,13	$7,91.10^{-8}$	0,95	$6,44.10^{-6}$
7,79	$8,98.10^{-8}$	0,90	$5,99.10^{-6}$
8,83	$6,47.10^{-8}$	0,82	$3,69.10^{-6}$
10,00	$3,23.10^{-8}$	0,82	$4,08.10^{-6}$
10,84	$1,56.10^{-8}$	0.80	$8,26.10^{-7}$

TAB. 6.6 – Grandeurs caractéristiques de l’essai de changement de phase pour le SLA à  $T = 30^{\circ}C$  et à pression atmosphérique.

Teneur en eau $w$ %	$L_{eq}$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$	$r$ %	$k$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$
2,10	$2,26.10^{-8}$	0,93	$1,09.10^{-6}$
3,02	$9,00.10^{-8}$	0,99	$7,05.10^{-6}$
4,00	$1,76.10^{-7}$	0,99	$1,11.10^{-5}$
4,99	$1,86.10^{-7}$	0,99	$9,95.10^{-6}$
6,00	$2,08.10^{-7}$	0,99	$1,26.10^{-5}$
6,76	$2,41.10^{-7}$	1,00	$1,29.10^{-5}$
7,59	$2,16.10^{-7}$	0,99	$1,09.10^{-5}$
9,03	$2,31.10^{-7}$	0,99	$1,11.10^{-5}$
9,98	$1,89.10^{-7}$	0,99	$7,55.10^{-6}$
11,14	$2,07.10^{-7}$	0,99	$6,88.10^{-6}$
12,00	$6,91.10^{-8}$	0.96	$4,24.10^{-6}$

## 4. Influence de la température

On présente les résultats obtenus sur le SLA à une pression de la phase gazeuse de  $20 \text{ kPa}$  et une température de  $50^{\circ}C$ .

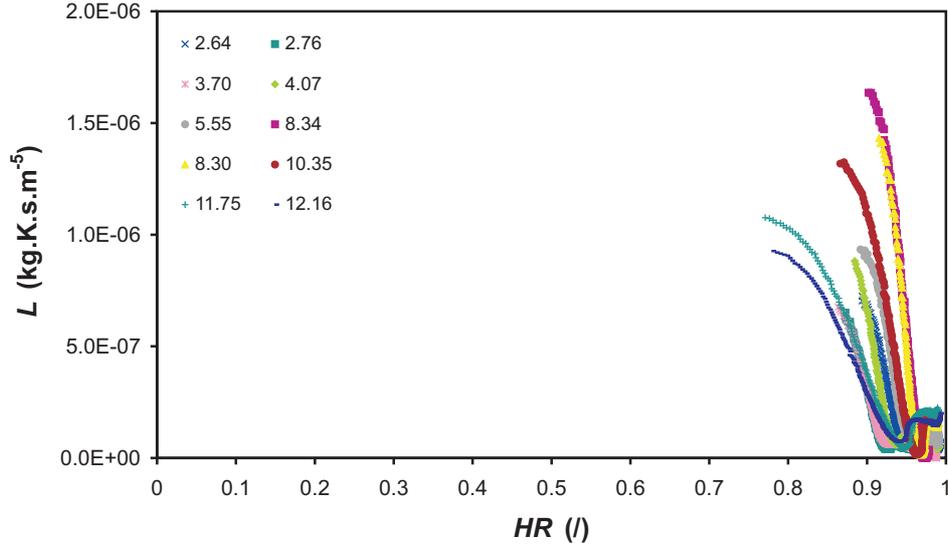


FIG. 6.21 – Coefficient phénoménologique  $L$  en fonction du rapport  $P_v/P_{veq}$  pour différentes teneurs en eau pour le SLA à  $T = 50^\circ C$  et  $P_g = 20 kPa$ .

TAB. 6.7 – Grandeurs caractéristiques de l'essai de changement de phase pour le SLA à  $T = 50^\circ C$  et  $P_g = 20 kPa$ .

Teneur en eau $w$ %	$L_{eq}$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$	$r$ %	$k$ $kg.K.s^{-1}.m^{-5}$
2,64	$5,67.10^{-8}$	0,84	$1,59.10^{-5}$
2,76	$4,12.10^{-8}$	0,92	$1,26.10^{-5}$
3,70	$6,86.10^{-8}$	0,92	$1,15.10^{-5}$
4,07	$8,34.10^{-8}$	0,93	$1,83.10^{-5}$
5,55	$1,26.10^{-7}$	0,95	$1,85.10^{-5}$
8,30	$2,38.10^{-7}$	0,96	$3,14.10^{-5}$
8,34	$2,33.10^{-7}$	0,96	$3,32.10^{-5}$
10,35	$2,11.10^{-7}$	0,95	$1,82.10^{-5}$
11,75	$2,12.10^{-7}$	0,92	$8,27.10^{-6}$
12,16	$1,72.10^{-7}$	0,91	$7,15.10^{-6}$



---

## RESUME

Le développement théorique d'un modèle macroscopique de description des milieux poreux non saturés conduit à l'établissement d'une loi phénoménologique de changement de phase de non-équilibre. La réponse du système à un déséquilibre liquide/vapeur imposé est modélisée dans les domaines proche et loin de l'équilibre. Différents phénomènes de changement de phase liquide/gaz tels que l'évaporation, la condensation de l'eau et la dissolution du CO<sub>2</sub> sont étudiés. Bien que ces mécanismes soient différents, des temps de retour à l'équilibre importants sont observés. L'étude de l'influence de la texture, de la pression de la phase gazeuse et de la température sur le taux de changement de phase montre que la vitesse de ce phénomène est influencée par l'état thermodynamique de l'eau dans le sol et que le caractère hygroscopique du matériau joue un rôle majeur. L'interprétation des résultats est basée sur une description des phénomènes de rééquilibrage à l'échelle microscopique.

---

## TITLE

**Experimental study of the liquid/gas phase change phenomenon in a hygroscopic soil**

---

## ABSTRACT

A theoretical approach of a macroscopic model for describing the water transport in unsaturated porous media leads to develop a phenomenological relation of non-equilibrium phase change. The thermodynamic response to an imposed liquid/vapour non-equilibrium is modelled close and far from equilibrium conditions. Various phenomena of liquid/gas phase change are investigated, such as evaporation, condensation of water and dissolution of CO<sub>2</sub>. Whatever the mechanism involved in the phase change, large times are observed for the return to equilibrium. This work focuses on the influence of texture, total gas pressure and temperature on the phase change rate. It shows that the kinetics of this phenomenon highly depends on the water thermodynamic state in soil, and that the hygroscopic property of material plays a major role. Some phenomenological interpretations of these results are proposed based on a microscopic description of the return to equilibrium.

---

## DISCIPLINE

Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil

---

**MOTS-CLES** Changement de phase / Zone non saturée / Hygroscopicité / Sol / Potentiel chimique

---

## INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Laboratoire de Mécanique et Génie Civil  
UMR UM2-CNRS 5508  
cc048 Place Eugène Bataillon  
34095 Montpellier Cedex 5