HAL
open science

Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable - Application au gel d'agar-agar

Jérôme Boscus

To cite this version:

Jérôme Boscus. Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable - Application au gel d'agar-agar. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2005. Français. NNT : . tel-00731147

HAL Id: tel-00731147

https://theses.hal.science/tel-00731147v1

Submitted on 12 Sep 2012

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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

—— SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC ——

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil

Formation Doctorale : Mécanique des Matériaux et des Milieux Complexes, des Structures et des Systèmes

Ecole Doctorale : Information, Structures, Systèmes

présentée et soutenue publiquement

par

Jérôme BOSCUS

le **30 juin 2005**

Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable — Application au gel d'agar-agar

Jury

MM.	André CHRYSOCHOOS	Professeur Université Montpellier II	Président
	Yves BERTHAUD	Professeur Université Pierre et Marie Curie Paris 6	Rapporteur
	Michel ROQUES	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
	Jean-Claude BÉNET	Professeur Université Montpellier II	Directeur de thèse
	Fabien CHERBLANC	Maître de Conférences Université Montpellier II	Directeur de thèse

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

—— SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC ——

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil

Formation Doctorale : Mécanique des Matériaux et des Milieux Complexes, des Structures et des Systèmes

Ecole Doctorale : Information, Structures, Systèmes

présentée et soutenue publiquement

par

Jérôme BOSCUS

le **30 juin 2005**

Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable — Application au gel d'agar-agar

Jury

MM.	André CHRYSOCHOOS	Professeur Université Montpellier II	Président
	Yves BERTHAUD	Professeur Université Pierre et Marie Curie Paris 6	Rapporteur
	Michel ROQUES	Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
	Jean-Claude BÉNET	Professeur Université Montpellier II	Directeur de thèse
	Fabien CHERBLANC	Maître de Conférences Université Montpellier II	Directeur de thèse

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein de l'équipe Couplages en Milieux Hétérogènes (CMH) du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil (LMGC) à l'Université Montpellier 2. En premier lieu, je tiens à remercier Messieurs Olivier MAISONNEUVE et René MOTRO, Professeurs à l'Université Montpellier 2 et Directeurs successifs du LMGC, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Qu'elles soient scientifiques ou non, les discussions échangées avec eux ont toujours été très enrichissantes pour moi.

En acceptant de présider le jury de soutenance de cette thèse, Monsieur André CHRYSOCHOOS, Professeur à l'Université Montpellier 2, me fait un honneur auquel je suis très sensible. Je tiens à lui exprimer ici mes remerciements les plus sincères.

Que Monsieur Yves BERTHAUD, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6, et Monsieur Michel ROQUES, Professeur Emérite à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté, avec enthousiasme et malgré une charge de travail déjà importante, d'établir un rapport sur ce travail. L'intérêt qu'ils ont bien voulu manifester pour ce mémoire mériterait qu'une passerelle durable soit établie entre les équipes de recherche.

Pour mon plus grand plaisir, cette étude a été réalisée sous la direction conjointe de Monsieur Jean-Claude BENET, Professeur à l'Université Montpellier 2 et responsable de l'équipe CMH, et Monsieur Fabien CHERBLANC, Maître de Conférences à l'Université Montpellier 2. Leur passion pour la mécanique et leur prise de recul permanente dans la réflexion ont nourri ma construction scientifique. Ces deux personnalités si différentes se sont parfaitement complétées pour créer un cadre favorable à ce travail de thèse, tant scientifiquement qu'humainement. Ils ont su se montrer présents et ont permis de maintenir un rythme régulier. Ils savent le prix que j'accorde à notre collaboration.

Le développement de la partie théorique de ce travail s'est nourri de nombreuses discussions. En particulier, je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Gilles FRAS, Professeur à l'Université Montpellier 2, pour les (trop rares) conversations que nous avons eues et qui m'ont aidé à mener une réflexion de fond.

Le travail expérimental réalisé dans cette étude n'aurait pu être mené à terme sans la participation active des techniciens du laboratoire. Je tiens à remercier tout spécialement Messieurs Alain CLARY, Gilles CAMP, Yves El KAÏM et Gérard DENAYER. Nos relations ont dépassé le simple stade professionnel et je garderai longtemps en tête les bons moments passés ensemble.

Que les membres de l'équipe CMH, permanents ou doctorants, sachent également que leur présence, leur soutien, voire leur amitié, m'ont été précieux. De même, je garderai un bon souvenir des autres membres et amis du laboratoire. En particulier, je tiens à dire combien l'affectueuse présence de "notre" secrétaire, Madame Reine BONNET-CAUSSE, est sympathique et permet d'avoir une note d'optimisme quotidienne.

Résumé

L'électro-osmose, qui consiste à déplacer les constituants de la phase liquide d'un milieu poreux par l'application d'un champ électrique, intervient dans de nombreux domaines : géotechnique, dépollution des sols, biotechnologies...

La **partie I** de ce mémoire propose une modélisation de l'électro-osmose en milieu poreux déformable. Elle conduit à l'écriture de la dissipation et fait apparaître la contribution des phénomènes de transfert et de la mécanique à la production d'entropie.

La **partie II** est consacrée à l'écriture d'une relation générale de filtration d'un électrolyte. Un banc expérimental d'électro-osmose a été réalisé pour examiner les couplages entre phénomènes hydraulique et électrique. Le matériau d'étude est un gel diphasique (solide + liquide), le gel d'agar-agar, souvent utilisé comme milieu modèle de tissus biologiques.

La **partie III** concerne la prise en compte de la déformation du squelette solide et son couplage avec le transfert électro-osmotique. Certains aspects sont validés par des essais de consolidation œdométrique du gel d'agar-agar soumis à des sollicitations mécanique et électrique.

Table des matières

Nomenclature **vii**

Introduction générale **1**

I Modélisation **5**

1 Modélisation microscopique des phénomènes électrocinétiques **7**
1.1 Présentation des phénomènes électrocinétiques 7
1.2 Modèle de frottement de Spiegler 9
1.3 Modèle d'hydratation ionique 9
1.4 Théories basées sur la double couche 10
1.4.1 Définition 10
1.4.2 La double couche et les phénomènes électrocinétiques 11
1.4.3 Les modèles de double couche 11
1.4.4 Théorie d'Helmholtz-Smoluchowski 16
1.4.5 Approche Gray-Mitchell 17
1.4.6 Approche mécaniste 17
1.5 Conclusion du chapitre 1 18

2 Modèle phénoménologique de milieu hétérogène polyphasique, polyconstituant, déformable soumis à un champ électrique **19**
2.1 L'approche phénoménologique 20
2.1.1 Milieux hétérogènes 20
2.1.2 Différentes approches de modélisation 20
2.1.3 Thermodynamique des processus irréversibles linéaire 22
2.1.4 Choix de la formulation du second principe 23
2.1.5 Conventions 23
2.1.6 Paramètres de description 23
2.1.7 Formules de dérivation 25

2.2 Ecriture des bilans 28
2.2.1 Bilan de matière 28
2.2.2 Bilan de charge électrique 30
2.2.3 Bilan de quantité de mouvement 31
2.2.4 Variation d'énergie cinétique 32
2.2.5 Bilan d'énergie totale 33
2.2.6 Bilan d'énergie interne 34
2.2.7 Inégalité fondamentale 34
2.3 Phénomènes dissipatifs 37
2.3.1 Dissipation intrinsèque - Hypothèse de l'équilibre local 37
2.3.2 Source d'entropie 39
2.3.3 Identification des phénomènes dissipatifs 40
2.3.4 Cas des vitesses et accélérations faibles 41
2.3.5 Relations phénoménologiques - Contribution de cette étude 42
2.4 Conclusion du chapitre 2 43

II Transport d'un électrolyte dans un gel 45

3 Transport isotherme d'une solution saturant un milieu poreux sous chargement hydraulique et électrique 47
3.1 Cadre de l'étude 47
3.2 TPI linéaire au voisinage de l'équilibre 49
3.3 Relations phénoménologiques de transport 50
3.3.1 Hypothèses sur les couplages 50
3.3.2 Filtration de la phase liquide 51
3.3.3 Courant électrique conductif 54
3.3.4 Transport apparent du solvant 54
3.3.5 Transport apparent du cation et de l'anion 56
3.3.6 Cas d'une phase liquide neutre 56
3.4 Conclusion du chapitre 3 56

4 Validation expérimentale de la loi de transport de la phase liquide dans du gel d'agar-agar 59
4.1 Objectif de l'étude expérimentale 59
4.2 Principe des expériences 59
4.3 Présentation du milieu poreux modèle : le gel d'agar-agar saturé d'eau pure . 60
4.3.1 Le gel d'agar-agar 60
4.3.2 Elaboration du gel modèle 62
4.3.3 Détermination de la teneur en eau et de la porosité 63
4.3.4 La solution 64
4.3.5 Détermination de la conductivité électrique du gel 66
4.4 Présentation du banc expérimental d'électro-osmose en charge hydraulique constante 67
4.4.1 Principe du dispositif 67
4.4.2 La cellule d'essai 67
4.4.3 Mise en place de l'échantillon 68

4.4.4 Application d'un gradient de pression hydraulique 68
4.4.5 Application d'un gradient de potentiel électrique 71
4.4.6 Mesures effectuées 74
4.5 Résultats expérimentaux 74
4.5.1 Détermination de la perméabilité hydraulique 74
4.5.2 Détermination de la perméabilité électro-osmotique 76
4.5.3 Retour sur le dispositif expérimental en charge hydraulique constante 79
4.6 Evolution du dispositif et nouveaux résultats expérimentaux 79
4.6.1 Le dispositif en charge hydraulique variable 79
4.6.2 Mesures effectuées 80
4.6.3 Détermination de la perméabilité hydraulique 80
4.6.4 Détermination de la perméabilité électro-osmotique 83
4.6.5 Superposition des deux effets 85
4.7 Conclusion du chapitre 4 87

III Couplages entre transfert de matière, phénomènes électriques et déformation 89

5 Couplage entre transfert de matière isotherme, phénomènes électriques et déformation en milieu poreux saturé élastique 91
5.1 Cadre de description 91
5.2 Potentiel énergie libre 92
5.3 Linéarisation de la fonction énergie libre 94
5.4 Relations de transport 96
5.4.1 Filtration de la phase liquide 96
5.4.2 Diffusion du solvant 97
5.4.3 Détermination de certains coefficients liés aux variables w_e, n_+ et n_- . 97
5.4.4 Retour sur l'équation de filtration de la phase liquide 100
5.5 Consolidation d'un milieu diphasique élastique 101
5.5.1 Problème général 101
5.5.2 Théorie de la consolidation de Biot 102
5.5.3 Application de la théorie générale au problème de Biot 103
5.5.4 Généralisation de la théorie de la consolidation au cas d'un électrolyte 104
5.6 Conclusion du chapitre 5 104

6 Essais de consolidation mécanique et électrique sur du gel d'agar-agar 105
6.1 Objectifs de l'étude expérimentale 105
6.2 Consolidation mécanique du gel d'agar-agar 105
6.2.1 Principe des essais et dispositif expérimental 105
6.2.2 Modèle élastique en l'absence de champ électrique 108
6.2.3 Protocole expérimental, résultats et observations 113
6.2.4 Modèle visco-élastique en l'absence de champ électrique 115
6.2.5 Identification des paramètres 118
6.3 Consolidation mécanique et électrique du gel d'agar-agar 122
6.3.1 Principe 122
6.3.2 Modélisation 122

6.3.3 Résultats expérimentaux 122
6.3.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle visco-élastique 124
6.4 Conclusion du chapitre 6 125

Conclusion générale et perspectives **127**

Bibliographie **131**

Annexes **141**

Table des figures

1.1 Mise en évidence de l'électro-osmose ou du potentiel d'écoulement. 8
1.2 Mise en évidence de l'électrophorèse ou du potentiel de sédimentation. 8
1.3 Potentiel électrique (Φ) et distribution en cations (n_+) et anions (n_-) en fonction de la distance x à la paroi 10
1.4 Distribution linéarisée de la vitesse dans un capillaire. 11
1.5 Le modèle de double couche de Helmholtz-Perrin. 12
1.6 Le modèle de double couche de Gouy-Chapman. 13
1.7 Le modèle de double couche de Stern. 15
1.8 Le modèle de double couche de Grahame. 16

4.1 Photo d'un cylindre de gel d'agar-agar. 61
4.2 Observation au M.E.T. de la structure interne du gel d'agar-agar ($w_e = 2016\%$) 62
4.3 Isotherme de désorption du gel d'agar-agar 63
4.4 Variation de la masse d'échantillons de gel séchés à $105°C$. 64
4.5 Détermination de la conductivité électrique du gel d'agar-agar. 66
4.6 Evolution de l'intensité électrique en fonction de la différence de potentiel électrique mesurée entre les fils de platine. 67
4.7 Vue de la cellule d'électro-osmose. 69
4.8 Schéma de la cellule d'essai. 69
4.9 Vue du dispositif électro-osmotique en charge hydraulique constante. 70
4.10 Schéma du dispositif électro-osmotique en charge hydraulique constante. . . . 70
4.11 Schéma du dispositif électro-osmotique sans charge hydraulique. 72
4.12 Vue d'une électrode en fibre de carbone. 72
4.13 Dispositif de test préalable des électrodes de mesure en platine. 73
4.14 Différence de potentiel mesurée entre les fils de platine. 73
4.15 Evolution de la masse d'eau pesée lors d'un essai de conduction hydraulique en charge constante. 75
4.16 Evolution de la masse du bac de pesée gauche (BG) lors d'un essai d'électro-osmose (Tension imposée : -20V). 77
4.17 Evolution de la masse du bac de pesée droit (BD) lors d'un essai d'électro-osmose (Tension imposée : -20V). 77

4.18 Schéma du dispositif électro-osmotique en charge hydraulique variable. 79
4.19 Evolution de la hauteur d'eau lors de l'essai de conduction hydraulique en charge variable. 81
4.20 Evolution de $\ln(h_0/h_1)$ lors d'un essai de conduction hydraulique en charge variable. 82
4.21 Variation de la vitesse de la phase liquide en fonction du gradient de pression hydraulique. 83
4.22 Variation de la tension effective au cours d'un essai d'électro-osmose (tension appliquée : 20V). 84
4.23 Variation de l'intensité au cours d'un essai d'électro-osmose (tension appliquée : 20V). 85
4.24 Variation de la vitesse électro-osmotique de la phase liquide en fonction du gradient de potentiel électrique effectif. 86
4.25 Evolution de la hauteur d'eau sous l'effet de gradients de pression hydraulique et de potentiel électrique (tension imposée = 30V). 86
4.26 Evolution de la tension effective mesurée lors d'un chargement hydraulique et électrique (tension imposée = 30V). 87
4.27 Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de la vitesse de la phase liquide. 88

6.1 Photo de la cellule de consolidation en Plexiglas. 106
6.2 Principe du dispositif expérimental de consolidation. 107
6.3 Photo du dispositif expérimental de consolidation. 107
6.4 Variation du module d'Young du gel d'agar-agar en fonction de la teneur en eau w_e 110
6.5 Modèle élastique utilisé pour représenter la matrice poreuse. 111
6.6 Solution analytique du déplacement de la surface supérieure de l'échantillon déterminée d'après un modèle élastique. 113
6.7 Déplacement de la surface supérieure du gel au cours d'essais de consolidation mécanique sur des échantillons de gel d'agar-agar. 114
6.8 Modèle visco-élastique utilisé pour représenter la matrice poreuse (modèle de Poynting-Thomson). 116
6.9 Schéma du maillage adopté pour la résolution numérique du problème visco-élastique. 118
6.10 Application numérique de la résolution par différences finies du déplacement de la surface libre de l'échantillon déterminée d'après un modèle visco-élastique. 119
6.11 Comparaison entre le modèle élastique et les essais expérimentaux (pour les temps courts). 121
6.12 Comparaison entre le modèle visco-élastique et les essais expérimentaux. . . . 123
6.13 Déplacement de la surface supérieure du gel au cours d'essais de consolidation mécanique et électrique sur des échantillons de gel d'agar-agar. 124
6.14 Comparaison entre l'essai de consolidation électro-mécanique et le modèle visco-élastique traité avec prise en compte du champ électrique. 125
6.15 Schéma de l'expérience donnant accès au potentiel chimique du solvant saturant un milieu poreux, d'après [Ruiz et Bénet 1998]. 146
6.16 Evolution de $\ln(h_0/h_1)$ lors d'un essai de conduction hydraulique en charge variable (essai 2). 148

6.17 Variation de la vitesse de la phase liquide en fonction du gradient de pression hydraulique (essai 2). 148
6.18 Variation de la vitesse électro-osmotique de la phase liquide en fonction du gradient de potentiel électrique effectif (essai 2). 149

Nomenclature

Indices, exposants et symboles de sommation

k, m, n	exposants relatifs aux composantes de l'espace
$,k$	indice de dérivation spatiale
α	indice relatif à une phase du milieu
i	indice relatif à un constituant de la phase
$\sum_{\alpha}$	sommation sur toutes les phases
$\sum_{i}$	sommation sur toutes les constituants d'une phase

Symboles latins

a	Rayon d'une fibre d'agar-agar	[m]
C_L^*	Molarité réelle d'une phase	[mol.m^{-3}]
C_{Li}^*	Molarité réelle d'un constituant	[mol.m^{-3}]
C_L	Molarité apparente d'une phase	[mol.m^{-3}]
C_{Li}	Molarité apparente d'un constituant	[mol.m^{-3}]
D	Dissipation	[J.m^{-3}.s^{-1}]
D_1	Dissipation intrinsèque	[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_F	Dissipation mécanique associée aux interfaces	[J.m^{-3}.s^{-1}]
D_M	Dissipation mécanique associée au comportement rhéologique des phases	[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}]
e	Charge élémentaire d'un électron	[C]
e_p	Epaisseur de la double couche	[m]

E	Energie totale du milieu	[J]
$\vec{E}$	Champ électrique	[V.m^{-1}]
E^k	Composantes du champ électrique	[V.m^{-1}]
E_s	Module d'Young de la matrice poreuse	[Pa]
E_0	Module œdométrique	[Pa]
E_1	Module œdométrique	[Pa]
$\vec{F}$	Force électrique	[N]
$\mathbf{f}^k$	Composantes de la force à distance appliquée au milieu	[N]
$\mathbf{f}^k_\alpha$	Composantes de la force à distance appliquée à une phase	[N]
f^k	Composantes de la densité massique de force agissant sur le milieu	[N.kg^{-1}]
f^k_α	Composantes de la densité massique de force agissant sur une phase	[N.kg^{-1}]
$f^k_{\alpha i}$	Composantes de la densité massique de force agissant sur un constituant	[N.kg^{-1}]
$\mathbf{F}^k$	Composantes de la force surfacique appliquée au milieu	[N]
$\mathbf{F}^k_\alpha$	Composantes de la force surfacique appliquée à une phase	[N]
F_0	Force appliquée sur l'échantillon	[N]
g^k	Composantes de l'accélération de la pesanteur	[m.s^{-2}]
h	Différence de hauteur entre les colonnes d'eau appliquées de part et d'autre de l'échantillon	[m]
$h_{\alpha i}$	Densité massique d'enthalpie d'un constituant	[J.kg^{-1}]
H	Hauteur de l'échantillon	[m]
i^k_α	Composantes de la densité de courant électrique conductif	[A]
I^k	Composantes de la densité de courant électrique	[A]
$J^k_{\alpha i}$	Composantes du flux de diffusion d'un constituant par rapport à sa phase	[kg.m^{-2}.s^{-1}]
J^k_q	Composantes du vecteur courant de chaleur	[J.m^{-2}.s^{-1}]
k	Constante de Boltzmann	[J.K^{-1}]
K	Coefficient de compressibilité du milieu	[Pa]
		[]
k_E	Perméabilité électro-osmotique	[m^2.s^{-1}.V^{-1}]
k_H	Perméabilité intrinsèque	[m^2]
l	Déplacement du niveau d'eau dans le tuyau fin	[m]
L	Longueur de l'échantillon	[m]
L_e	Coefficient phénoménologique associé à la diffusion du solvant	[SI]
L_L	Coefficient phénoménologique associé à la filtration de la phase liquide	[SI]
L_Φ	Coefficient phénoménologique associé à la conduction électrique	[SI]
$L_{L\Phi}$	Coefficient phénoménologique associé au couplage entre filtration et conduction électrique	[SI]
$m_{\alpha i}$	Masse d'un constituant	[kg]
$\hat{m}_{\alpha i}$	Taux de variation de masse d'un constituant	[kg.s^{-1}]
M_i	Masse molaire d'un constituant	[kg.mol^{-1}]

n_i	Concentration ionique dans la solution	[mol.m^{-3}]
$n_{i\infty}$	Concentration ionique loin de la paroi	[mol.m^{-3}]
$n_{\alpha i}$	Nombre de moles de soluté	[mol]
$\mathcal{P}$	Puissance des efforts extérieurs	[J.s^{-1}]
P^k	Composantes de la quantité de mouvement du milieu	[kg.m.s^{-1}]
P^k_α	Composantes de la quantité de mouvement d'une phase	[kg.m.s^{-1}]
P_α	Pression thermodynamique d'une phase	[Pa]
P^m_e	Perte massique en eau	[kg.s^{-1}]
P^*_L	Pression interstitielle (pression de la phase liquide à l'échelle des pores)	[Pa]
q^k	Composantes de la vitesse relative apparente de la phase liquide	[m.s^{-1}]
q_e	Charge électrique	[C]
Q	Taux de chaleur reçue	[J.s^{-1}]
Q^m_D	Flux massique dans le compartiment droit	[kg.s^{-1}]
Q_{eo}	Flux électro-osmotique	[m^3.s^{-1}]
Q^m_G	Flux massique dans le compartiment gauche	[kg.s^{-1}]
Q_H	Flux hydraulique	[m^3.s^{-1}]
r	Densité volumique du taux de chaleur reçue	[J.m^{-3}.s^{-1}]
R	Constante des gaz parfaits	[J.K^{-1}.mol^{-1}]
S	Entropie du milieu	[J.K^{-1}]
s	Densité massique d'entropie du milieu	[J.kg^{-1}.K^{-1}]
s_α	Densité massique d'entropie d'une phase	[J.kg^{-1}.K^{-1}]
$s_{\alpha i}$	Densité massique d'entropie d'un constituant	[J.kg^{-1}.K^{-1}]
t	Temps	[s]
T	Température absolue	[K]
T_α	Température d'une phase	[K]
$T_{\alpha i}$	Température d'un constituant	[K]
u	Composante verticale du vecteur déplacement de la matrice poreuse	[m]
u_α	Densité massique d'énergie interne d'une phase	[J.kg^{-1}]
$u_{\alpha i}$	Densité massique d'énergie interne du constituant	[J.kg^{-1}]
u_H	Composante verticale du vecteur déplacement de la surface de la matrice poreuse	[m]
U	Energie interne du milieu	[J]
v_L	Vitesse du liquide	[m.s^{-1}]
v^k_α	Composantes de la vitesse d'une phase	[m.s^{-1}]
$v^k_{\alpha i}$	Composantes de la vitesse d'un constituant	[m.s^{-1}]
V	Volume élémentaire représentatif	[m^3]
V_α	Volume occupé par une phase dans le VER	[m^3]
$V_{\alpha i}$	Volume occupé par un constituant dans le VER	[m^3]
w_e	Teneur en solvant / en eau	[.]
w_L	Teneur en phase liquide	[.]
$x^k_{\alpha i}$	Composantes de la position d'un constituant	[m]

X_{Li}	Fraction molaire d'un constituant	[.]
$Y_{\alpha i}$	Fraction massique d'un constituant	[.]
z	Composante verticale de l'espace	[m]
Z	Charge électrique massique du milieu	[C.kg^{-1}]
Z_α	Charge électrique massique d'une phase	[C.kg^{-1}]
$Z_{\alpha i}$	Charge électrique massique d'un constituant	[C.kg^{-1}]

Symboles grecs

β	Coefficient d'expansion hydrique	[.]
$\gamma_{\alpha i}^k$	Composantes de l'accélération d'un constituant	[m.s^{-2}]
δ^{km}	Composantes du tenseur de Kronecker	[.]
ϵ	Constante diélectrique	[.]
ϵ_0	Permittivité du vide	[C.V^{-1}.m^{-1}]
ε^{km}	Composantes du tenseur des déformations de la matrice poreuse	[.]
ε_α^{km}	Composantes du tenseur des déformations linéarisées	[.]
ε_0	Déformation	[.]
ε_1	Déformation	[.]
ζ	Potentiel électrocinétique ou potentiel zéta	[V]
η	Viscosité	[N.s^{-1}.m^{-2}]
κ	Longueur réciproque de Debye	[m^{-1}]
λ_α^k	Composantes de la source de quantité de mouvement d'une phase en provenance des autres phases	[kg.m^{-2}.s^{-2}]
$\mathbf{\Lambda}_\alpha^k$	Composantes de la force exercée sur une phase par les autres phases	[N]
μ	Viscosité dynamique de la phase liquide	[N.s.m^{-2}]
$\mu_{\alpha i}$	Potentiel chimique d'un constituant	[J.kg^{-1}]
$\mu_{\alpha i}^0$	Potentiel chimique de référence d'un constituant	[J.kg^{-1}]
ν_i	Valence d'un ion	[.]
ν_s	Coefficient de Poisson de la matrice poreuse	[.]
ξ	Différence de potentiel électrique	[V]
Π	Pression osmotique	[Pa]
ρ	Masse volumique du milieu	[kg.m^{-3}]
ρ_α	Masse volumique apparente d'une phase	[kg.m^{-3}]
$\rho_{\alpha i}$	Masse volumique apparente d'un constituant	[kg.m^{-3}]
ρ_α^*	Masse volumique réelle d'une phase	[kg.m^{-3}]
$\hat{\rho}_\alpha$	Densité d'apport de masse à une phase en provenance des autres phases	[kg.m^{-3}.s^{-1}]
$\hat{\rho}_{\alpha i}$	Densité d'apport de masse à un constituant en provenance des autres constituants	[kg.m^{-3}.s^{-1}]
$\hat{\rho}_{\alpha i}^{\text{hom}}$	Densité d'apport de masse à un constituant en provenance des autres constituants de la phase	[kg.m^{-3}.s^{-1}]
$\hat{\rho}_{\alpha i}^{\text{het}}$	Densité d'apport de masse à un constituant en provenance	

	des constituants des autres phases	[kg.m^{-3}.s^{-1}]
ρ_{el}	Densité de charge électrique	[C.m^{-3}]
σ_c	Charge électrique surfacique	[C.m^{-2}]
σ_{eau}	Conductivité électrique de l'eau	[S.m^{-1}]
σ_{gel}	Conductivité électrique du gel	[S.m^{-1}]
σ^{km}	Composantes du tenseur des contraintes de Cauchy du milieu	[Pa]
σ^{k}_{α}	Composantes du tenseur des contraintes de Cauchy d'une phase	[Pa]
σ^{km}_{eff}	Composantes de la contrainte effective	[Pa]
$\bar{\sigma}^{km}_{\alpha}$	Composantes de la partie réversible du tenseur des contraintes d'une phase	[Pa]
$\hat{\sigma}^{km}_{\alpha}$	Composantes de la partie irréversible du tenseur des contraintes d'une phase	[Pa]
τ_1	Terme de couplage	[SI]
τ_2	Terme de couplage	[SI]
ϕ	Porosité du milieu poreux	[.]
ϕ_α	Fraction volumique occupée par une phase	[.]
Φ	Potentiel électrique	[V]
χ	Densité volumique d'entropie	[J.K^{-1}.m^{-3}.s^{-1}]
χ_{Li}	Coefficient d'activité d'un constituant	[.]
ψ	Densité massique d'énergie libre du milieu	[J.kg^{-1}]
ψ_α	Densité massique d'énergie libre d'une phase	[J.kg^{-1}]
$\psi_{\alpha i}$	Densité massique d'énergie libre d'un constituant	[J.kg^{-1}]
Ψ	Energie libre	[J]

Introduction générale

Introduction générale

Bien que le phénomène d'électro-osmose ait été découvert au début du XIXe siècle [Reuss 1809], il a fallu attendre le milieu du siècle dernier pour que Casagrande [1949] propose une loi qui décrive le transfert d'eau dans un sol sous l'action d'un champ électrique. Dans un premier temps, ce phénomène a principalement trouvé des applications en mécanique des sols [Casagrande 1952, Casagrande 1983, Mitchell 1993, Yeung 1994, Beddiar 2001]. L'objectif de ces auteurs était essentiellement de consolider des sols peu perméables afin d'améliorer localement leurs propriétés mécaniques.

Plus récemment, les préoccupations sur la préservation de l'environnement ont conduit à appliquer les phénomènes électrocinétiques à la dépollution des sols [Acar et al. 1993, Yeung et Datla 1995, Acar et al. 1995, Puppala et al. 1997, Pomès 2000, Altin et Degirmenci 2005]. Certains polluants comme les métaux lourds sont ioniques dans la phase liquide qui les contient. L'application d'un champ électrique permet de déplacer les espèces vers les électrodes. Outre le fait qu'il permet de traiter des sols in situ ou des terres excavées, ce procédé d'électroremédiation est particulièrement à propos pour des sols de très faible perméabilité hydraulique comme les argiles, pour lesquels les autres techniques de traitement des sols (venting, bioremédiation, entraînement à l'eau...) sont très difficiles voire impossibles à mettre en œuvre [Khan et al. 2004].

De plus en plus, la communauté scientifique réalise que "*tous les tissus du corps humain sont des milieux poreux dans lesquels la quantification des relations dynamiques entre l'écoulement des fluides, la diffusion-convection des solutés, les contraintes et déformations est d'une importance capitale dans les applications médicales*" [Huyghe 2005]. Parmi les nombreuses applications dans ce domaine, on peut citer :

- le transport dans les cartilages [Minerva Garcia et al. 1996, Minerva Garcia et al. 2003, Kaasschieter et al. 2003]. Le cartilage articulaire se situe entre deux os différents et assure, grâce à son faible coefficient de frottement et son fort pouvoir de gonflement-retrait, la distribution et la transmission des contraintes mécaniques aux os. Les transport de solutés à travers la matrice du cartilage jouent un rôle prépondérant dans la lubrification du joint et dans le maintien de l'intégrité biochimique et mécanique du cartilage. Ces transports sont provoqués par l'action conjointe de forces mécanique, chimique et électrique.

- la séparation des protéines par électrophorèse [Mikkelsen et Corton 2004]. Cette technique permet d'isoler et d'identifier des biomolécules à fort poids moléculaire. La séparation est basée sur la mobilité des macromolécules chargées sous l'effet d'un champ électrique. La mobilité est propre à chaque molécule et sa valeur dépend de sa charge électrique, de son poids moléculaire et de sa forme.
- l'illustration de traitements médicaux [Avramov Ivic et al. 2003]. Dans ce travail, le gel d'agar-agar est utilisé comme milieu modèle de tissu humain et l'auteur propose une illustration de traitements électrochimiques des tumeurs cancéreuses basés sur l'électro-osmose.
- le remodelage osseux [Cowin 1999, Smit et al. 2002, Cowin 2002, Cowin 2005]. Ce thème fait l'objet de recherches actuelles intenses. D'après ces travaux, le mécanisme de remodelage osseux résulte de (i) la stimulation mécanique de l'os par des charges extérieures, (ii) la traduction du signal mécanique en un signal électrique par l'intermédiaire d'un phénomène électrocinétique (le potentiel d'écoulement) et (iii) la transformation de ce signal en un courant électrique conductif entre les cellules pour permettre l'adaptation de la structure de l'os.

La difficulté de réaliser des expériences sur des systèmes vivants conduit à tenter des modélisations qui sont suivies de vérifications expérimentales sur des milieux modèles proches des milieux réels. La contribution de ce mémoire s'inscrit dans cette problématique. Il est divisé en trois parties qui correspondent aux objectifs suivants :

- proposer une modélisation des milieux constitués par une phase solide déformable et soumis à un champ électrique ;
- valider expérimentalement les relations de transfert dans le cas du gel d'agar-agar en l'absence de déformation ;
- aborder le couplage entre le transfert de phase liquide et la mécanique de la phase solide en présence d'un champ électrique.

Première partie

Modélisation

Cette partie est consacrée à la modélisation des milieux hétérogènes et des phénomènes qui s'y développent en présence d'actions électriques.

Le **chapitre 1**, essentiellement bibliographique, expose l'état actuel des connaissances concernant les phénomènes électrocinétiques et leur modélisation à l'échelle microscopique.

Le **chapitre 2** constitue une contribution théorique à la modélisation phénoménologique des milieux hétérogènes en présence d'un champ électrique.

Chapitre 1

Modélisation microscopique des phénomènes électrocinétiques

1.1 Présentation des phénomènes électrocinétiques

Lorsqu'une solution ionique et un solide sont en contact, certains phénomènes physiques, appelés **"phénomènes électrocinétiques"**, se produisent. Ils se caractérisent soit par le déplacement du liquide ou des particules solides engendré par un champ électrique, soit par l'apparition d'un courant électrique ou d'une différence de potentiel sous l'effet d'un déplacement du liquide ou des particules.

Les principaux phénomènes électrocinétiques sont les suivants : l'électro-osmose et le potentiel d'écoulement (fig. 1.1), l'électrophorèse et le potentiel de sédimentation (fig. 1.2). Ils se manifestent ainsi :

- **l'électro-osmose :** considérons un tube en U comportant un milieu poreux à sa base et rempli d'un liquide ionique. Deux électrodes sont placées de part et d'autre du solide. L'application entre les électrodes d'un champ électrique provoque le déplacement du liquide à travers le milieu poreux : il y a élévation du niveau de l'eau dans l'une des branche du tube et chute dans l'autre, jusqu'à atteindre un niveau d'équilibre.
- **le potentiel d'écoulement :** phénomène réciproque de l'électro-osmose, le potentiel d'écoulement est une différence de potentiel entre les électrodes provoquée par le déplacement de toute la solution à travers le milieu poreux.
- **l'électrophorèse :** lorsque des particules solides sont en suspension dans un liquide, l'application d'un champ électrique entre deux électrodes placées dans le liquide provoque la migration des particules vers l'une ou l'autre des électrodes.
- **le potentiel de sédimentation :** réciproquement à l'électrophorèse, le déplacement de particules en suspension dans un liquide ionique provoque une différence de potentiel électrique appelée potentiel de sédimentation.

L'observation du phénomène d'électro-osmose date du début du XIXe siècle.

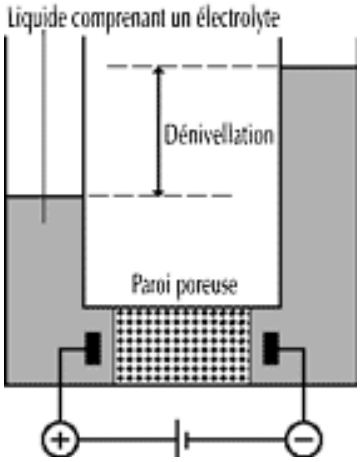

FIG. 1.1 – Mise en évidence de l'électro-osmose ou du potentiel d'écoulement.

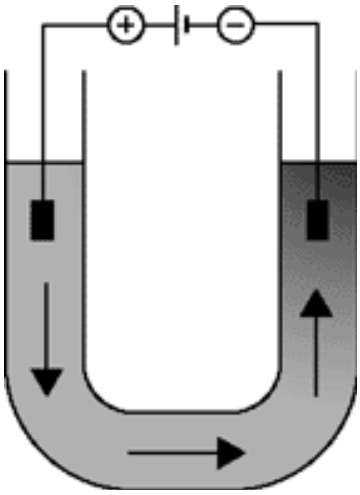

FIG. 1.2 – Mise en évidence de l'électrophorèse ou du potentiel de sédimentation.

Reuss [1809] fut le premier à étudier l'électro-osmose en détails, par une expérience devenue classique, sur la décomposition électrolytique de l'eau à travers de la poudre de quartz. Il fut également le premier à observer l'électrophorèse.

Entre 1852 et 1856, Wiedemann [1852, 1856] effectua les premières mesures quantitatives du phénomène et apporta deux résultats importants : la différence de pression hydraulique due au trop plein de liquide entre les deux côtés du milieu poreux est proportionnelle au potentiel électrique appliqué et indépendante des dimensions du milieu ; si le liquide est gardé au même niveau des deux côtés, le flux hydraulique est proportionnel au potentiel électrique appliqué et indépendant des dimensions du milieu.

Quincke [1859] a découvert le potentiel d'écoulement et a montré expérimentalement que le sens du flux électro-osmotique n'est pas toujours le même que celui du courant électrique [Quincke 1861]. Il a ainsi le premier suggéré l'existence de couches de charges opposées à l'interface solide-liquide, c'est à dire la double couche électrique : la couche de charges du liquide peut bouger librement alors que celle du solide est immobile.

En 1878, Dorn [1878] a découvert et étudié le potentiel de sédimentation, qui porte aussi désormais le nom d'effet Dorn.

Depuis la fin des années 30, Casagrande [1949, 1952] a introduit les méthodes électrocinétiques, en particulier l'électro-osmose, parmi les techniques de génie civil de consolidation des terrains par assèchement.

Différentes théories ont été développées pour décrire le phénomène d'électro-osmose et pour quantifier le flux hydraulique induit. Nous allons, dans la section suivante, présenter celles que l'on retrouve le plus fréquemment dans la littérature et qui sont basées sur une description à l'échelle microscopique. Elles représentent les phénomènes à l'échelle du pore. Parmi elles, celles qui sont fondées sur la double couche électrique ont une importance particulière.

1.2 Modèle de frottement de Spiegler

Dans ce modèle [Spiegler 1958], les processus de transport causés par des forces hydrauliques, électriques et osmotiques sont décrits en fonction des concentrations des ions, mais aussi en fonction de certains coefficients de frottement entre les composants. Le frottement entre les constituants mobiles et le milieu poreux immobile est aussi inclus dans la formulation. Les coefficients de friction peuvent être reliés à des quantités mesurables. Cependant, il est difficile d'obtenir des mesures précises de ces paramètres, et il n'y a pas de données complètes pour tous les types de sols. De ce fait, ce modèle n'est pas prédictif mais heuristique. Il a pour rôle de donner une image relativement simple des mécanismes de transport complexes mis en jeu.

1.3 Modèle d'hydratation ionique

Ce modèle considère que la différence de potentiel appliquée de part et d'autre d'un milieu poreux provoque une migration des ions [Yeung 1994]. Cependant, ceux-ci sont hydratés et entraînent donc avec eux des molécules d'eau. Ainsi, la quantité d'eau que ces ions transportent en migrant est donnée par :

$$H = t_+ N_+ - t_- N_- \tag{1.1}$$

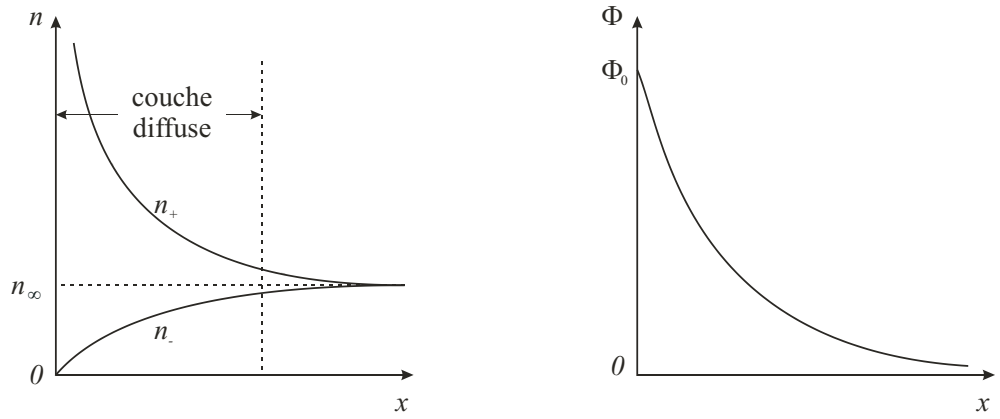

FIG. 1.3 – Potentiel électrique (Φ) et distribution en cations (n_+) et anions (n_-) en fonction de la distance x à la paroi [Mitchell 1993].

où H est le nombre de molécules d'eau transportées par charge électrique passant à travers le milieu ; t_+ et t_- sont, respectivement, le coefficient de transport des cations et des anions ; N_+ et N_- sont, respectivement, le nombre de molécules d'eau liées par hydratation transportées avec les cations et les anions. Les quantités d'eau transportées prédites par ce modèle dans des conditions idéales sont bien inférieures à celles qui sont mesurées expérimentalement. Cet écart indique que le transport par hydratation n'est pas un mécanisme prioritaire.

1.4 Théories basées sur la double couche

1.4.1 Définition

La paroi solide, notamment dans le cas des argiles, porte une charge électrique que nous supposerons négative dans ce travail. Elle attire, par des forces électrostatiques, les cations (chargés positivement) qui se trouvent dans la solution. Ceux-ci ont donc une concentration plus grande prés de la paroi, et tentent de diffuser car l'agitation thermique tend à harmoniser les concentrations. Ils sont restreints dans cette diffusion par le champ électrique créé à la surface solide. Les deux actions se contrebalancent finalement pour créer des distributions en ions à l'équilibre (fig. 1.3) [Mitchell 1993]. Le phénomène inverse se produit pour les anions, dont la concentration est diminuée prés de la paroi. La distribution des cations est analogue à celle des molécules d'air dans l'atmosphère, où la tendance du gaz à s'échapper est équilibrée par l'attraction gravitationnelle de la terre. La surface chargée et la partie adjacente dans laquelle la charge est distribuée sont appelées la "**double couche diffuse**". Plusieurs modèles tentent de la décrire qualitativement et sont eux-même traités quantitativement par différentes théories.

La modélisation de la double couche repose sur une description statique sans application de champ électrique extérieur. Cependant, les théories qui quantifient les différents coefficients de transport sont traitées par la dynamique des fluides. La force induite par un champ électrique extérieur est de la forme $\vec{F} = q_e\vec{E}$ où $\vec{F}$ est la force induite, q_e la charge électrique du milieu et $\vec{E}$ le champ électrique. Cette force agit sur la couche diffuse qui est chargée ce qui provoque

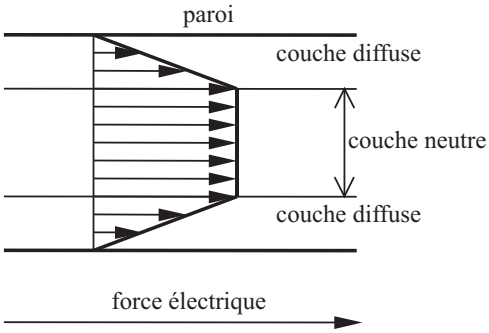

FIG. 1.4 – Distribution linéarisée de la vitesse dans un capillaire.

un écoulement. Il n'y a pas d'action électrique sur la couche neutre mais celle-ci est entraînée par viscosité par la couche diffuse, d'où un profil linéaire de la vitesse dans cette zone.

Le but de ces théories est de connaître la distribution de vitesse à l'intérieur du milieu. Celle-ci, pour permettre le traitement des résultats, est linéarisée en deux parties dans un capillaire (fig. 1.4) à l'aide des simplifications suivantes :

- la vitesse de la couche neutre est prise constante ;
- la vitesse à la paroi est nulle et augmente linéairement, dans la couche diffuse, jusqu'à la couche neutre.

1.4.2 La double couche et les phénomènes électrocinétiques

De nombreux travaux sont basés sur la double couche, qui permet d'interpréter les phénomènes électrocinétiques de la manière suivante :

- par l'application d'un champ électrique sur un milieu poreux, les charges de la couche diffuse se déplacent dans un sens qui dépend de leur signe et du sens du champ électrique ; elles entraînent le liquide grâce aux forces de viscosité. Cette mise en mouvement du liquide définit l'*électro-osmose* ;
- réciproquement, l'écoulement de liquide à travers un milieu poreux tel que l'argile provoque le déplacement des charges de la couche diffuse, ce qui génère une différence de potentiel de part et d'autre du milieu poreux, appelée *potentiel d'écoulement* ;
- sous l'effet d'un champ électrique, la charge de particules mobiles en suspension dans un liquide ionique se sépare, conduisant à la mise en mouvement de ces particules, définissant l'*électrophorèse* ;
- sous l'influence des forces de gravitation, les particules en suspension dans le liquide sont animées d'un mouvement descendant ; ce mouvement dans la couche diffuse sépare les charges de la particule, provoquant une différence de potentiel appelé *potentiel de sédimentation.*

1.4.3 Les modèles de double couche

Le modèle de Helmholtz-Perrin

Von Helmholtz [1879] a introduit la notion de **double couche** en reprenant l'idée de Quincke sur l'existence de couches de charges opposées à l'interface solide-liquide et a établi

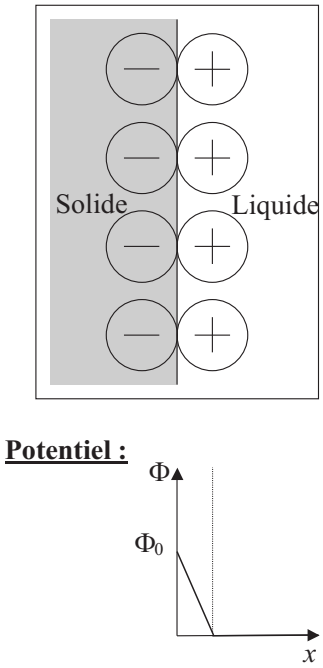

FIG. 1.5 – Le modèle de double couche de Helmholtz-Perrin.

de manière théorique les équations de Wiedemann et Quincke. Perrin reprendra ce calcul en considérant ces couches comme un condensateur virtuel à faces planes [Perrin 1904, Perrin 1905]. Une des plaques, fixe, est la paroi du solide (chargée négativement dans notre cas). L'autre (chargée positivement), mobile et infiniment mince, se situe dans le liquide et passe par le centre de gravité des charges qui sont accolées à la paroi par les forces électrostatiques. Les distributions des ions et du potentiel correspondant sont représentées sur la figure 1.5. Ainsi, le potentiel électrocinétique de la double couche correspond au potentiel séparant les plaques du condensateur virtuel :

$$\xi = \frac{\sigma_c e_p}{\epsilon} \tag{1.2}$$

où ξ est la différence de potentiel entre les deux couches ; σ_c la charge électrique surfacique ; e_p l'épaisseur de la double couche ; ϵ la constante diélectrique du liquide. Ce schéma permet d'expliquer qualitativement les phénomènes électrocinétiques, mais rend la capacité du condensateur constante, ce qui contredit l'expérience.

Le modèle de Gouy-Chapman

Presque simultanément, deux travaux différents [Gouy 1909, Chapman 1913] font remarquer que l'hypothèse d'une disposition rigoureusement fixe des ions dans la double couche est illusoire. En effet, aux forces électrostatiques exercées entre le solide et le liquide, s'ajoutent les forces d'agitation thermique. Cela conduit à un équilibre ionique et à une répartition présentée sur la figure 1.3. Leur modèle, proposé séparément, rectifie cet aspect en considérant les ions comme des **charges ponctuelles** (fig. 1.6) [Gouy 1910, Chapman 1913]. On parle alors de **double couche diffuse**.

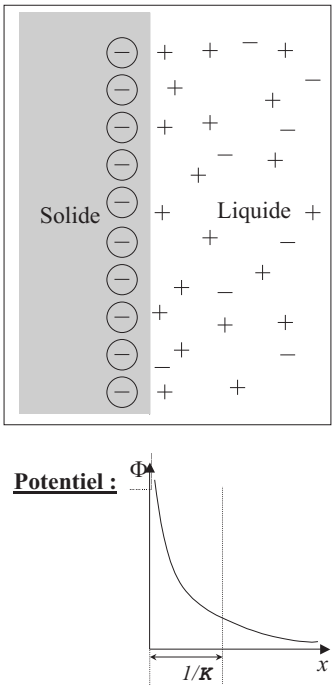

FIG. 1.6 – Le modèle de double couche de Gouy-Chapman.

Les études quantitatives portant sur ce modèle sont régies par deux équations [Masliyah 1994] :

– **l'équation de Poisson :**

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho_{el}}{\epsilon} \tag{1.3}$$

où Φ est le potentiel électrique, ϵ la permittivité du milieu et ρ_{el} la densité de charge volumique. Cette équation est déduite des équations de Maxwell et représente l'équation fondamentale de l'électrostatique. La densité de charge électrique ρ_{el} est due à la distribution des ions, ce qui se traduit par :

$$\rho_{el} = e \sum \nu_i n_i \tag{1.4}$$

où e est la charge élémentaire d'un électron ($1,602.10^{-19}$ C), ν_i est la valence de l'ion de type i et n_i est sa concentration.

– **l'équation de Boltzmann :**

$$n_i = n_{i\infty} \exp\left(\frac{-\nu_i e \Phi}{kT}\right) \tag{1.5}$$

avec $n_{i\infty}$ la valeur de n_i prise le plus loin possible de la paroi ; k la constante de Boltzmann ($1,381.10^{-23}$ JK^{-1}) ; T la température absolue. Cette équation est issue de considérations statistiques et donne la distribution des ions dans un champ de forces électriques à l'équilibre.

De ces deux équations peuvent être déduites deux autres relations [Sposito 1984] :

– **l'équation de Poisson-Boltzmann :**

$$\Delta\Phi = -\frac{e}{\epsilon}\sum \nu_i n_{i\infty} \exp\left(\frac{-\nu_i e\Phi}{kT}\right) \tag{1.6}$$

Cette relation relie la distribution de potentiel aux conditions aux limites.

– **l'approximation de Debye-Hückel :** elle peut être utilisée pour de faibles valeurs de Φ ($\nu_i e\Phi/kT << 1$). L'équation (1.6) peut alors se simplifier par linéarisation :

$$\Delta\Phi = \kappa^2\Phi \tag{1.7}$$

où :

$$\kappa^2 = \frac{2e^2}{\epsilon kT}\sum \frac{1}{2}\nu_i^2 n_{i\infty} \tag{1.8}$$

κ est la longueur réciproque de Debye et $1/\kappa$ définit l'épaisseur de la couche diffuse. Cette approximation, valable dans le cas d'un potentiel de surface faible, permet de résoudre analytiquement l'équation de Poisson-Boltzmann.

Les ions étant considérés comme des charges ponctuelles dans ce modèle, ils peuvent s'approcher sans limite de la paroi solide, et même s'y coller. Les capacités électriques de la double couche peuvent alors atteindre des valeurs nettement supérieures à celles observées expérimentalement, montrant ainsi les limites de ce modèle, que Gouy avait d'ailleurs soulignées [Durand-Vidal et Simonin 2000].

Le modèle de Stern

Stern [1924] a corrigé le modèle de Gouy-Chapman en prenant en compte la **taille des ions** et en définissant un **plan d'approche maximum** des ions vers la paroi solide**,** le plan de Stern, situé à 4 ou 5 Å, soit l'équivalent d'un rayon d'ion hydraté. De plus, son modèle est basé sur une notion nouvelle, l'**adsorption spécifique des ions** : certains ions sont retenus au voisinage de l'interface solide-liquide pour former une couche compacte. Cette couche, très fine, ne peut être affectée par l'écoulement, et reste immobile par rapport au solide. Au delà de cette couche compacte, les ions se répartissent de façon diffuse pour former la couche diffuse (fig. 1.7). Son épaisseur, qui dépend de la résistivité électrique du liquide, est très variable. Stern a considéré que le plan d'approche maximum était le même pour les anions et les cations.

Le processus d'adsorption traduit un échange ionique ou électronique à l'interface. Il y a deux sortes de processus différents :

1. La chimisorption ou adsorption spécifique des ions : c'est une réaction chimique qui est à l'origine de l'échange ionique, d'où la spécificité de l'adsorption. Les ions sont liés à leur site d'adsorption. Ce processus pourrait être à l'origine de la création de la double couche : les ions adsorbés spécifiquement par le solide sont considérés comme lui appartenant. Ils créent un excédent de charges de signe contraire dans le fluide qui se répartissent au sein des couches compacte et diffuse. La **couche compacte** (ou double couche de Helmholtz ou double couche intérieure) est comprise entre la paroi solide et le plan de Stern, qui passe par le centre des ions accolés à la paroi. Son épaisseur est de quelques rayons atomiques (4 ou 5 Å). Les ions la composant sont adsorbés

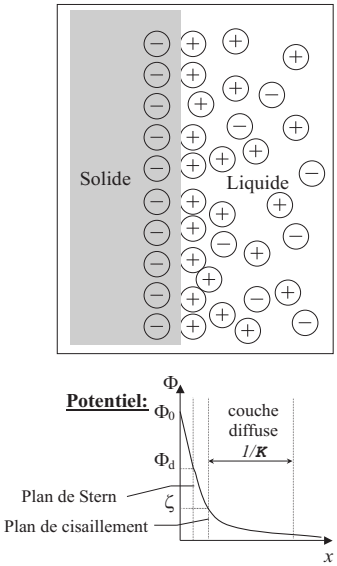

FIG. 1.7 – Le modèle de double couche de Stern.

spécifiquement et donc immobiles. Le potentiel de surface du solide, ou potentiel de Helmholtz est Φ_0 ; celui du plan de Stern est Φ_d. La distribution de potentiel dans cette couche est linéaire car il n'y a pas de charge libre.

2. La physisorption ou adsorption non spécifique des ions : ce sont les forces de Van der Waals qui attirent les ions du liquide et les lient au solide pour former la **couche diffuse**. Les ions peuvent changer de site d'adsorption ou se déplacer à la surface du solide. La distribution en ions dans la couche diffuse est identique à celle de la double couche de Gouy-Chapman, la distribution de potentiel est donc régie par la théorie de Gouy-Chapman.

Les centres des ions "attachés" à la surface du solide se trouvent sur le plan de Stern ; les ions dont les centres sont situés après le plan de Stern forment la partie diffuse de la double couche électrique et sont susceptibles de se déplacer. Ainsi, la limite entre ces ions est située entre un et deux rayons de la surface. Cette limite est appelée le plan de cisaillement. Le potentiel de ce plan est appelé le potentiel électrocinétique, plus connu sous le nom de **potentiel zêta** (ζ)[1]. Ce potentiel qui a la propriété d'être expérimentalement mesurable, fait l'objet de nombreuses études pour chercher *s'il peut, et dans quelle mesure, représenter un paramètre intrinsèque du matériau.*

La double couche peut être vue comme étant composée de deux condensateurs en série. Les différences entre l'expérience et les prédictions de la théorie de Gouy-Chapman sont dues principalement au fait que celle-ci ne prend pas en compte le condensateur formé par la couche

[1]Il faut savoir que pour certains auteurs, le potentiel zéta désigne le potentiel du plan de Stern. Toutefois, seuls quelques Angströms séparent ces deux plans, ce qui ne modifie pas beaucoup sa valeur.

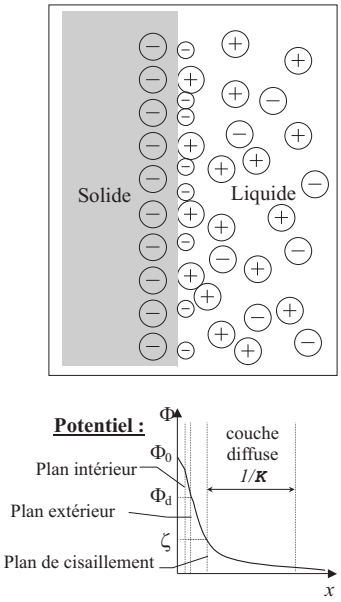

FIG. 1.8 – Le modèle de double couche de Grahame.

compacte. C'est cependant la capacité de ce condensateur qui est à l'origine de difficultés car elle n'est pas accessible à la mesure [Delahay 1965].

Le modèle de Grahame

En se basant sur le modèle de Stern, Grahame [1947] propose que la capacité de la double couche ne dépende pas de la concentration de l'électrolyte et divise la couche compacte en deux parties : intérieure et extérieure (fig. 1.8) [Usui 1984]. Les ions adsorbés spécifiquement sont déshydratés ou peu hydratés, ils peuvent approcher la surface plus prés que le plan de Stern, jusqu'au **plan intérieur**. L'autre couche est constituée d'ions hydratés, attirés à la paroi par des forces électrostatiques, et définissant le **plan extérieur**. La théorie de Gouy-Chapman peut alors être appliquée pour la région située après le plan extérieur, c'est à dire la couche diffuse. Ce modèle, bien que plus complet et en général plus en accord avec l'expérience, est aussi plus lourd à utiliser. Il est qualitatif et cherche à représenter au mieux la réalité [Paillat 1998].

Après avoir vu les modèles de double couche électrique, on va maintenant aborder les théories qui en découlent. Celles-ci sont basées sur les relations de la dynamique des fluides.

1.4.4 Théorie d'Helmholtz-Smoluchowski

Grâce au modèle de double couche qu'il a proposé, Helmholtz a traité mathématiquement les phénomènes électrocinétiques. Son modèle a ensuite été repris et affiné par Smoluchowski [1921]. La théorie de Helmholtz-Smoluchowski est l'une des premières mais toujours l'une des plus utilisées. Cette théorie, appliquée à un capillaire rempli de liquide et considéré comme

un condensateur électrique, permet d'établir les relations suivantes :

$$v_L = \frac{\epsilon\zeta}{\eta}\frac{\Delta E}{\Delta L} \tag{1.9}$$

avec v_L la vitesse moyenne du liquide ; ζ le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta ; η la viscosité du liquide ; $\Delta E/\Delta L$ le gradient électrique. Le gradient de pression hydraulique $\Delta P/\Delta L$ est donné par :

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = 8\frac{\epsilon\zeta}{r^2\eta}\frac{\Delta E}{\Delta L} \tag{1.10}$$

où r est le rayon des capillaires. Ainsi, nous pouvons faire deux constatations :

1. la vitesse du liquide dépend du potentiel zêta et du gradient électrique ;
2. la différence de pression hydraulique entre les deux côtés du milieu poreux à l'équilibre est proportionnelle au potentiel électrique appliqué et indépendante des dimensions du milieu.

La théorie d'Helmholtz-Smoluchowski considère que les ions de signe opposé à celui de la paroi sont concentrés dans la double couche électrique à l'interface, que le liquide se déplace à la vitesse des ions et que l'épaisseur de la double couche électrique est négligeable devant le diamètre des pores. Elle s'applique donc principalement aux milieux ayant un diamètre de pores important.

1.4.5 Approche Gray-Mitchell

L'efficacité de l'électro-osmose dans le cas des sols dépend de la quantité d'eau transportée par unité de charge électrique passant à travers le sol. Celle-ci est fonction du type de sol, de la teneur en eau, de la concentration de l'électrolyte et des distributions des cations et des anions dans les pores. Une approche a été développée par Gray et Mitchell, basée sur la théorie de l'équilibre de la membrane de Donnan, dans le but d'examiner l'influence de ces facteurs sur l'efficacité et le coût [Yeung 1994]. La théorie de Donnan stipule qu'à l'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux dans la double couche diffuse et dans le milieu du pore et que, de plus, l'électroneutralité est maintenue dans ces deux parties. Cette approche démontre l'influence de la distribution des cations et anions et du degré d'exclusion des ions de signe opposé à celui de la paroi sur le transport électro-osmotique d'eau. Ces paramètres dépendent de la capacité d'échange ionique du milieu, de sa teneur en eau et de la concentration de l'électrolyse.

1.4.6 Approche mécaniste

Une approche moins physique et plus mécanique est utilisée à l'Université de Poitiers : après avoir résolu l'**équation de Poisson-Boltzmann** [Alvarez-Ramirez et al. 1997], le but est d'introduire le résultat dans l'**équation de Navier-Stokes**, à laquelle la force électrique est ajoutée. Des résolutions analytiques ont alors été proposées pour des géométries simples [Grimaud 1990, Bottineau 1993, Pride 1994, Paillat 1998]. Cependant, cette méthode n'a encore été que peu utilisée pour traiter des structures complexes.

1.5 Conclusion du chapitre 1

Les théories microscopiques qui ont été développées ci-dessus permettent de comprendre les mécanismes physiques mis en jeu par les phénomènes électrocinétiques. Cependant, la plupart ont un caractère exploratoire et non prédictif. En outre, elles soulèvent au moins autant d'interrogations que ce qu'elles apportent de réponses. En effet, l'application de modèles de double couche électrique statique à des modèles de résolution cinétique est-elle fondée ? Pourquoi la distribution en ions ne serait-elle pas modifiée par l'écoulement ? Quels seraient alors les paramètres dont il faudrait tenir compte ?

Un autre problème se pose : il faut rendre ces théories directement utilisables en les reliant à l'échelle macroscopique. Une possibilité existe : la méthode du changement d'échelle. Cependant, il est possible de traiter directement ces phénomènes à l'échelle macroscopique en utilisant une approche phénoménologique basée sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles.

Cette dernière approche permet également de faire le lien avec la mécanique du milieu, pour traiter notamment la consolidation, qui est un des objectifs de ce travail. Dans le chapitre suivant, elle est utilisée pour effectuer la modélisation d'un milieu hétérogène déformable soumis à un champ électrique.

Chapitre 2

Modèle phénoménologique de milieu hétérogène polyphasique, polyconstituant, déformable soumis à un champ électrique

Le modèle phénoménologique de non équilibre thermodynamique en milieux hétérogènes est présenté dans la continuité des modèles établis par l'équipe "Milieux Hétérogènes" du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil de Montpellier [Bénet 1981, Auria 1988, Ruiz 1998], et abordé par la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI). Il représente à la fois une synthèse du savoir faire et une base d'application à tout système admettant les hypothèses requises. La démarche adoptée se distingue des modèles habituels [Overbeek 1953, Yeung 1990, Garrido et al. 1990, Mitchell 1993, Vidal et al. 1994] sur un point essentiel : les bilans sont établis en tenant compte de la structure polyphasique du milieu. Cette idée, proposée par Prigogine et Mazur [1951] pour décrire l'hydrodynamique d'un mélange d'hélium, a été reprise dans le cas des milieux hétérogènes présentant un squelette solide indéformable [Bénet et Jouanna 1982a] ou déformable [Mrani et al. 1997]. Cette approche qui considère les phases comme des systèmes ouverts permet d'introduire explicitement les interactions entre phases dans les relations de bilan : changements de phase, échanges de quantité de mouvement, échanges d'énergie totale. Elle permet également de distinguer les interactions entre phases des interactions entre constituants.

Les éléments nouveaux de ce travail sont la prise en compte d'un champ électrique extérieur appliqué au milieu hétérogène et la prise en compte de constituants ioniques, qui vont induire des actions à distance sur les espèces chimiques chargées. Le mouvement de ces espèces peut alors provoquer le mouvement de la phase qui les contient. Le but est de présenter les termes supplémentaires qui apparaissent dans le modèle. De plus, les approches présentées précédemment proposent des développements du second principe basés sur la relation de

Gibbs, ce qui ne permet pas de prendre en compte la déformation de la phase solide.

On se propose d'étendre la méthode basée sur l'écriture du second principe sous forme de l'inégalité de Clausius-Duhem, utilisée en thermomécanique des matériaux [Germain 1986, Chrysochoos et Louche 2000], ou des milieux poreux contenant de l'eau pure [Coussy 2004]. Cette extension aux milieux hétérogènes se fait au détriment d'un formalisme plus lourd, dont les développements sont également un des enjeux de ce chapitre.

2.1 L'approche phénoménologique

2.1.1 Milieux hétérogènes

On considère un milieu (sols, gels, produits alimentaires, milieux biologiques,...) composé de plusieurs phases finement imbriquées (notées α) et dont les frontières séparant les phases, ou interfaces, sont de grande extension et modifient les propriétés thermodynamique des phases et constituants (notés αi) qui les composent. Ce milieu est caractérisé par des possibilités d'échange de matière, de quantité de mouvement, d'énergie entre phases. Dans un premier temps, on ne précise pas la nature des phases, chacune pouvant être indifféremment solide, gazeuse ou liquide. La phase solide est différenciée à partir de l'écriture du second principe, mais n'est pas privilégiée dans les relations jusqu'au chapitre 3, où l'on ne s'intéresse plus à la vitesse des phases fluides mais à leur flux de filtration au sein de la phase solide.

L'attention est plus particulièrement portée sur les **milieux polyphasiques fortement divisés**, pour lesquels les interfaces jouent un rôle prépondérant. Ce sont des surfaces de discontinuité pour les grandeurs intensives : température, pression, potentiel chimique, vitesse, potentiel électrique, concentration des constituants... Elles contribuent à créer de fortes hétérogénéités de comportement et, en ce sens, elles ont une part essentielle dans l'évolution du milieu.

Très souvent, les milieux hétérogènes présentent une phase solide qui "contient" des phases fluides. La composition de cette phase peut évoluer mais sa présence détermine surtout le comportement mécanique de l'ensemble du milieu. La description mécanique du milieu dans un environnement évolutif, essentiellement liée aux transferts dans les phases fluides, implique une synthèse de la mécanique des solides, des fluides, de la physico-chimie.

Afin de simplifier les développements, on considère, lors de l'écriture du second principe, qu'une seule phase solide fait partie des différentes phases composant le milieu hétérogène. Il est aisé de prendre en compte le cas où plusieurs phases solides sont présentes en répétant les termes relatifs à la phase solide autant de fois que nécessaires. En revanche, dans le chapitre 3, le milieu hétérogène sera assimilé à un milieu poreux et il ne sera alors plus possible de prendre en compte plusieurs phases solides.

2.1.2 Différentes approches de modélisation

Deux échelles différentes de modélisation sont couramment utilisées pour décrire les milieux hétérogènes. L'échelle dite "microscopique" et l'échelle dite "macroscopique".

L'**échelle microscopique** est une échelle d'espace suffisamment fine pour que les différentes phases composant le volume élémentaire représentatif (VER) du milieu hétérogène apparaissent séparées et occupant des domaines géométriques distincts. A un instant donné,

un point géométrique se trouve dans une phase bien identifiée. Cette échelle est fondamentale pour la compréhension des phénomènes ; elle permet de les étudier à l'échelle des pores et des interfaces, et ainsi de mettre en évidence les mécanismes de base qui s'y développent.

Bien que les phénomènes soient entièrement déterminés par la physique à l'échelle microscopique, les expérimentateurs s'intéressent le plus souvent à leurs manifestations à une échelle beaucoup plus grande, l'échelle macroscopique. Le point de vue microscopique pose très rapidement des difficultés insurmontables, soit parce qu'il n'est pas possible de connaître la géométrie détaillée de la distribution des phases dans le milieu, soit que les méthodes mathématiques s'avèrent impuissantes à prendre en compte cette description dans tous ses détails.

Dès lors, la modélisation est effectuée à l'**échelle macroscopique** : les phénomènes sont décrits à l'échelle de particules dont la taille est grande devant celle des discontinuités : pores, interfaces. A cette échelle, la structure intime de la matière est ignorée et le milieu est remplacé par une superposition de milieux continus distincts en interaction. Chacun de ces milieux continus est décrit par des champs continus (masse volumique, vitesse, température, énergie interne, entropie) auxquels sont appliqués les principes de la mécanique des milieux continus et de la thermodynamique. Deux démarches permettent d'obtenir des modèles à l'échelle macroscopique : l'approche par changement d'échelle et la théorie des milieux polyphasiques.

L'**approche par changement d'échelle** consiste à construire les équations qui régissent les phénomènes à l'échelle macroscopique à partir des équations qui décrivent ces phénomènes à une échelle plus fine. Différentes méthodes - prise de moyenne volumique [Quintard et Whitaker 1993, Fras et Bénet 1994, Whitaker 1999, Del Río et Whitaker 2001], homogénéisation [Auriault et Lewandowska 1997, Moyne et Murad 2003], stochastique [Gelhar et Axness 1983, Dagan 1989] - permettent de passer de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

La **théorie des mélanges**, proposée par Truesdell et Toupin [1960] et utilisée par Vidal et al. [1994], décrit le milieu comme un mélange de constituants ; il n'est pas fait de distinction entre les phases et les constituants. Les variables utilisées sont définies directement à l'échelle macroscopique sans considération des variables microscopiques. La structure du milieu hétérogène n'est pas prise en compte ; cette approche est qualifiée de phénoménologique [Truesdell et Toupin 1960]. Cette méthode conduit inévitablement à l'étude expérimentale des coefficients et fonctions thermodynamiques du modèle. La validation du modèle phénoménologique doit être recherchée dans la **confrontation avec l'expérience**.

La **théorie des milieux polyphasiques** est une extension de la théorie des mélanges à des milieux constitués de plusieurs phases. Cette approche, que nous adoptons dans ce mémoire, est issue d'une idée de Prigogine et Mazur [1951] développée pour décrire l'hélium liquide comme un mélange de deux fluides, chacun composé d'un isotope différent de l'hélium. Elle a ensuite été étendue aux milieux poreux [Bénet 1981, Bowen 1982]. Il s'agit d'une approche phénoménologique qui conserve la structure polyphasique du milieu, chaque phase pouvant évidemment être composée de plusieurs constituants. Les relations fondamentales de la mécanique et de la thermodynamique sont écrites pour chaque phase en suivant son mouvement. Cette approche est adaptée pour traiter les phénomènes électrocinétiques ; on considérera dans le chapitre 3 qu'une des phases est une matrice poreuse et qu'une autre est une solution ionique.

2.1.3 Thermodynamique des processus irréversibles linéaire

Pour l'approche phénoménologique adoptée, la mise en équation des transferts d'énergie et de matière dans les milieux hétérogènes est faite à l'aide des concepts de la mécanique des milieux continus et de la thermodynamique des processus irréversibles linéaire.

Issue entre autres des travaux de Fourier [1822], la **thermodynamique** a vu le jour au XIXe siècle sous la forme d'une discipline embrassant l'étude de toutes les transformations d'énergie qui s'accomplissent à notre échelle (phénomènes macroscopiques), aussi bien les évolutions physico-chimiques que les changements de positions seuls, envisagés en mécanique. Elle concerne à la fois les systèmes dits "isolés", qui sont privés de tout échange avec leur environnement, les systèmes dits "fermés", qui ne peuvent échanger que de l'énergie, et les systèmes dits "ouverts", qui peuvent échanger de la matière et de l'énergie. Elle repose sur deux propositions fondamentales.

Le **premier principe** traduit la notion de conservation de l'énergie : il stipule que l'énergie est conservée si on la considère sous toutes ses formes. Le **second principe** précise l'évolution d'un système au cours d'une transformation : il s'appuie sur les concepts d'entropie et de température et introduit la notion d'irréversibilité de certains phénomènes physiques, ce qui exprime le fait que seules certaines transformations qui satisfont le premier principe se produisent spontanément (l'énergie thermique passe spontanément du corps chaud vers le corps froid, ...). Le second principe s'exprime par une propriété d'évolution impliquant que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

La thermodynamique traditionnelle ne porte que sur des états de quasi équilibre. En comparant l'état initial et l'état final, elle permet de faire un bilan des divers processus, mais ne renseigne pas sur leur déroulement dans le temps. Aussi est née la **thermodynamique des processus irréversibles (TPI)**, centrée sur le second principe et les concept de source d'entropie et de dissipation, qui concerne les états voisins de l'équilibre [Prigogine 1968, de Groot 1969]. Cette théorie régit le déroulement dans le temps des processus qui se produisent hors d'équilibre (flux de chaleur sous l'effet d'un gradient de température, ...). Elle permet, à partir de l'examen de la source d'entropie, d'identifier et de séparer les différents phénomènes élémentaires irréversibles.

La partie la plus courante de la TPI concerne l'étude des phénomènes qui, au voisinage de l'équilibre thermodynamique, peuvent être décrits par des relations linéaires entre flux et forces thermodynamiques. On parle alors de **thermodynamique des processus irréversibles linéaire** (TPI linéaire) [Prigogine 1968, de Groot 1969]. Cette théorie permet de prévoir les relations phénoménologiques qui régissent les différents phénomènes. Cette méthode est particulièrement adaptée pour décrire les phénomènes de conduction thermique, diffusion, conduction électrique et filtration qui sont alors, lorsqu'on néglige les effets croisés, décrits par les lois de Fourier, Fick, Ohm et Darcy. Ce mémoire a pour objectif de contribuer à l'application de la TPI linéaire aux milieux hétérogènes et en particulier d'envisager des situations différentes des conditions d'application des lois de Darcy et Fick : présence de solutés ioniques, déformation de la phase solide.

Une partie plus récente de la TPI porte sur la description des systèmes loin de l'équilibre [Vidal et al. 1994, Prigogine et Kondepudi 1999]. Cette discipline à part entière apporte une contribution importante pour l'approche physico-chimique des processus biologiques. Cependant, elle sort du cadre de ce travail.

2.1.4 Choix de la formulation du second principe

L'objectif de ce chapitre est d'établir, à partir de l'écriture du second principe de la thermodynamique, la source d'entropie ou la dissipation associée aux phénomènes irréversibles qui se développent dans le milieu. Deux méthodes peuvent être utilisées : la première utilise la relation de Gibbs que l'on applique au milieu en vertu de l'hypothèse de l'équilibre local, la deuxième a pour base l'inégalité fondamentale.

La première méthode a été utilisée pour les mélanges de fluides [Mazur et Prigogine 1951, Prigogine et Mazur 1951] et les milieux poreux dont la phase solide est indéformable [Bénet et Jouanna 1983]. Dans les deux cas, la pression du fluide joue un rôle central. Cette méthode trouve sa limite lorsqu'on veut l'appliquer à un milieu comportant une phase solide déformable.

En effet, **la relation de Gibbs** introduit la pression thermodynamique de la phase considérée. Dans le cas des fluides, cette pression est clairement identifiée et correspond à la partie sphérique du tenseur des contraintes [Coirier 2001]. L'expression de la différentielle de la pression thermodynamique en fonction des variables d'état de la phase fluide est la relation de Gibbs-Duhem [Guggenheim 1965, p. 28]. Elle se base sur le fait que l'énergie interne est une fonction homogène de degré 1 des variables d'état. Dans le cas d'une phase solide déformable, à supposer que la pression thermodynamique puisse être définie, la relation de Gibbs-Duhem ne peut être établie car, parmi les variables d'état associées à l'énergie interne, l'une d'elle n'est pas une grandeur extensive : le tenseur des déformations.

Dans ce mémoire, on exprime le second principe sous la forme de **l'inégalité fondamentale** et on différencie la phase solide des phases fluides.

2.1.5 Conventions

Une variable se présente sous la forme : $A_{\alpha i}$, l'indice α se rapportant à la phase et l'indice i au constituant de la phase. Le symbole $\sum\limits_{\alpha}$ indique que la sommation doit porter sur toutes les phases du milieu ; le symbole $\sum\limits_{i}$ sur tous les constituants d'une phase déterminée.

On utilise la convention de sommation de l'indice muet répété (ou convention d'Einstein), sauf pour les indices α et i, et la représentation indicielle de la dérivation spatiale. Ainsi, on définit les notations suivantes :

- $A_{\alpha i,k}$ est la $k^{ième}$ composante du gradient de la variable scalaire $A_{\alpha i}$;
- $B^k_{\alpha i}$ est la $k^{ième}$ composante de la variable vectorielle $B_{\alpha i}$;
- $B^k_{\alpha i,m}$ est la $km^{ième}$ composante du gradient de la variable vectorielle $B_{\alpha i}$;
- $B^k_{\alpha i,k}$ est la divergence de la variable vectorielle $B_{\alpha i}$;
- $C^{km}_{\alpha i}$ est la $km^{ième}$ composante de la variable tensorielle $C_{\alpha i}$;
- $C^{km}_{\alpha i,m}$ est la $k^{ième}$ composante de la divergence de la variable tensorielle $C_{\alpha i}$;

2.1.6 Paramètres de description

Volume et fraction volumique

On considère que les constituants se répartissent uniformément dans la phase qui les contient, donc $V_{\alpha i} = V_\alpha$, où $V_{\alpha i}$ et V_α sont les volumes occupés respectivement par le consti-

tuant αi et par la phase α, à l'échelle du VER.

On définit la fraction volumique ϕ_α de la phase α par :

$$\phi_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} \tag{2.1}$$

Il vient :

$$\sum_\alpha \phi_\alpha = 1 \tag{2.2}$$

Masse volumique apparente et masse volumique réelle

La masse volumique apparente du constituant i de la phase α est notée $\rho_{\alpha i}$. Elle est définie par la relation :

$$\rho_{\alpha i} = \frac{m_{\alpha i}}{V} \tag{2.3}$$

où $m_{\alpha i}$ est la masse du constituant αi contenue dans le VER et V le volume du VER. Compte tenu de l'additivité de la masse, les masses volumiques apparentes ρ_α de la phase α et ρ de l'ensemble du milieu sont définies par :

$$\rho_\alpha = \sum_i \rho_{\alpha i} \tag{2.4}$$

$$\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha = \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} \tag{2.5}$$

La masse volumique apparente ρ_α de la phase α est à distinguer de la masse volumique réelle ρ_α^* définie par :

$$\rho_\alpha^* = \frac{m_\alpha}{V_\alpha} \tag{2.6}$$

qui correspond au rapport de la masse de α rapportée au volume qu'occupe effectivement cette phase. Si la phase est incompressible, la masse volumique réelle de la phase est constante.

Les masses volumiques apparente et réelle d'une phase sont liées à la fraction volumique de la phase par la relation :

$$\phi_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho_\alpha^*} \tag{2.7}$$

Vitesse et flux de diffusion

On note $v_{\alpha i}^k$ la vitesse du constituant αi. La densité du flux de masse pour ce constituant par rapport à un référentiel galiléen est par définition : $\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k$. La vitesse de la phase α, v_α^k, correspond à la vitesse barycentrique massique de ses constituants :

$$\rho_\alpha v_\alpha^k = \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \tag{2.8}$$

Le flux de diffusion du constituant αi par rapport à la phase α, $J_{\alpha i}^k$, est défini par :

$$J_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} \left(v_{\alpha i}^k - v_\alpha^k \right) \tag{2.9}$$

Des relations (2.4), (2.8) et (2.9) découle la condition de fermeture :

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = 0 \tag{2.10}$$

Tenseur des déformations linéarisées

Hypothèse : l'évolution du milieu est restreinte aux petites transformations. Le tenseur des déformations linéarisées ε_α^{km} de la phase α est alors lié à la vitesse de la phase par la relation :

$$\frac{d_\alpha \varepsilon_\alpha^{km}}{dt} = \frac{1}{2}\left(v_{\alpha,m}^k + v_{\alpha,k}^m\right) \tag{2.11}$$

Température

Hypothèse : on suppose que l'équilibre thermique macro-local est réalisé à chaque instant et le champ de température T est supposé unique et commun à tous les constituants et à toutes les phases :

$$T_{\alpha i} = T_\alpha = T \tag{2.12}$$

Forces appliquées sur le milieu

On admet que l'intensité du courant électrique est suffisamment faible pour que le champ magnétique soit négligé. Les forces à distance appliquées sur le milieu sont alors de deux sortes :

- la force due au champ gravitationnel g^k ;
- la force due au champ électrique E^k ;

La charge électrique étant une propriété d'un constituant d'une phase, il est possible de définir la charge électrique massique $Z_{\alpha i}$ du constituant αi (avec $Z_{\alpha i} = 0$ si le constituant n'est pas chargé). La densité massique $f_{\alpha i}^k$ de force totale appliquée sur un constituant αi de charge électrique massique $Z_{\alpha i}$ est alors définie par :

$$\rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} g^k + \rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} E^k \tag{2.13}$$

En introduisant le potentiel électrique Φ, relié au champ électrique E^k par :

$$\Phi_{,k} = -E^k \tag{2.14}$$

les forces appliquées sur le constituant, la phase et l'ensemble du milieu valent alors :

$$\rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} g^k - \rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} \Phi_{,k} \tag{2.15}$$

$$\rho_\alpha f_\alpha^k = \sum_i \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k = \rho_\alpha g^k + \rho_\alpha Z_\alpha E^k \tag{2.16}$$

$$\rho f^k = \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k = \rho g^k + \rho Z E^k \tag{2.17}$$

où f_α^k et f^k sont respectivement les forces massiques appliquées sur la phase α et l'ensemble du milieu, alors que Z_α et Z sont les charges électriques massiques de la phase et du milieu.

2.1.7 Formules de dérivation

On établit dans cette partie la forme générale des équations de bilan. Ces bilans portent sur les variables conservatives suivantes : la masse, la quantité de mouvement et l'énergie totale du système. Dans l'approche phénoménologique, le milieu hétérogène est considéré comme une superposition de milieux continus. La modélisation s'effectue à l'aide des principes

de la mécanique des milieux continus et de la thermodynamique des processus irréversibles linéaire. La description du milieu en phases et constituants permet de prendre en compte les phénomènes désirés. Pour cela, il faut appliquer les différents principes au constituant, à la phase ou à l'ensemble du milieu, selon le phénomène que l'on veut faire apparaître explicitement. Le tableau (2.1) récapitule schématiquement cette modélisation.

	Termes de sources		
	Constituant	**Phase**	**Ensemble**
Conservation de la masse	Réactions chimiques homogènes	Réactions chimiques hétérogènes	0
Principe fondamental de la dynamique		Interactions mécaniques entre phases	0
Premier principe			0
Second principe			Source d'entropie

TAB. 2.1 – Différents niveaux d'application des principes et termes de sources associés.

Dans le but de prendre en compte les réactions chimiques homogènes (entre constituants d'une même phase), le principe de **conservation de la masse** est appliqué à chaque constituant. Cela fait apparaître des termes de source dans les bilans de matière qui correspondent aux échanges de matière entre constituants. Ensuite, le principe de conservation de la masse est appliqué à chaque phase pour prendre en compte les réactions chimiques hétérogènes (entre constituants de phases différentes). On voit alors apparaître dans les bilans de matière des termes de source qui traduisent les échanges de matière entre phases. Enfin, en écrivant la conservation de la masse totale du milieu, on voit apparaître les relations de fermeture portant sur les différents termes de source (pour les constituants et pour les phases).

Afin de faire apparaître les contraintes dans les différentes phases, le **principe fondamental de la dynamique** est écrit pour chaque phase du système. Cela introduit, dans les bilans de quantité de mouvement, des termes de source traduisant les interactions mécaniques entre phases. Les actions mécaniques entre constituants d'une même phase fluide sont introduites par la relation de Gibbs-Duhem. Les relation de fermeture sur les termes de sources sont obtenues en appliquant le principe fondamental de la dynamique au milieu considéré dans sa globalité.

En faisant l'hypothèse que le champ de température est unique et commun à tous les constituants et à toutes les phases (2.12), on considère qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre les constituants ou entre les phases. Ainsi, le **premier principe de la thermodynamique** est appliqué à l'ensemble du milieu et il n'y a pas de terme de source.

Enfin, le **second principe de la thermodynamique** est appliqué au milieu complet pour faire apparaître les différents phénomènes dissipatifs (source d'irréversibilité).

Les formules générales de dérivation sont inspirées de la mécanique des milieux continus [Coirier 2001] et de la mécanique des milieux poreux [Coussy 2004]. La notion de départ est la dérivée particulaire par rapport au constituant. Elle permet ensuite d'établir les dérivées matérielles par rapport à la phase et à l'ensemble du milieu.

Dérivée particulaire par rapport au constituant

On considère un domaine matériel D d'un milieu hétérogène, dont la configuration à l'instant t est D_t et la frontière S_t. On repère à l'instant t le constituant αi par ses coordonnées cartésiennes $x^k_{\alpha i}$.

Pour une grandeur $b_{\alpha i}\left(x^k_{\alpha i}, t\right)$ attachée au constituant αi, la dérivée particulaire par rapport à ce constituant, notée $d_{\alpha i}/dt$, correspond à la dérivée totale par rapport au temps de cette grandeur lorsque l'on suit le constituant dans son mouvement, soit (en utilisant la convention de sommation de l'indice répété) :

$$\frac{d_{\alpha i} b_{\alpha i}}{dt} = \frac{\partial b_{\alpha i}}{\partial t} + v^k_{\alpha i} b_{\alpha i,k} \tag{2.18}$$

Ainsi, la vitesse $v^k_{\alpha i}$ d'un constituant correspond à la dérivée particulaire de sa position :

$$v^k_{\alpha i} = \frac{d_{\alpha i} x^k_{\alpha i}}{dt} \tag{2.19}$$

et son accélération $\gamma^k_{\alpha i}$ correspond à la dérivée particulaire de sa vitesse [Germain 1986] :

$$\gamma^k_{\alpha i} = \frac{d_{\alpha i} v^k_{\alpha i}}{dt} \tag{2.20}$$

Pour une grandeur $B_{\alpha i}$, attachée au domaine D_t, de densité volumique $b_{\alpha i}\left(x^k_{\alpha i}, t\right)$ en description eulérienne :

$$B_{\alpha i} = \int_{D_t} b_{\alpha i}\left(x^k_{\alpha i}, t\right) dV \tag{2.21}$$

la dérivée particulaire est donnée par [Coirier 2001] :

$$\frac{D_{\alpha i}}{Dt} B_{\alpha i} = \int_{D_t} \left(\frac{d_{\alpha i} b_{\alpha i}}{dt} + b_{\alpha i} v^k_{\alpha i,k} \right) dV \tag{2.22}$$

$$= \int_{D_t} \left(\frac{\partial b_{\alpha i}}{\partial t} + \left(b_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \right)_{,k} \right) dV \tag{2.23}$$

Le membre de droite peut être décomposé en deux parties. La première correspond à la variation de $b_{\alpha i}$ dans D_t au cours du temps (instationnarité). La deuxième correspond au fait que ce volume n'est pas fixe (convection).

Dérivée particulaire par rapport à une phase

Pour une grandeur b_α attachée à la phase α, la dérivée particulaire par rapport à la phase, notée d_α/dt, s'écrit :

$$\frac{d_\alpha b_\alpha}{dt} = \frac{\partial b_\alpha}{\partial t} + v^k_\alpha b_{\alpha,k} \tag{2.24}$$

Dérivée matérielle par rapport à une phase

Puisque certains bilans seront établis pour chaque phase, il est nécessaire de pouvoir exprimer la variation des grandeurs physiques attachées aux différentes phases. Pour une

grandeur $B_{\alpha i}$ extensive, on peut écrire :

$$B_\alpha = \sum_i B_{\alpha i} \tag{2.25}$$

$$b_\alpha = \sum_i b_{\alpha i} \tag{2.26}$$

avec b_α la densité volumique de B_α attachée à la phase. On introduit la dérivée matérielle de B_α par rapport à la phase α, notée D_α/Dt, par :

$$\frac{D_\alpha}{Dt} B_\alpha = \sum_i \frac{D_{\alpha i}}{Dt} B_{\alpha i} \tag{2.27}$$

$$= \sum_i \int_{D_t} \left(\frac{\partial b_{\alpha i}}{\partial t} + \left(b_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \right)_{,k} \right) dV \tag{2.28}$$

Dérivée matérielle pour l'ensemble du milieu

Comme dans le cas des phases, il faut pouvoir traduire les lois de conservation en faisant des bilans sur l'ensemble du milieu considéré. On introduit alors la dérivée matérielle pour l'ensemble du milieu qui donne la variation d'une grandeur physique attachée à toute la matière. Pour une grandeur B de densité volumique b telle que

$$B = \sum_\alpha B_\alpha = \sum_\alpha \sum_i B_{\alpha i} \tag{2.29}$$

$$b = \sum_\alpha b_\alpha = \sum_\alpha \sum_i b_{\alpha i} \tag{2.30}$$

la dérivée matérielle de la grandeur B, notée D/Dt, vérifie :

$$\frac{D}{Dt} B = \sum_\alpha \frac{D_\alpha}{Dt} B_\alpha = \sum_\alpha \sum_i \frac{D_{\alpha i}}{Dt} B_{\alpha i} \tag{2.31}$$

$$= \sum_\alpha \sum_i \int_{D_t} \left(\frac{\partial b_{\alpha i}}{\partial t} + \left(b_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \right)_{,k} \right) dV \tag{2.32}$$

L'expression de la dérivée matérielle présentée ici ne privilégie aucune phase, contrairement à ce qui se fait en mécanique des milieux poreux où l'on se ramène à la vitesse de la phase solide [Coussy 2004]. Cela est dû au fait que le modèle présenté ne se limite pas aux milieux poreux. Cependant, lorsqu'on l'utilisera pour décrire un milieu hétérogène déformable dans le chapitre 3, la phase solide sera effectivement privilégiée.

2.2 Ecriture des bilans

2.2.1 Bilan de matière

Bilan pour un constituant

Soit $m_{\alpha i}$ la masse du constituant αi dans le domaine D_t et $\rho_{\alpha i}$ la densité volumique correspondante. Le bilan de la masse du constituant peut s'écrire :

$$\frac{D_{\alpha i}}{Dt} m_{\alpha i} = \hat{m}_{\alpha i} \tag{2.33}$$

où $\hat{m}_{\alpha i}$ est le taux de variation de masse du constituant défini par :

$$\hat{m}_{\alpha i} = \int_{D_t} \hat{\rho}_{\alpha i} dV \tag{2.34}$$

avec $\hat{\rho}_{\alpha i}$ le terme de source du constituant αi dû aux réactions chimiques. La relation (2.23) permet alors d'écrire l'équation de bilan local de masse, ou **équation de continuité**, pour le constituant αi :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha i}}{\partial t} = -\left(\rho_{\alpha i} v^k_{\alpha i}\right)_{,k} + \hat{\rho}_{\alpha i} \tag{2.35}$$

ou, en utilisant (2.9) :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha i}}{\partial t} = -\left(\rho_{\alpha i} v^k_{\alpha}\right)_{,k} - J^k_{\alpha i,k} + \hat{\rho}_{\alpha i} \tag{2.36}$$

Physiquement, il est intéressant de décomposer $\hat{\rho}_{\alpha i}$ en un apport de masse $\hat{\rho}^{\text{hom}}_{\alpha i}$ dû aux réactions chimiques homogènes, qui se développent entre les constituants de la phase α, et en un apport de masse $\hat{\rho}^{hét}_{\alpha i}$ dû aux réactions chimiques hétérogènes, qui font intervenir des constituants de phases différentes (ce qui correspond au changement de phase). Cette décomposition s'écrit :

$$\hat{\rho}_{\alpha i} = \hat{\rho}^{\text{hom}}_{\alpha i} + \hat{\rho}^{hét}_{\alpha i} \tag{2.37}$$

La masse de la phase α ne peut être modifiée par les réactions chimiques homogènes des constituants qui la composent, ce qui entraîne la relation de fermeture suivante :

$$\sum_i \hat{\rho}^{\text{hom}}_{\alpha i} = 0 \tag{2.38}$$

Bilan pour une phase

En sommant (2.35) sur les constituants de la phase α et en vertu de (2.4) et (2.8), le bilan de masse de la phase α s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} = -\left(\rho_{\alpha} v^k_{\alpha}\right)_{,k} + \hat{\rho}_{\alpha} \tag{2.39}$$

avec $\hat{\rho}_{\alpha}$ l'apport de masse à la phase α en provenance des autres phases défini par :

$$\hat{\rho}_{\alpha} = \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} = \sum_i \hat{\rho}^{hét}_{\alpha i} \tag{2.40}$$

ce qui signifie que les termes de source dus aux réactions chimiques homogènes ne sont pas nécessaires pour déterminer $\hat{\rho}_{\alpha}$.

Ecrire l'équation (2.39) pour chaque phase du milieu et ajouter membre à membre les équations obtenues doit nécessairement conduire à la **conservation de la masse totale**, ce qui impose la relation de fermeture suivante :

$$\sum_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} = 0 \tag{2.41}$$

2.2.2 Bilan de charge électrique

Les charges électriques volumiques $\rho_\alpha Z_\alpha$ de la phase α et ρZ de l'ensemble du milieu, sont définies par :

$$\rho_\alpha Z_\alpha = \sum_i \rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} \tag{2.42}$$

$$\rho Z = \sum_\alpha \rho_\alpha Z_\alpha = \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} \tag{2.43}$$

La densité du courant électrique total est alors :

$$I^k = \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \tag{2.44}$$

$$= \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} v_\alpha^k + \sum_\alpha \sum_i Z_{\alpha i} J_{\alpha i}^k \tag{2.45}$$

$$= \sum_\alpha \rho_\alpha Z_\alpha v_\alpha^k + \sum_\alpha \sum_i Z_{\alpha i} J_{\alpha i}^k \tag{2.46}$$

En définissant la densité de courant électrique conductif i_α^k dû à la diffusion des constituants par rapport à la phase α par :

$$i_\alpha^k = \sum_i Z_{\alpha i} J_{\alpha i}^k \tag{2.47}$$

il vient :

$$I^k = \sum_\alpha \rho_\alpha Z_\alpha v_\alpha^k + \sum_\alpha i_\alpha^k \tag{2.48}$$

où $\sum_\alpha \rho_\alpha Z_\alpha v_\alpha^k$ représente la densité de courant électrique convectif. Nous pouvons ainsi multiplier les membres de l'équation (2.36) par $Z_{\alpha i}$, qui est une constante :

$$\frac{\partial \left(\rho_{\alpha i} Z_{\alpha i}\right)}{\partial t} = -\left(\rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} v_\alpha^k\right)_{,k} - Z_{\alpha i} J_{\alpha i,k}^k + \hat{\rho}_{\alpha i} Z_{\alpha i} \tag{2.49}$$

et sommer sur les constituants pour avoir le bilan local de charge électrique de la phase α :

$$\frac{\partial \left(\rho_\alpha Z_\alpha\right)}{\partial t} = -\sum_i \left(\rho_{\alpha i} Z_{\alpha i} v_\alpha^k\right)_{,k} - \sum_i Z_{\alpha i} J_{\alpha i,k}^k + \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} Z_{\alpha i} \tag{2.50}$$

$$= -\left(\rho_\alpha Z_\alpha v_\alpha^k\right)_{,k} - i_{\alpha,k}^k + \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} Z_{\alpha i} \tag{2.51}$$

et le bilan de la charge électrique sur l'ensemble du milieu peut s'écrire :

$$\frac{\partial \left(\rho Z\right)}{\partial t} = -\sum_\alpha \left(\rho_\alpha Z_\alpha v_\alpha^k\right)_{,k} - \sum_\alpha i_{\alpha,k}^k + \sum_\alpha \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} Z_{\alpha i} \tag{2.52}$$

$$= -I_{,k}^k + \sum_\alpha \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} Z_{\alpha i} \tag{2.53}$$

2.2.3 Bilan de quantité de mouvement

En notant P_α^k la quantité de mouvement de la phase α contenue dans le domaine D_t, le **théorème de la résultante dynamique** peut s'écrire :

$$\frac{D_\alpha P_\alpha^k}{Dt} = \mathbf{f}_\alpha^k + \mathbf{F}_\alpha^k + \mathbf{\Lambda}_\alpha^k \tag{2.54}$$

Le premier terme du membre de droite représente les forces à distance dues à la pesanteur et au champ électrique :

$$\mathbf{f}_\alpha^k = \int_{D_t} \sum_i \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k dV = \int_{D_t} \rho_\alpha f_\alpha^k dV \tag{2.55}$$

Le deuxième représente les forces surfaciques :

$$\mathbf{F}_\alpha^k = \int_{S_t} \sigma_\alpha^{km} n^m dA = \int_{D_t} \sigma_{\alpha,m}^{km} dV \tag{2.56}$$

où σ_α^{km} est le tenseur des contraintes de Cauchy de la phase α. A la différence des gaz au sein desquels il est possible de définir une pression partielle pour les constituants, il est difficile, dans les solides et les liquides, de définir des contraintes partielles. On introduit donc directement la contrainte σ_α^{km} de la phase α. Le **théorème du moment dynamique** implique la symétrie de ce tenseur.

Le dernier terme représente les forces mécaniques exercées par les autres phases sur la phase α (phénomènes capillaires, adsorption, effets électriques, effets osmotiques, actions mécaniques entre phases) :

$$\mathbf{\Lambda}_\alpha^k = \int_{D_t} \lambda_\alpha^k dV \tag{2.57}$$

La densité volumique de force λ_α^k peut être vue comme une source de quantité de mouvement. Elle est spécifique aux milieux hétérogènes et correspond aux actions entre phases à l'intérieur du VER, alors que σ_α^{km} correspond aux actions qui s'appliquent sur la frontière du VER.

En remplaçant dans (2.28) $b_{\alpha i}$ par la densité volumique de quantité de mouvement du constituant αi, $\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k$, il vient :

$$\frac{D_\alpha P_\alpha^k}{Dt} = \sum_i \int_{D_t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \right) + \left(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m \right)_{,m} \right) dV \tag{2.58}$$

Les relations ci-dessus et le bilan de masse (2.35) du constituant αi permettent d'obtenir le bilan local de quantité de mouvement pour la phase α :

$$\sum_i \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k = \sigma_{\alpha,m}^{km} + \rho_\alpha f_\alpha^k + \lambda_\alpha^k - \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \tag{2.59}$$

Le **théorème de la résultante dynamique** appliqué à l'ensemble du milieu s'écrit :

$$\frac{DP^k}{Dt} = \mathbf{f}^k + \mathbf{F}^k \tag{2.60}$$

où $\mathbf{f}^k$ et $\mathbf{F}^k$ sont les forces volumique et surfacique appliquées à l'ensemble du milieu, et P^k est la quantité de mouvement du milieu global qui, par son caractère extensif, vérifie la relation :

$$P^k = \sum_\alpha P^k_\alpha \tag{2.61}$$

On introduit f^k la densité massique de force appliquée à l'ensemble du milieu et σ^{km} la contrainte totale par :

$$\mathbf{f}^k = \int_{D_t} \rho f^k dV \tag{2.62}$$

$$\mathbf{F}^k = \int_{S_t} \sigma^{km} n^m dA = \int_{D_t} \sigma^{km}_{,m} dV \tag{2.63}$$

et on pose :

$$\sigma^{km} = \sum_\alpha \sigma^{km}_\alpha \tag{2.64}$$

$$\rho f^k = \sum_\alpha \rho_\alpha f^k_\alpha = \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} f^k_{\alpha i} \tag{2.65}$$

Le théorème de la résultante dynamique de l'ensemble du milieu (2.60) devient alors :

$$\sum_\alpha \frac{D_\alpha P^k_\alpha}{Dt} = \sum_\alpha \mathbf{f}^k_\alpha + \sum_\alpha \mathbf{F}^k_\alpha \tag{2.66}$$

ou, en écriture locale :

$$\sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} \gamma^k_{\alpha i} = \sigma^{km}_{,m} + \rho f^k - \sum_\alpha \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \tag{2.67}$$

avec la relation de fermeture locale suivante :

$$\sum_\alpha \lambda^k_\alpha = 0 \tag{2.68}$$

2.2.4 Variation d'énergie cinétique

On définit la densité volumique d'énergie cinétique du constituant αi par $\rho_{\alpha i} v^k_{\alpha i} v^k_{\alpha i}/2$. L'énergie cinétique macroscopique K du milieu hétérogène est la somme des énergies cinétiques macroscopiques de ses constituants, ce qui se traduit par :

$$K = \sum_\alpha \sum_i \int_{D_t} \frac{1}{2} \left(\rho_{\alpha i} v^k_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \right) dV \tag{2.69}$$

La dérivée matérielle (2.32) donne :

$$\frac{DK}{Dt} = \sum_\alpha \sum_i \frac{1}{2} \int_{D_t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_{\alpha i} v^k_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \right) + \left(\rho_{\alpha i} v^k_{\alpha i} v^k_{\alpha i} v^m_{\alpha i} \right)_{,m} \right) dV \tag{2.70}$$

Compte tenu du bilan de masse (2.35) et de la définition de l'accélération du constituant (2.20), le premier terme de l'intégrale s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k\right) = \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k + 2\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \gamma_{\alpha i}^k - \left(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m\right)_{,m} \tag{2.71}$$

et permet ainsi de modifier l'équation (2.70) :

$$\frac{DK}{Dt} = \sum_\alpha \sum_i \int_{D_t} \left(\frac{1}{2}\hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \gamma_{\alpha i}^k\right) dV \tag{2.72}$$

D'après la définition (2.9) du flux de diffusion des constituants par rapport à leur phase et le bilan de quantité de mouvement pour la phase (2.59), l'équation ci-dessus peut se mettre sous la forme :

$$\frac{DK}{Dt} = \int_{D_t} \sum_\alpha \left(\sum_i \left(\frac{1}{2}\hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k + J_{\alpha i}^k \gamma_{\alpha i}^k\right) + v_\alpha^k \left(\sigma_{\alpha,m}^{km} + \rho_\alpha f_\alpha^k + \lambda_\alpha^k - \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k\right)\right) dV \tag{2.73}$$

2.2.5 Bilan d'énergie totale

Le **premier principe de la thermodynamique** stipule que l'énergie d'un système fermé est conservée si on la considère sous toutes ses formes. Ainsi, si on note pour le milieu hétérogène $\mathcal{P}$ la puissance des efforts extérieurs appliqués et Q le taux de chaleur reçue, on peut écrire le bilan d'énergie totale E sous la forme :

$$\frac{DE}{Dt} = \mathcal{P} + Q \tag{2.74}$$

La puissance des efforts extérieurs vaut :

$$\mathcal{P} = \int_{S_t} \sum_\alpha \sigma_\alpha^{km} v_\alpha^k n^m dA + \int_{D_t} \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k dV \tag{2.75}$$

Le taux de chaleur reçue s'écrit :

$$Q = -\int_{S_t} J_q^k n^k dA + \int_{D_t} r dV \tag{2.76}$$

où J_q^k est le vecteur courant de chaleur, c'est à dire la densité surfacique du taux de chaleur reçue par conduction et r est la densité volumique du taux de chaleur reçue en provenance des sources extérieures à D_t (rayonnement, effet joule, ...).

En utilisant la formule d'Ostrogradski, le bilan d'énergie totale pour la phase α devient :

$$\frac{DE}{Dt} = \int_{D_t} \left(\sum_\alpha \left(\sigma_\alpha^{km} v_\alpha^k\right)_{,m} + \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} f_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k - J_{q,k}^k + r\right) dV \tag{2.77}$$

2.2.6 Bilan d'énergie interne

Le bilan de l'énergie interne U, de densité volumique $\rho u = \sum_\alpha \sum_i \rho_{\alpha i} u_{\alpha i}$, s'obtient grâce à l'équation :

$$E = K + U \tag{2.78}$$

soit, d'après les bilans d'énergie cinétique (2.73) et d'énergie totale (2.77) :

$$\begin{aligned}\frac{DU}{Dt} = &-\int_{D_t} \left(J^k_{q,k} - r\right) dV + \int_{D_t} \sum_\alpha \left(\sigma^{km}_\alpha v^k_{\alpha,m} - v^k_\alpha \lambda^k_\alpha\right) dV \\ &+ \int_{D_t} \sum_\alpha \sum_i \left(J^k_{\alpha i}\left(f^k_{\alpha i} - \gamma^k_{\alpha i}\right) + \hat{\rho}_{\alpha i} v^k_{\alpha i}\left(v^k_\alpha - \frac{1}{2} v^k_{\alpha i}\right)\right) dV\end{aligned} \tag{2.79}$$

En utilisant l'équation (2.32), il est possible d'établir l'écriture locale du bilan d'énergie interne pour l'ensemble du milieu :

$$\begin{aligned}\sum_\alpha \sum_i \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_{\alpha i} u_{\alpha i}\right) = &-\sum_\alpha \sum_i \left(\rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v^k_{\alpha i}\right)_{,k} - J^k_{q,k} + r + \sum_\alpha \left(\sigma^{km}_\alpha v^k_{\alpha,m} - v^k_\alpha \lambda^k_\alpha\right) \\ &+ \sum_\alpha \sum_i \left(J^k_{\alpha i}\left(f^k_{\alpha i} - \gamma^k_{\alpha i}\right) + \hat{\rho}_{\alpha i} v^k_{\alpha i}\left(v^k_\alpha - \frac{1}{2} v^k_{\alpha i}\right)\right)\end{aligned} \tag{2.80}$$

2.2.7 Inégalité fondamentale

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 se traduit par l'inéquation :

$$\frac{DS}{Dt} \geq -\int_{S_t} \frac{J^k_q}{T} n^k dA + \int_{D_t} \frac{r}{T} dV \tag{2.81}$$

appelée **inégalité fondamentale**, dans laquelle S est l'entropie du système, définie à chaque instant par sa densité massique s. En transformant, dans l'inégalité fondamentale, l'intégrale de surface en intégrale de volume, il vient :

$$\frac{DS}{Dt} \geq \int_{D_t} \left(\frac{r}{T} - \left(\frac{J^k_q}{T}\right)_{,k}\right) dV \tag{2.82}$$

$$\frac{DS}{Dt} \geq \int_{D_t} \left(\frac{r}{T} - \frac{J^k_{q,k}}{T} + \frac{J^k_q}{T^2} T_{,k}\right) dV \tag{2.83}$$

En revenant à l'échelle de la particule, en posant $B \equiv S$ et $b_{\alpha i} \equiv \rho_{\alpha i} s_{\alpha i}$ dans (2.32) et compte tenu du fait que la température T est positive, on peut écrire l'inégalité suivante :

$$T \sum_\alpha \sum_i \frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_{\alpha i} s_{\alpha i}\right) + T \sum_\alpha \sum_i \left(\rho_{\alpha i} s_{\alpha i} v^k_{\alpha i}\right)_{,k} - \frac{J^k_q}{T} T_{,k} + \left(J^k_{q,k} - r\right) \geq 0 \tag{2.84}$$

Le terme $\left(J^k_{q,k} - r\right)$ peut être remplacé grâce à la forme locale du bilan d'énergie interne (2.80), ce qui permet d'obtenir l'**inégalité de Clausius-Duhem** :

$$\sum_\alpha \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(T\rho_{\alpha i} s_{\alpha i} - \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} \right) + \left(T\rho_{\alpha i} s_{\alpha i} v^k_{\alpha i} - \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \right)_{,k} - \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v^k_{\alpha i} T_{,k} \right) \right)$$
$$- \frac{J^k_q}{T} T_{,k} + \sum_\alpha \left(\sigma^{km}_\alpha v^k_{\alpha,m} - \lambda^k_\alpha v^k_\alpha \right) + \sum_\alpha \sum_i \left(J^k_{\alpha i} \left(f^k_{\alpha i} - \gamma^k_{\alpha i} \right) + \hat{\rho}_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \left(v^k_\alpha - \frac{1}{2} v^k_{\alpha i} \right) \right) \geq 0 \tag{2.85}$$

On introduit l'énergie libre massique $\psi_{\alpha i}$ du constituant αi par [Guggenheim 1965, p. 195] :

$$\psi_{\alpha i} = u_{\alpha i} - T s_{\alpha i} \tag{2.86}$$

et l'énergie libre massique de la phase par :

$$\psi_\alpha = u_\alpha - T s_\alpha \tag{2.87}$$

En se servant du caractère extensif de l'énergie libre ($\rho_\alpha \psi_\alpha = \sum_i \rho_{\alpha i} \psi_{\alpha i}$) et de l'entropie et en utilisant la définition (2.9) du flux de diffusion du constituant par rapport à la phase à laquelle il appartient, il vient :

$$- \sum_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_\alpha \psi_\alpha \right) + \sum_i \left(\rho_{\alpha i} \psi_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \right)_{,k} \right) - \sum_\alpha \left(\rho_\alpha s_\alpha \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v^k_\alpha T_{,k} \right) + \sum_i s_{\alpha i} J^k_{\alpha i} T_{,k} \right)$$
$$- \frac{J^k_q}{T} T_{,k} + \sum_\alpha \left(\sigma^{km}_\alpha v^k_{\alpha,m} - \lambda^k_\alpha v^k_\alpha \right) + \sum_\alpha \sum_i \left(J^k_{\alpha i} \left(f^k_{\alpha i} - \gamma^k_{\alpha i} \right) + \hat{\rho}_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \left(v^k_\alpha - \frac{1}{2} v^k_{\alpha i} \right) \right) \geq 0 \tag{2.88}$$

Cette inégalité peut être modifiée en utilisant la dérivée particulaire (2.28) par rapport à la phase :

$$- \sum_\alpha \left(\frac{d_\alpha}{dt} \left(\rho_\alpha \psi_\alpha \right) + \rho_\alpha \psi_\alpha v^k_{\alpha,k} + \sum_i \left(\psi_{\alpha i} J^k_{\alpha i} \right)_{,k} \right) - \sum_\alpha \rho_\alpha s_\alpha \frac{d_\alpha T}{dt} - \frac{J^k_q}{T} T_{,k}$$
$$+ \sum_\alpha \left(\sigma^{km}_\alpha v^k_{\alpha,m} - \lambda^k_\alpha v^k_\alpha \right) + \sum_\alpha \sum_i \left(J^k_{\alpha i} \left(f^k_{\alpha i} - \gamma^k_{\alpha i} - s_{\alpha i} T_{,k} \right) + \hat{\rho}_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \left(v^k_\alpha - \frac{1}{2} v^k_{\alpha i} \right) \right) \geq 0 \tag{2.89}$$

Certains termes de cette dernière inégalité vont maintenant être explicités en vue de faire apparaître les phénomènes dissipatifs.

– La relation de Gibbs pour les phases fluides s'écrit [Guggenheim 1965] :

$$du_\alpha = T ds_\alpha - P_\alpha d\left(\frac{1}{\rho_\alpha} \right) + \sum_i \mu_{\alpha i} dY_{\alpha i} \qquad \alpha \neq S \tag{2.90}$$

où P_α est la pression thermodynamique du fluide, $\mu_{\alpha i}$ est le potentiel chimique massique du constituant αi et $Y_{\alpha i}$ sa fraction massique relativement à la phase qui le contient, définie par :

$$Y_{\alpha i} = \frac{\rho_{\alpha i}}{\rho_\alpha} \tag{2.91}$$

La pression thermodynamique P_α du fluide s'écrit :

$$P_\alpha = -\frac{\partial u_\alpha}{\partial\left(1/\rho_\alpha\right)} = -\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial\left(1/\rho_\alpha\right)} \qquad \alpha \neq S \tag{2.92}$$

L'énergie libre d'un fluide étant une fonction homogène de degré 1 de la masse des constituants, on en déduit la relation intégrale [Guggenheim 1965, p. 25] :

$$\psi_\alpha = u_\alpha - Ts_\alpha = -\frac{P_\alpha}{\rho_\alpha} + \sum_i \mu_{\alpha i} Y_{\alpha i} \qquad \alpha \neq S \tag{2.93}$$

En différentiant cette dernière relation et en utilisant la relation de Gibbs (2.90), on obtient la relation de Gibbs-Duhem pour une phase fluide [Guggenheim 1965, p. 28] :

$$dP_\alpha = \rho_\alpha s_\alpha dT + \sum_i \rho_{\alpha i} d\mu_{\alpha i} \qquad \alpha \neq S \tag{2.94}$$

On considére qu'une seule des phases du milieu hétérogène est solide et qu'elle est mono-constituant. En utilisant la relation intégrale (2.93) appliquée aux phases fluides, il est possible de modifier le premier terme de l'inégalité (2.89) sous la forme :

$$-\sum_\alpha \frac{d_\alpha}{dt}\left(\rho_\alpha \psi_\alpha\right) = -\sum_\alpha \rho_\alpha \frac{d_\alpha \psi_\alpha}{dt} - \sum_\alpha \psi_\alpha \frac{d_\alpha \rho_\alpha}{dt} \tag{2.95}$$

$$= -\sum_\alpha \rho_\alpha \frac{d_\alpha \psi_\alpha}{dt} - \psi_S \frac{d_S \rho_S}{dt} + \sum_{\alpha \neq S} \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha}\frac{d_\alpha \rho_\alpha}{dt} - \sum_{\alpha \neq S}\sum_i \mu_{\alpha i} Y_{\alpha i} \frac{d_\alpha \rho_\alpha}{dt} \tag{2.96}$$

$$= -\sum_\alpha \rho_\alpha \frac{d_\alpha \psi_\alpha}{dt} - \psi_S \frac{d_S \rho_S}{dt} + \sum_{\alpha \neq S} \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha}\frac{d_\alpha \rho_\alpha}{dt} - \sum_{\alpha \neq S}\sum_i \mu_{\alpha i} \frac{d_\alpha \rho_{\alpha i}}{dt} + \sum_{\alpha \neq S}\sum_i \rho_\alpha \mu_{\alpha i} \frac{d_\alpha Y_{\alpha i}}{dt} \tag{2.97}$$

– En utilisant l'expression (2.18) de la dérivée particulaire par rapport au constituant et le bilan de masse (2.36) du constituant αi, il vient :

$$-\sum_{\alpha \neq S}\sum_i \mu_{\alpha i} \frac{d_\alpha \rho_{\alpha i}}{dt} = -\sum_{\alpha \neq S}\sum_i \mu_{\alpha i}\left(\frac{\partial \rho_{\alpha i}}{\partial t} + v_\alpha^k \rho_{\alpha i,k}\right) \tag{2.98}$$

$$= -\sum_{\alpha \neq S}\sum_i \mu_{\alpha i}\left(\hat{\rho}_{\alpha i} - \rho_{\alpha i} v_{\alpha,k}^k - J_{\alpha i,k}^k\right) \tag{2.99}$$

$$= \sum_{\alpha \neq S}\sum_i \left(\left(\mu_{\alpha i} J_{\alpha i}^k\right)_{,k} - J_{\alpha i}^k \mu_{\alpha i,k} + \mu_{\alpha i}\rho_{\alpha i} v_{\alpha,k}^k - \mu_{\alpha i}\hat{\rho}_{\alpha i}\right) \tag{2.100}$$

– De même, en utilisant le bilan de masse (2.39) de la phase α, on obtient :

$$-\psi_S \frac{d_S \rho_S}{dt} = -\psi_S \hat{\rho}_S + \rho_S \psi_S v_{S,k}^k \tag{2.101}$$

– Enfin, la définition (2.11) du tenseur des déformations linéarisées ε_α^{km} et la symétrie du tenseur σ_α^{km} entraînent :

$$\sigma_\alpha^{km} v_{\alpha,m}^k = \sigma_\alpha^{km} \frac{d_\alpha \varepsilon_\alpha^{km}}{dt} \tag{2.102}$$

Les différentes relations qui viennent d'être établies - (2.97), (2.100), (2.101) et (2.102) - permettent de mettre l'inégalité (2.89) sous la forme :

$$
\begin{aligned}
&-\sum_{\alpha}\left(\rho_\alpha\frac{d_\alpha\psi_\alpha}{dt}-\sigma_\alpha^{km}\frac{d_\alpha\varepsilon_\alpha^{km}}{dt}+\rho_\alpha s_\alpha\frac{d_\alpha T}{dt}\right)+\sum_{\alpha\neq S}\sum_{i}\rho_\alpha\mu_{\alpha i}\frac{d_\alpha Y_{\alpha i}}{dt}\\
&\qquad-\sum_{\alpha}\lambda_\alpha^k v_\alpha^k-\hat{\rho}_S\psi_S+\sum_{\alpha\neq S}\left(\frac{P_\alpha}{\rho_\alpha}\frac{d_\alpha\rho_\alpha}{dt}-\rho_\alpha\psi_\alpha v_{\alpha,k}^k\right)\\
&+\sum_{\alpha}\sum_{i}\left(J_{\alpha i}^k\left(f_{\alpha i}^k-\gamma_{\alpha i}^k-s_{\alpha i}T_{,k}\right)+\hat{\rho}_{\alpha i}v_{\alpha i}^k\left(v_\alpha^k-\frac{1}{2}v_{\alpha i}^k\right)-\left(\psi_{\alpha i}J_{\alpha i}^k\right)_{,k}\right)\\
&+\sum_{\alpha\neq S}\sum_{i}\left(\mu_{\alpha i}\rho_{\alpha i}v_{\alpha,k}^k-J_{\alpha i}^k\mu_{\alpha i,k}-\hat{\rho}_{\alpha i}\mu_{\alpha i}+\left(\mu_{\alpha i}J_{\alpha i}^k\right)_{,k}\right)-\frac{J_q^k}{T}T_{,k}\geq 0
\end{aligned}
\tag{2.103}
$$

Il est possible de décomposer le premier membre de l'inégalité (2.103), qui correspond à la dissipation volumique d'énergie D, en la somme de deux termes D_1 et D_2. Le second principe se traduit alors par la non négativité de la dissipation totale :

$$D=D_1+D_2\geq 0 \tag{2.104}$$

avec :

$$
D_1=-\sum_{\alpha}\left(\rho_\alpha\frac{d_\alpha\psi_\alpha}{dt}-\sigma_\alpha^{km}\frac{d_\alpha\varepsilon_\alpha^{km}}{dt}+\rho_\alpha s_\alpha\frac{d_\alpha T}{dt}\right)+\sum_{\alpha\neq S}\sum_{i}\rho_\alpha\mu_{\alpha i}\frac{d_\alpha Y_{\alpha i}}{dt} \tag{2.105}
$$

$$
\begin{aligned}
D_2=&-\sum_{\alpha}\lambda_\alpha^k v_\alpha^k-\hat{\rho}_S\psi_S+\sum_{\alpha\neq S}\left(\frac{P_\alpha}{\rho_\alpha}\frac{d_\alpha\rho_\alpha}{dt}-\rho_\alpha\psi_\alpha v_{\alpha,k}^k\right)\\
&+\sum_{\alpha}\sum_{i}\left(J_{\alpha i}^k\left(f_{\alpha i}^k-\gamma_{\alpha i}^k-s_{\alpha i}T_{,k}\right)+\hat{\rho}_{\alpha i}v_{\alpha i}^k\left(v_\alpha^k-\frac{1}{2}v_{\alpha i}^k\right)-\left(\psi_{\alpha i}J_{\alpha i}^k\right)_{,k}\right)\\
&+\sum_{\alpha\neq S}\sum_{i}\left(\mu_{\alpha i}\rho_{\alpha i}v_{\alpha,k}^k-J_{\alpha i}^k\mu_{\alpha i,k}-\hat{\rho}_{\alpha i}\mu_{\alpha i}+\left(\mu_{\alpha i}J_{\alpha i}^k\right)_{,k}\right)-\frac{J_q^k}{T}T_{,k}
\end{aligned}
\tag{2.106}
$$

où D_1 est appelée dissipation intrinsèque et D_2 est la dissipation volumique due aux différents phénomènes sources d'irréversibilité.

2.3 Phénomènes dissipatifs

2.3.1 Dissipation intrinsèque - Hypothèse de l'équilibre local

On décompose formellement σ_α^{km} sous la forme :

$$\sigma_\alpha^{km}=\bar{\sigma}_\alpha^{km}+\hat{\sigma}_\alpha^{km} \tag{2.107}$$

où $\bar{\sigma}_\alpha^{km}$ et $\hat{\sigma}_\alpha^{km}$ sont deux tenseurs symétriques [Coirier 2001] tels que :

$$\bar{\sigma}_\alpha^{km}\frac{d_\alpha\varepsilon_\alpha^{km}}{dt}=\rho_\alpha\frac{d_\alpha\psi_\alpha}{dt}+\rho_\alpha s_\alpha\frac{d_\alpha T}{dt}-\sum_{i}\rho_\alpha\mu_{\alpha i}\frac{d_\alpha Y_{\alpha i}}{dt} \tag{2.108}$$

La dissipation intrinsèque (2.105) se réduit alors à :

$$D_1 = \sum_\alpha \hat{\sigma}_\alpha^{km} \frac{d_\alpha \varepsilon_\alpha^{km}}{dt} \tag{2.109}$$

et le second principe de la thermodynamique se traduit par l'inégalité :

$$D_2 + \sum_\alpha \hat{\sigma}_\alpha^{km} \frac{d_\alpha \varepsilon_\alpha^{km}}{dt} \geq 0 \tag{2.110}$$

Dans le cas où le comportement mécanique des phases est réversible (phase solide élastique, phase fluide sans dissipation visqueuse), la dissipation intrinsèque D_1 est nulle [Coussy 1991, Devillers 1998, Coirier 2001, Coussy 2004], ce qui se traduit par :

$$\hat{\sigma}_\alpha^{km} \frac{d_\alpha \varepsilon_\alpha^{km}}{dt} = 0 \tag{2.111}$$

soit :

$$\hat{\sigma}_\alpha^{km} = 0 \tag{2.112}$$

et la contrainte de la phase α s'écrit alors :

$$\sigma_\alpha^{km} = \bar{\sigma}_\alpha^{km} \tag{2.113}$$

On qualifie donc le tenseur $\bar{\sigma}_\alpha^{km}$ de partie réversible de la contrainte σ_α^{km} et le tenseur $\hat{\sigma}_\alpha^{km}$ de partie irréversible [Coirier 2001].

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

$$\bar{\sigma}_\alpha^{km} = -P_\alpha \delta^{km} \qquad \alpha \neq S \tag{2.114}$$

où δ^{km} est le symbole de Kronecker.

Le **postulat de l'équilibre local** permet l'extension de la thermostatique à des milieux en non-équilibre thermodynamique. Il stipule que, pour un milieu continu, les états d'énergie sont entièrement caractérisés par les seules variables d'état définies à l'équilibre [Coussy 2004]. Dans le cas particulier de cette étude, ce postulat est appliqué aux phases α. En particulier, l'énergie libre massique d'une phase dépend des mêmes variables d'état qu'en thermostatique :

$$\psi_\alpha = \psi_\alpha \left(\varepsilon_\alpha^{km}, T, Y_{\alpha i} \right) \tag{2.115}$$

ce qui entraîne :

$$\frac{d_\alpha \psi_\alpha}{dt} = \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial \varepsilon_\alpha^{km}} \frac{d_\alpha \varepsilon_\alpha^{km}}{dt} + \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial T} \frac{d_\alpha T}{dt} + \sum_i \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial Y_{\alpha i}} \frac{d_\alpha Y_{\alpha i}}{dt} \tag{2.116}$$

En identifiant (2.116) à (2.108), on obtient les équations d'état suivantes :

$$\bar{\sigma}_\alpha^{km} = \rho_\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial \varepsilon_\alpha^{km}} \tag{2.117}$$

$$s_\alpha = -\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial T} \tag{2.118}$$

$$\mu_{\alpha i} = \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial Y_{\alpha i}} \qquad \text{pour } \alpha \neq S \tag{2.119}$$

2.3.2 Source d'entropie

D'après les relations thermodynamiques [Guggenheim 1965, p. 195] :

$$\mu_{\alpha i} = h_{\alpha i} - T s_{\alpha i} \tag{2.120}$$

et [de Groot 1969, p. 26] :

$$T\left(\frac{\mu_{\alpha i}}{T}\right)_{,k} = [\mu_{\alpha i}]_{T,k} - \frac{h_{\alpha i}}{T} T_{,k} \tag{2.121}$$

où $h_{\alpha i}$ est l'enthalpie massique du constituant αi et le symbole $[\mu_{\alpha i}]_T$ signifie que le gradient doit être évalué à température constante, il vient :

$$\mu_{\alpha i,k} + s_{\alpha i} T_{,k} = \mu_{\alpha i,k} - \frac{\mu_{\alpha i}}{T} T_{,k} + \frac{h_{\alpha i}}{T} T_{,k} \tag{2.122}$$

$$= T\left(\frac{\mu_{\alpha i}}{T}\right)_{,k} + \frac{h_{\alpha i}}{T} T_{,k} \tag{2.123}$$

$$= [\mu_{\alpha i}]_{T,k} \tag{2.124}$$

En utilisant l'expression (2.15) de la force massique $f^k_{\alpha i}$, on peut écrire :

$$\sum_{\alpha \neq S} \sum_i J^k_{\alpha i} f^k_{\alpha i} = \sum_{\alpha \neq S} \sum_i J^k_{\alpha i} \left(g^k - Z_{\alpha i} \Phi_{,k}\right) \tag{2.125}$$

Cette équation peut être modifiée en utilisant la relation (2.10) sur les flux de diffusion et la définition (2.47) de la densité de courant électrique conductif i^k_α pour obtenir :

$$\sum_{\alpha \neq S} \sum_i J^k_{\alpha i} f^k_{\alpha i} = - \sum_{\alpha \neq S} i^k_\alpha \Phi_{,k} \tag{2.126}$$

A l'aide des relations (2.124) et (2.126), la dissipation D_2 (2.106) prend la forme :

$$\begin{aligned} D_2 = & \sum_\alpha \left(\hat{\sigma}^{km}_\alpha v^k_{\alpha,m} - \lambda^k_\alpha v^k_\alpha\right) - \hat{\rho}_S \psi_S + \sum_{\alpha \neq S} \left(\frac{P_\alpha}{\rho_\alpha} \frac{d_\alpha \rho_\alpha}{dt} - \rho_\alpha \psi_\alpha v^k_{\alpha,k}\right) \\ & + \sum_\alpha \sum_i \left(\hat{\rho}_{\alpha i} v^k_{\alpha i} \left(v^k_\alpha - \frac{1}{2} v^k_{\alpha i}\right) - \left(\psi_{\alpha i} J^k_{\alpha i}\right)_{,k}\right) \\ & + \sum_{\alpha \neq S} \sum_i \left(\mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i} v^k_{\alpha,k} - J^k_{\alpha i} \left([\mu_{\alpha i}]_{T,k} + \gamma^k_{\alpha i}\right) - \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i} + \left(\mu_{\alpha i} J^k_{\alpha i}\right)_{,k}\right) \\ & - \sum_{\alpha \neq S} i^k_\alpha \Phi_{,k} - \frac{J^k_q}{T} T_{,k} \geq 0 \end{aligned} \tag{2.127}$$

Les expressions (2.93) de l'énergie libre de la phase et (2.28) de la dérivée particulaire par rapport à une phase, ainsi que le bilan de masse (2.39) de la phase permettent de réduire

l'équation ci-dessus :

$$\begin{aligned}
D_2 = &\sum_\alpha \left(\hat{\sigma}_\alpha^{km} v_{\alpha,m}^k - \lambda_\alpha^k v_\alpha^k\right) - \hat{\rho}_S \psi_S + \sum_{\alpha \neq S} \hat{\rho}_\alpha \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha} \\
&+ \sum_\alpha \sum_i \left(\hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \left(v_\alpha^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k\right) - \left(\psi_{\alpha i} J_{\alpha i}^k\right)_{,k}\right) \\
&+ \sum_{\alpha \neq S} \sum_i \left(\left(\mu_{\alpha i} J_{\alpha i}^k\right)_{,k} - J_{\alpha i}^k \left([\mu_{\alpha i}]_{T,k} + \gamma_{\alpha i}^k\right) - \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i}\right) \\
&- \sum_{\alpha \neq S} i_\alpha^k \Phi_{,k} - \frac{J_q^k}{T} T_{,k} \geq 0
\end{aligned} \tag{2.128}$$

Le terme $\hat{\rho}_\alpha P_\alpha / \rho_\alpha$ représente la puissance de la pression thermodynamique des fluides lors d'une variation de volume due aux réactions chimiques de changement de phase.

L'examen de la dissipation D_2 fait apparaître la divergence d'un flux :

$$\Omega_{,k} = -\sum_\alpha \sum_i \left(\psi_{\alpha i} J_{\alpha i}^k\right)_{,k} + \sum_{\alpha \neq S} \sum_i \left(\mu_{\alpha i} J_{\alpha i}^k\right)_{,k} \tag{2.129}$$

qui représente de la chaleur transportée dans la diffusion des espèces.

Le second principe implique l'existence d'une densité volumique de production d'entropie χ positive telle que :

$$\frac{DS}{Dt} = \int_{D_t} \left(\frac{r}{T} - \left(\frac{J_q^k}{T} - \Omega\right)_{,k}\right) dV + \int_{D_t} \chi dV \tag{2.130}$$

D'après (2.83) et (2.110), il vient :

$$\begin{aligned}
\chi T = &\sum_\alpha \left(\hat{\sigma}_\alpha^{km} v_{\alpha,m}^k - \lambda_\alpha^k v_\alpha^k\right) - \hat{\rho}_S \psi_S + \sum_{\alpha \neq S} \hat{\rho}_\alpha \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha} \\
&+ \sum_\alpha \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \left(v_\alpha^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k\right) \\
&- \sum_{\alpha \neq S} \sum_i \left(J_{\alpha i}^k \left([\mu_{\alpha i}]_{T,k} + \gamma_{\alpha i}^k\right) + \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i}\right) \\
&- \sum_{\alpha \neq S} i_\alpha^k \Phi_{,k} - \frac{J_q^k}{T} T_{,k} \geq 0
\end{aligned} \tag{2.131}$$

2.3.3 Identification des phénomènes dissipatifs

La source d'entropie fait apparaître les phénomènes irréversibles qui se développent au sein du milieu poreux. A ces phénomènes sont associées les dissipations suivantes :

– dissipation thermique associée au transport de chaleur par **conduction thermique** :

$$D_T = -\frac{J_q^k}{T} T_{,k} \tag{2.132}$$

– dissipation mécanique associée au **comportement rhéologique** des phases :

$$D_M = \sum_\alpha \hat{\sigma}_\alpha^{km} v_{\alpha,m}^k \tag{2.133}$$

– dissipation mécanique associée aux phénomènes d'interfaces (**filtration des phases**) :

$$D_F = -\sum_\alpha v_\alpha^k \lambda_\alpha^k \tag{2.134}$$

– dissipation associée à la **conduction électrique** (transport des charges électriques) :

$$D_E = -\sum_{\alpha \neq S} i_\alpha^k \Phi_{,k} \tag{2.135}$$

– dissipation associée à la **diffusion des constituants** au sein des phases fluides :

$$D_D = -\sum_{\alpha \neq S} \sum_i J_{\alpha i}^k \left([\mu_{\alpha i}]_{T,k} + \gamma_{\alpha i}^k \right) \tag{2.136}$$

– dissipation associée aux **réactions chimiques homogènes et hétérogènes** :

$$D_R = -\hat{\rho}_S \psi_S + \sum_{\alpha \neq S} \hat{\rho}_\alpha \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha} + \sum_\alpha \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \left(v_\alpha^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k \right) - \sum_{\alpha \neq S} \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i} \tag{2.137}$$

Certaines de ces dissipations conduisent, lorsqu'elles sont étudiées séparément, aux lois classiques de Fourier (D_T), Darcy (D_F), Ohm (D_E), et Fick (D_D).

On rappelle que seules trois hypothèses simplificatrices ont été formulées jusqu'à ce point :
– les phases sont toutes à la même température ;
– on se limite à des transformations infinitésimales.

Comme cela a été précisé page 20, l'hypothèse consistant à ne considérer qu'une phase solide au maximum (en plus d'éventuelles phases fluides) n'est qu'une simplification d'écriture. Elle ne limite en rien les différents développements effectués et ne restreint donc pas l'étendue du modèle.

2.3.4 Cas des vitesses et accélérations faibles

Dans les milieux qui seront considérés par la suite, les vitesses sont généralement très faibles. On admet donc que :

– Les accélérations des constituants sont négligeables devant les gradients de potentiels chimiques :

$$\gamma_{\alpha i}^k << \mu_{\alpha i,k} \tag{2.138}$$

– Lorsqu'un constituant change d'état chimique et de vitesse, les sauts d'énergie cinétique sont négligeables devant ceux de potentiels thermodynamiques (potentiel chimique, énergie libre) :

$$\Delta \left(v_{\alpha i}^k \left(v_\alpha^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k \right) \right) << \Delta \left(\mu_{\alpha i} \right) \tag{2.139}$$

Quelques justifications numériques de ces deux hypothèses sont données en annexe 1.

Avec l'hypothèse des vitesses et accélérations faibles, les dissipations se simplifient :
– dissipation thermique :

$$D_T = -\frac{J_q^k}{T} T_{,k} \tag{2.140}$$

– dissipation mécanique :

$$D_M = \sum_\alpha \hat{\sigma}_\alpha^{km} v_{\alpha,m}^k \tag{2.141}$$

– dissipation associée à la filtration des phases :

$$D_F = -\sum_\alpha v_\alpha^k \lambda_\alpha^k \tag{2.142}$$

– dissipation électrique :

$$D_E = -\sum_{\alpha \neq S} i_\alpha^k \Phi_{,k} \tag{2.143}$$

– dissipation associée à la diffusion des constituants :

$$D_D = -\sum_{\alpha \neq S} \sum_i J_{\alpha i}^k \left[\mu_{\alpha i}\right]_{T,k} \tag{2.144}$$

– dissipation chimique :

$$D_R = -\hat{\rho}_S \psi_S + \sum_{\alpha \neq S} \hat{\rho}_\alpha \frac{P_\alpha}{\rho_\alpha} - \sum_{\alpha \neq S} \sum_i \hat{\rho}_{\alpha i} \mu_{\alpha i} \tag{2.145}$$

2.3.5 Relations phénoménologiques - Contribution de cette étude

L'étude des relations phénoménologiques, qui décrivent les phénomènes irréversibles dissipatifs, peut être abordée soit de façon expérimentale, soit en utilisant l'hypothèse de linéarité entre flux et forces thermodynamiques : les dissipations thermodynamiques apparaissent comme le produit d'une force par un flux ; les lois de conduction les plus simples consistent à relier les forces aux flux par des relations linéaires [de Groot 1969]. Cette hypothèse est applicable dans un voisinage de l'équilibre, appelé domaine de linéarité, dont l'existence et l'étendue dépendent généralement du phénomène considéré.

La méthode, appelée TPI linéaire, consistant à utiliser l'hypothèse de linéarité, donne de bons résultats dans le cas des processus de conduction thermique, filtration de phases, conduction électrique, diffusion des constituants. La linéarité entre flux et forces qui interviennent dans les équations (2.140), (2.142), (2.143) et (2.144) est vérifiée même loin de l'équilibre et les lois obtenues correspondent bien aux lois de Fourrier, Darcy, Ohm et Fick. Cependant, ces lois correspondent à des milieux simples et il convient de les étendre à des cas plus complexes.

L'hypothèse de linéarité de la TPI ne permet pas, à partir de l'équation (2.141), de rendre compte de la diversité des comportements rhéologiques observés. Il est préférable de faire appel à l'expérience. Pour les milieux polyphasiques, une complication supplémentaire apparaît : il y a interaction mécanique entre les différentes phases, ce qui se traduit par la dissipation D_F (équation (2.142)).

Enfin, pour les réactions chimiques, en particulier les réaction hétérogènes (changement de phase), l'expérience montre une forte non linéarité entre flux et forces thermodynamiques

qui apparaissent dans la relation (2.145). Il est alors préférable de faire appel aux résultats de la cinétique chimique en ne perdant pas de vue que le passage du "bécher" aux pores d'un milieu hétérogène ne peut se faire sans précaution. Cela est dû à la présence des interfaces et de l'exiguïté des régions concernées par les réactions chimiques. Les réactions homogènes (à l'intérieur d'une phase) sont généralement très rapides et la cinétique globale est alors gérée par les réactions hétérogènes, comme dans le cas des transferts dans les sols calcaires [Anoua et al. 1997]. Le domaine de linéarité du changement de phase liquide-vapeur dans le cas d'un sol a été analysé au voisinage de l'équilibre pour de l'eau et de l'heptane [Bénet et Jouanna 1982b, Ruiz et Bénet 2001, Chammari et al. 2003]. Ces études montrent que la teneur en liquide joue un rôle essentiel sur la cinétique de changement de phase. Des études récentes [Gasparoux 2003] ont montré la forte non linéarité lorsqu'on s'éloigne de l'équilibre dans le cas de la vaporisation de l'eau dans un sol.

2.4 Conclusion du chapitre 2

Le modèle qui vient d'être exposé constitue un cadre théorique large pour aborder les phénomènes électrocinétiques en milieu déformable. Malgré les hypothèses simplificatrices adoptées, ce modèle reste complexe mais cela ne fait que refléter la difficulté de décrire tous les phénomènes et couplages qui se développent dans un milieu hétérogène.

On notera que peu d'hypothèses ont été posées pour permettre au modèle d'être le plus large possible. Pour permettre la confrontation avec l'expérience, on procédera, dans la suite du document, à la simplification du modèle en le limitant aux cas considérés.

Deuxième partie

Transport d'un électrolyte dans un gel

Cette partie concerne la confrontation entre théorie et expérience dans le cas du transfert d'un électrolyte dans un milieu poreux saturé : le gel d'agar-agar.

A partir du modèle exposé précédemment, le **chapitre 3** traite de la loi de filtration de la phase liquide avec toutes ses composantes : pression interstitielle, pression osmotique, pesanteur, champ électrique.

Le **chapitre 4** concerne la validation de cette loi dans le cas du gel d'agar-agar saturé par une eau pure.

Chapitre 3

Transport isotherme d'une solution saturant un milieu poreux sous chargement hydraulique et électrique

La validation du modèle thermodynamique d'un milieu hétérogène déformable soumis à un champ électrique, établi au chapitre 2, passe par l'étude de l'ensemble des phénomènes considérés. Dans ce chapitre, il a été décidé de restreindre le cadre général au cas d'un **milieu poreux saturé** dont la phase solide est indéformable. L'accent est mis plus particulièrement sur le transport de la solution saturant le milieu poreux.

3.1 Cadre de l'étude

On considère que le milieu est composé d'une phase solide (notée S) dont les vides sont occupés par une phase liquide (notée L), elle même composée d'un solvant (noté e) et de deux espèces ioniques (notés $+$ pour le cation et $-$ pour l'anion). Il vient alors, d'après la relation (2.2) :

$$\phi_L + \phi_S = 1 \tag{3.1}$$

On définit la porosité ϕ du milieu poreux par :

$$\phi = \phi_L = \frac{V_L}{V} \tag{3.2}$$

Le milieu n'est le siège d'aucune réaction chimique et la température est uniforme et constante, ce qui revient à ignorer les dissipations chimique D_R et thermique D_T définies par

(2.145) et (2.140) :

$$D_R = 0 \tag{3.3}$$
$$D_T = 0 \tag{3.4}$$

La phase solide est indéformable, ce qui entraîne :

$$v^k_{S,m} = 0 \qquad ; \qquad v^k_S = \text{constante} \tag{3.5}$$

La phase liquide se comporte comme un fluide parfait, ce qui se traduit par :

$$\sigma^{km}_L = -P_L \delta^{km} \tag{3.6}$$
$$\hat{\sigma}^{km}_L = 0 \tag{3.7}$$

Cette hypothèse sur le comportement du fluide revient à négliger les dissipations visqueuses au sein de la phase liquide. Cependant, on ne néglige pas les frottements visqueux qui se produisent aux interfaces ; ceux-ci sont représentés par le terme de source de quantité de mouvement λ^k_α.

L'équation précédente permet de ne pas prendre en compte la dissipation mécanique (2.141) :

$$D_M = 0 \tag{3.8}$$

En utilisant ces simplifications, la source d'entropie χ se réduit à :

$$\chi T = D_F + D_E + D_D \tag{3.9}$$
$$= -v^k_S \lambda^k_S - v^k_L \lambda^k_L - i^k_L \Phi_{,k} - J^k_e \left[\mu_e\right]_{T,k} - J^k_+ \left[\mu_+\right]_{T,k} - J^k_- \left[\mu_-\right]_{T,k} \tag{3.10}$$

En conditions isothermes, il est possible de remplacer les termes $[\mu_{\alpha i}]_T$ par $\mu_{\alpha i}$, d'où :

$$\chi T = -v^k_S \lambda^k_S - v^k_L \lambda^k_L - i^k_L \Phi_{,k} - J^k_e \mu_{e,k} - J^k_+ \mu_{+,k} - J^k_- \mu_{-,k} \tag{3.11}$$

Pour étudier la filtration de la phase liquide au sein de la matrice poreuse, il est intéressant de privilégier la phase solide en faisant apparaître la vitesse relative $v^k_L - v^k_S$. Compte tenu de la relation de fermeture (2.68), il vient :

$$\chi T = -\rho_L \left(v^k_L - v^k_S\right) \frac{\lambda^k_L}{\rho_L} - i^k_L \Phi_{,k} - J^k_e \mu_{e,k} - J^k_+ \mu_{+,k} - J^k_- \mu_{-,k} \tag{3.12}$$

Nous rappelons la définition des termes présents dans cette équation : ρ_L est la masse volumique apparente de la phase liquide ; v^k_L et v^k_S sont les vitesses des phases liquide et solide ; λ^k_L est le terme de source du bilan de quantité de mouvement de la phase liquide ; i^k_L est la densité de courant électrique conductif dans la phase liquide ; Φ est le potentiel électrique ; J^k_e, J^k_+ et J^k_- sont les flux de diffusion du solvant, du cation et de l'anion par rapport à la solution ; μ_e, μ_+, μ_- sont les potentiels chimiques massiques du solvant, du cation et de l'anion.

La source d'entropie (3.12) peut être interprétée comme la somme de cinq produits de forces thermodynamiques (λ^k_L/ρ_L, $\Phi_{,k}$, $\mu_{e,k}$, $\mu_{+,k}$, $\mu_{-,k}$) et de flux ($\rho_L\left(v^k_L - v^k_S\right)$, i^k_L, J^k_e, J^k_+, J^k_-). La TPI linéaire consiste à établir des relations linéaires entre les flux et les forces.

Cependant, les forces présentes dans la source d'entropie doivent être indépendantes entre elles, de même que les flux.

Entre les différents flux existent les relations (2.10) et (2.47), que l'on explicite :

$$J_e^k + J_+^k + J_-^k = 0 \tag{3.13}$$

$$i_L^k = Z_+ J_+^k + Z_- J_-^k \tag{3.14}$$

Compte tenu de ces deux équations, il est possible d'écrire la source d'entropie sous deux formes différentes :

$$\chi T = -\rho_L \left(v_L^k - v_S^k\right) \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - i_L^k \left(\Phi_{,k} + \frac{(\mu_+ - \mu_-)_{,k}}{Z_+ - Z_-}\right) - J_e^k \left(\mu_{e,k} + \frac{Z_- \mu_{+,k} - Z_+ \mu_{-,k}}{Z_+ - Z_-}\right) \tag{3.15}$$

et :

$$\chi T = -\rho_L \left(v_L^k - v_S^k\right) \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - J_+^k \left((\mu_+ - \mu_e)_{,k} + Z_+ \Phi_{,k}\right) - J_-^k \left((\mu_- - \mu_e)_{,k} + Z_- \Phi_{,k}\right) \tag{3.16}$$

Ces deux équations sont deux écritures équivalentes de la source d'entropie, elles ne font apparaître que des forces indépendantes entre elles et des flux indépendants entre eux. L'équation (3.15) privilégie le transport des charges électriques et celui du solvant, alors que l'équation (3.16) privilégie le mouvement de diffusion des ions. C'est à partir de la relation (3.15) que les relations phénoménologiques vont être établies.

3.2 TPI linéaire au voisinage de l'équilibre

On se propose de décrire le mouvement de filtration de la solution et les mouvements de diffusion du solvant et des espèces ioniques à partir de la source d'entropie χ. Pour les phénomènes de transport de matière, l'hypothèse de linéarité de la TPI entre flux et forces thermodynamiques dans un voisinage proche de l'équilibre est généralement admise et vérifiée expérimentalement. Elle donne accès, dans des cas simples, aux lois de Darcy (filtration de la phase liquide), Ohm (transport des charges électriques) et Fick (diffusion des espèces en solution). On se propose d'étendre cette hypothèse au cas considéré, c'est à dire un électrolyte saturant un milieu poreux.

D'après la relation (3.15), en considérant que les flux sont des fonction linéaires des forces thermodynamiques, les relations phénoménologiques s'écrivent, sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \rho_L \left(v_L^k - v_S^k\right) \\ i_L^k \\ J_e^k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_L & L_{L\Phi} & L_{Le} \\ L_{L\Phi} & L_\Phi & L_{\Phi e} \\ L_{Le} & L_{\Phi e} & L_e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\lambda_L^k / \rho_L \\ -\Phi_{,k} - (\mu_+ - \mu_-)_{,k} / (Z_+ - Z_-) \\ -\mu_{e,k} - (Z_- \mu_{+,k} - Z_+ \mu_{-,k}) / (Z_+ - Z_-) \end{bmatrix} \tag{3.17}$$

dans lesquelles on voit apparaître les coefficients phénoménologiques, qui sont de deux natures :

- Les coefficients propres, ou directs (L_L, L_Φ, L_e), lient la force thermodynamique associée à un phénomène particulier au flux qui est la manifestation apparente de ce phénomène. Ainsi, la force est considérée comme la **cause principale** du phénomène considéré ; le flux comme sa **manifestation apparente**. Les coefficients directs sont positifs, de manière à orienter l'évolution dans le sens d'un retour à l'équilibre.

– Les coefficients de couplage, ou coefficients croisés ($L_{L\Phi}$, L_{Le}, $L_{\Phi e}$), lient les flux aux forces qui n'en sont pas directement la cause. Ils représentent les couplages entre phénomènes.

La symétrie de la matrice des coefficients phénoménologiques est due aux **relations de réciprocité d'Onsager**, ou conditions de réciprocité [Onsager 1931a, Onsager 1931b], qui permettent de limiter le nombre de ces coefficients en soumettant les effets croisés à une symétrie :

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{3.18}$$

Ces relations de réciprocité ont été validées expérimentalement pour des phénomènes électrocinétiques dans le cas d'une argile saturée [Beddiar et al. 2002].

Le **principe de Curie** limite encore le nombre de coefficients en restreignant les possibilités de couplage aux seuls flux et forces de même nature tensorielle. Cependant, la source d'entropie étudiée ici ne comporte que des tenseurs d'ordre 1 (vecteurs), donc il n'y a pas de raison, *a priori*, de négliger un coefficient croisé.

3.3 Relations phénoménologiques de transport

3.3.1 Hypothèses sur les couplages

Le fait d'envisager tous les couplages possibles dans les relations phénoménologiques conduit à des développements mathématiques lourds. D'un autre côté, le fait de négliger tous les couplages ne permet pas de prendre en compte des phénomènes comme l'électro-osmose, et conduit simplement aux lois de Darcy, Ohm et Fick.

Aussi, des choix sont faits pour limiter le nombre de couplages. C'est la confrontation avec l'expérience qui justifiera les choix effectués. Dès lors, nous adoptons deux hypothèses "raisonnables" :

Hypothèse 1 : le constituant eau n'étant pas électriquement chargé, son mouvement n'est pas affecté par le champ électrique ; cette hypothèse sur les couplages se traduit par :

$$L_{\Phi e} = 0 \tag{3.19}$$

Hypothèse 2 : lors de la définition des grandeurs cinématiques, deux modes de transport de matière indépendants ont été distingués : la diffusion des constituants au sein de la phase les contenant et la filtration de la phase liquide au sein du squelette solide. Le diffusion des constituants trouve son origine dans les chocs entre particules à l'intérieur d'une phase, alors que la filtration est associée aux phénomènes qui se situent aux interfaces. Pour qu'un couplage existe entre ces phénomènes, il doit nécessairement se limiter aux particules situées aux interfaces. On considère par la suite [Prigogine et Mazur 1951, Bénet 1981, Ruiz 1998] que le couplage entre le phénomène de filtration et le phénomène de diffusion est faible. Ceci se traduit par :

$$L_{Le} = 0 \tag{3.20}$$

Afin de simplifier l'écriture, on pose :

$$\tau_1 = \frac{(\mu_+ - \mu_-)_{,k}}{Z_+ - Z_-} \tag{3.21}$$

$$\tau_2 = \frac{Z_-\mu_{+,k} - Z_+\mu_{-,k}}{Z_+ - Z_-} \tag{3.22}$$

En adoptant les deux hypothèses sur les couplages, les relations phénoménologiques (3.17) s'écrivent :

$$\rho_L \left(v_L^k - v_S^k\right) = -L_L \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - L_{L\Phi} \left(\Phi_{,k} + \tau_1\right) \tag{3.23}$$

$$i_L^k = -L_{L\Phi} \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - L_{\Phi} \left(\Phi_{,k} + \tau_1\right) \tag{3.24}$$

$$J_e^k = -L_e \left(\mu_{e,k} + \tau_2\right) \tag{3.25}$$

Ces relations vont maintenant être détaillées.

3.3.2 Filtration de la phase liquide

Rappelons la relation phénoménologique de filtration de la phase liquide (3.23), dans le cas isotherme des vitesses et accélérations faibles et en l'absence de réaction chimique :

$$\rho_L \left(v_L^k - v_S^k\right) = -L_L \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - L_{L\Phi}\Phi_{,k} - L_{L\Phi}\tau_1$$

Le bilan de quantité de mouvement (2.59) pour la phase liquide :

$$\lambda_L^k = P_{L,k} - \rho_L f_L^k$$

permet alors de modifier la relation de filtration (3.23) en utilisant l'additivité sur la phase des charges électriques et la relation (2.15) :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L^2}\left(P_{L,k} - \rho_L f_L^k\right) - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\tau_1 \tag{3.26}$$

$$= -\frac{L_L}{\rho_L^2}\left(P_{L,k} + \rho_L g z_{,k} + \rho_L Z_L \Phi_{,k}\right) - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\tau_1 \tag{3.27}$$

$$= -\frac{L_L}{\rho_L^2}\left(P_{L,k} + \rho_L g z_{,k}\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\tau_1 \tag{3.28}$$

où z désigne le potentiel gravitaire ($gz_{,k} = -z_{,k}$). En remplaçant le gradient de pression $P_{L,k}$ à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem (2.94) dans le cas isotherme :

$$P_{L,k} = \sum_i \rho_{Li}\mu_{Li,k} \tag{3.29}$$

il vient :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L^2}\left(\rho_e\mu_{e,k} + \rho_+\mu_{+,k} + \rho_-\mu_{-,k} + \rho_L g z_{,k}\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\tau_1 \tag{3.30}$$

Cette relation fait apparaître l'ensemble des actions (mécaniques, physico-chimiques et électriques) qui produisent la filtration de la phase liquide. Son expression en terme de paramètres accessibles à la mesure passe par le développement des potentiels chimiques du solvant (e) et des espèces ioniques ($+$ et $-$). Cette relation sera utilisée dans le chapitre 5, section 5.4 pour établir le transport d'une phase dans le cas d'un milieu poreux déformable.

Dans le cas d'une solution idéale, le potentiel chimique du solvant e est défini par [Ruiz et Bénet 1998] (annexe 2) :

$$\mu_e(C) = \mu_e^0 + \frac{P_L^* - \Pi}{\rho_e^*} \tag{3.31}$$

où μ_e^0 est le potentiel chimique standard de référence du solvant à la température T, P_L^* est la pression à l'échelle des pores de la solution du milieu poreux, ou pression interstitielle, et Π est la pression osmotique.

Le potentiel ionique au sein de l'électrolyte se met sous la forme [Guggenheim 1965, p.266] :

$$\mu_{Li} = \mu_{Li}^0 + \frac{RT}{M_i} \ln \chi_{Li} X_{Li} \tag{3.32}$$

où M_i est la masse molaire du constituant et χ_{Li} son coefficient d'activité qui rend compte de la non idéalité de la solution. Par la suite, on adopte l'hypothèse de solution idéale, la valeur de ce coefficient est alors égale à 1. Dans cette équation, X_{Li} est la fraction molaire du constituant définie par :

$$X_{Li} = n_{Li} / \sum_i n_{Li} \tag{3.33}$$

Avec les équations (3.31) et (3.32), la loi de filtration (3.30) de la phase liquide s'écrit :

$$\begin{aligned} v_L^k - v_S^k = & -\frac{L_L}{\rho_L^2} \left(\rho_e \left(\frac{P_{L,k}^* - \Pi_{,k}}{\rho_e^*} \right) + RT \left(\frac{\rho_+}{M_+} \frac{X_{+,k}}{X_+} + \frac{\rho_-}{M_-} \frac{X_{-,k}}{X_-} \right) + \rho_L g z_{,k} \right) \\ & - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L} \Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L} \tau_1 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Dans le cas d'une solution idéale, la pression osmotique est donné par la loi de Van't Hoff [Guggenheim 1965, p.32] :

$$\Pi = RT \sum_i C_{Li}^* = RT \left(C_+^* + C_-^* \right) \tag{3.35}$$

La molarité réelle C_{Li}^* du constituant Li est donnée par :

$$C_{Li}^* = \frac{n_{Li}}{V_L} = \frac{\rho_{Li}^*}{M_i} \tag{3.36}$$

et la molarité réelle C_L^* de la phase liquide est définie par :

$$C_L^* = \sum_i C_{Li}^* = \sum_i \frac{\rho_{Li}^*}{M_i} \tag{3.37}$$

Dans ces équations, V_L est le volume de la phase liquide dans le VER. En utilisant le volume V du VER, il est possible d'introduire les molarités apparentes C_{Li} et C_L par :

$$C_{Li} = \frac{n_{Li}}{V} = \frac{\rho_{Li}}{M_i} \tag{3.38}$$

$$C_L = \sum_i C_{Li} \tag{3.39}$$

$$\frac{C_L^*}{C_L} = \frac{V}{V_L} = \frac{\rho_L^*}{\rho_L} \tag{3.40}$$

Or, d'après la définition (3.33) de la fraction molaire du constituant, on peut écrire

$$X_{Li} = \frac{C_{Li}^*}{C_L^*} = \frac{C_{Li}}{C_L} \tag{3.41}$$

Ces relations entraînent :

$$RT\left(\frac{\rho_+}{M_+}\frac{X_{+,k}}{X_+} + \frac{\rho_-}{M_-}\frac{X_{-,k}}{X_-}\right) = RT\left(\frac{C_+}{X_+}X_{+,k} + \frac{C_-}{X_-}X_{-,k}\right) \tag{3.42}$$

$$= RTC_L\left(X_{+,k} + X_{-,k}\right) \tag{3.43}$$

$$= RT\frac{\rho_L}{\rho_L^*}C_L^*\left(X_{+,k} + X_{-,k}\right) \tag{3.44}$$

$$= \frac{\rho_L}{\rho_L^*}\left(\Pi_{,k} - RTC_{L,k}^*\left(X_+ + X_-\right)\right) \tag{3.45}$$

En reportant la relation ci-dessus dans (3.34) et compte tenu du fait que $\rho_e/\rho_e^* = \rho_L/\rho_L^*$, le flux de filtration de la phase liquide au sein du squelette solide peut être décrit par la relation :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L}\left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} + gz_{,k} - \frac{RT}{\rho_L^*}C_{L,k}^*\left(X_+ + X_-\right)\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\tau_1 \tag{3.46}$$

En supposant que les constituants de la phase liquide sont incompressibles ($\rho_{Li,k}^* = 0$), d'après (3.37) il vient : $C_{L,k}^* = 0$, et la relation de transport s'écrit :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L}\left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} + gz_{,k}\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L}\tau_1 \tag{3.47}$$

Cette relation correspond à l'extension d'un résultat obtenu dans le cas de solutions non ioniques [Ruiz 1998].

La comparaison entre les équations (3.28) et (3.47) permet d'établir la relation liant les gradients de la pression phénoménologique, $P_{L,k}$, et de la pression interstitielle, $P_{L,k}^*$, dans le cas d'une solution idéale et diluée :

$$\frac{P_{L,k}}{\rho_L} = \frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} \tag{3.48}$$

soit, en faisant intervenir la porosité ϕ au moyen des relations (2.7) et (3.2) :

$$P_{L,k} = \phi P_{L,k}^* \tag{3.49}$$

Comme la pression à l'échelle des pores peut être mesurée par un tensiomètre, cette relation permet de calculer le gradient de pression phénoménologique. On remarque donc que la porosité ne relie pas directement les pressions (phénoménologique et interstitielle) entre elles, mais leurs gradients.

Cependant, **dans le cas d'un milieu uniforme** (à porosité uniforme, $\phi_{,k} = 0$), on peut écrire :

$$P_L = \phi P_L^* \tag{3.50}$$

Cette dernière relation sera utilisée dans la troisième partie de ce mémoire, lorsque la porosité du milieu poreux sera supposée uniforme.

La vitesse relative $v_L^k - v_S^k$ n'est pas directement accessible à la mesure car elle correspond à la vitesse réelle de la phase liquide à l'intérieur des pores. On introduit alors la vitesse relative apparente q^k de la phase liquide par rapport au squelette solide par :

$$q^k = \phi \left(v_L^k - v_S^k \right) \tag{3.51}$$

Cette vitesse correspond à la vitesse de filtration de la phase liquide au sein du milieu poreux, mesurée à l'échelle de l'expérimentateur, c'est à dire ramenée au volume du milieu poreux. Avec cette relation, la définition (3.2) de la porosité ϕ et (3.47), il vient :

$$q^k = -\frac{k_H}{\mu} \left(P_{L,k}^* + \rho_L^* g z_{,k} \right) - k_E \Phi_{,k} - \frac{L_{L\Phi}}{\rho_L^*} \tau_1 \tag{3.52}$$

où l'on définit la perméabilité intrinsèque k_H [m^2] du milieu poreux par la relation :

$$\frac{k_H}{\mu} = \frac{L_L}{\rho_L^{*2}} \tag{3.53}$$

avec μ la viscosité dynamique de la phase liquide, et sa perméabilité électro-osmotique k_E [m^2.s^{-1}.V^{-1}] par :

$$k_E = \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L^*} \tag{3.54}$$

Dans le chapitre 4, ces deux coefficients seront déterminés expérimentalement pour du gel d'agar-agar et la relation (3.76) sera confrontée aux résultats expérimentaux.

3.3.3 Courant électrique conductif

Le courant électrique conductif est décrit par la relation (3.24) que l'on rappelle :

$$i_L^k = -L_{L\Phi} \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - L_\Phi \left(\Phi_{,k} + \tau_1 \right)$$

En reprenant la démarche utilisée pour établir la relation (3.47), il vient immédiatement :

$$i_L^k = -L_{L\Phi} \left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} + g z_{,k} \right) - \left(L_{L\Phi} Z_L + L_\Phi \right) \Phi_{,k} - L_\Phi \tau_1 \tag{3.55}$$

3.3.4 Transport apparent du solvant

D'après la relation de transport (3.47), il vient, dans le cas dilué :

$$\rho_e \left(v_L^k - v_S^k \right) = -L_L \frac{\rho_e}{\rho_L} \left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} + g z_{,k} \right) - \frac{\rho_e}{\rho_L} \left(L_L Z_L + L_{L\Phi} \right) \Phi_{,k} - \frac{\rho_e}{\rho_L} L_{L\Phi} \tau_1 \tag{3.56}$$

On rappelle la relation phénoménologique (3.25) liée au flux de diffusion de solvant :

$$J_e^k = \rho_e \left(v_e^k - v_L^k \right) = -L_e \left(\mu_{e,k} + \tau_2 \right)$$

On utilise l'expression (3.31) du potentiel chimique du solvant et l'équation (3.56) pour obtenir :

$$\rho_e \left(v_e^k - v_S^k \right) = \rho_e \left(v_e^k - v_L^k \right) + \rho_e \left(v_L^k - v_S^k \right) \tag{3.57}$$

$$= - \left(\frac{L_L \rho_e}{\rho_L \rho_L^*} + \frac{L_e}{\rho_e^*} \right) P_{L,k}^* - L_L \frac{\rho_e}{\rho_L} g z_{,k} - \frac{\rho_e}{\rho_L} \left(L_L Z_L + L_{L\Phi} \right) \Phi_{,k}$$

$$+ L_e \frac{\Pi_{,k}}{\rho_e^*} - \frac{\rho_e}{\rho_L} L_{L\Phi} \tau_1 - L_e \tau_2 \tag{3.58}$$

En considérant que la solution est diluée ($\rho_e \simeq \rho_L$), on pose :

$$A_e = L_L + L_e \tag{3.59}$$

$$\sigma_e = \frac{L_e}{L_L + L_e} \tag{3.60}$$

$$G_e = \frac{L_L}{L_L + L_e} \tag{3.61}$$

$$H_e = \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{L_L + L_e} \tag{3.62}$$

ce qui permet d'écrire la relation de transport apparent du solvant au sein de la phase solide sous la forme :

$$\rho_e \left(v_e^k - v_S^k \right) = -A_e \left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} - \sigma_e \frac{\Pi_{,k}}{\rho_L^*} + G_e g z_{,k} + H_e \Phi_{,k} \right) - \frac{\rho_e}{\rho_L} L_{L\Phi} \tau_1 - L_e \tau_2 \tag{3.63}$$

Hormis la partie électrique et les termes en τ_1 et τ_2, cette expression correspond à une forme proposée par Ruiz [Ruiz 1998] pour des espèces non ioniques.

On rappelle que L_L est le coefficient (direct) de transport associé au flux de la phase liquide par rapport au squelette solide, que L_e est le coefficient (direct) associé à la diffusion du solvant au sein de la phase liquide et que ces deux coefficients sont positifs. En définissant le coefficient R_e par :

$$R_e = \frac{L_e}{L_L} \tag{3.64}$$

qui est le rapport entre les coefficients phénoménologiques de diffusion du solvant et de filtration de la phase liquide, il vient :

$$\sigma_e = \frac{R_e}{1 + R_e} \tag{3.65}$$

$$G_e = \frac{1}{1 + R_e} \tag{3.66}$$

De par leur définition, les coefficients σ_e et G_e sont compris entre 0 et 1 quelles que soient les valeurs de L_L et L_e [Ruiz 1998]. Le coefficient σ_e est à rapprocher du coefficient de réflexion, introduit par Staverman dans la loi de transport transmembranaire d'une solution aqueuse, dont les valeurs mesurées sont également comprises entre 0 et 1 [Vidal et al. 1994].

3.3.5 Transport apparent du cation et de l'anion

En utilisant les relations (3.13) et (3.14), les flux de diffusion J_+^k et J_-^k s'expriment en fonction de J_e^k et i_L^k :

$$J_+^k = \frac{1}{Z_+ - Z_-} i_L^k + \frac{Z_-}{Z_+ - Z_-} J_e^k \tag{3.67}$$

$$J_-^k = \frac{1}{Z_- - Z_+} i_L^k + \frac{Z_+}{Z_- - Z_+} J_e^k \tag{3.68}$$

3.3.6 Cas d'une phase liquide neutre

Afin d'établir un cadre théorique pour l'étude expérimentale du chapitre 4, on considère que le mouvement des ions n'est pas gêné par la phase solide ; celui-ci est très rapide, ce qui a pour effet de maintenir l'électroneutralité de la phase liquide. Dans ces conditions, les concentrations ioniques sont uniformes, ce qui se traduit par :

$$\mu_{+,k} = 0 \tag{3.69}$$

$$\mu_{-,k} = 0 \tag{3.70}$$

Il vient alors :

$$\tau_1 = 0 \tag{3.71}$$

$$\tau_2 = 0 \tag{3.72}$$

Dans ce cas, les relations phénoménologiques se réduisent à :

$$\rho_L \left(v_L^k - v_S^k \right) = -L_L \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - L_{L\Phi} \Phi_{,k} \tag{3.73}$$

$$i_L^k = -L_{L\Phi} \frac{\lambda_L^k}{\rho_L} - L_\Phi \Phi_{,k} \tag{3.74}$$

$$J_e^k = -L_e \mu_{e,k} \tag{3.75}$$

et les relations de transport de la phase liquide, des charges électriques et du solvant deviennent :

$$q^k = -\frac{k_H}{\mu} \left(P_{L,k}^* + \rho_L^* g z_{,k} \right) - k_E \Phi_{,k} \tag{3.76}$$

$$i_L^k = -L_{L\Phi} \left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} + g z_{,k} \right) - \left(L_{L\Phi} Z_L + L_\Phi \right) \Phi_{,k} \tag{3.77}$$

$$\rho_e \left(v_e^k - v_S^k \right) = -A_e \left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} - \sigma_e \frac{\Pi_{,k}}{\rho_L^*} + G_e g z_{,k} + H_e \Phi_{,k} \right) \tag{3.78}$$

3.4 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, les relations phénoménologiques ont été établies dans le cas restreint d'un milieu poreux saturé en conditions isothermes. Les équations décrivant le transport de matière (phase liquide, solvant, cation, anion) au sein du milieu poreux et le courant électrique

conductif sont détaillées. Certains coefficients qui apparaissent sont à rapprocher de coefficients déjà connus empiriquement en biophysique (coefficient de Staverman), en science des sols (coefficient de perméabilité intrinsèque) ou en électrochimie (coefficient de perméabilité électro-osmotique).

Chapitre 4

Validation expérimentale de la loi de transport de la phase liquide dans du gel d'agar-agar

4.1 Objectif de l'étude expérimentale

L'objectif de cette partie est la validation expérimentale des lois de transport mises en place dans le chapitre 3, en particulier la loi de transport (3.76) de la phase liquide dans le cas simple de l'eau. On s'attache à vérifier que l'application simultanée des actions hydraulique et électrique provoque un flux qui correspond à la superposition des flux dus à chaque force agissant séparément.

Le matériau choisi comme milieu poreux modèle est le gel d'agar-agar. Ce biopolymère, déjà étudié au sein du Laboratoire de Mécanique et Génie Civil [Mrani 1993, Mrani et al. 1997, Boscus 2001], est conforme aux hypothèses du modèle théorique car il est diphasique (solide + liquide). Le choix de ce matériau distingue cette étude des travaux antérieurs, portant notamment sur des sols [Mitchell 1993, Beddiar 2001].

4.2 Principe des expériences

Lors des essais, la température de la salle d'expérimentation est maintenue à $25°C$ et on admet que les phénomènes ne s'accompagnent d'aucune augmentation significative de la température du milieu par effet Joule [Beddiar 2001]. Ainsi, on suppose que la température est uniforme et constante au sein du milieu poreux.

L'équation (3.76) fait apparaître deux coefficients : la perméabilité intrinsèque k_H et la perméabilté électro-osmotique k_E.

Une première expérience consiste en un essai de conduction hydraulique [Mitchell 1993] : à gradient de potentiel électrique nul, un gradient de pression hydraulique est appliqué sur

l'échantillon. Le flux de phase liquide qui en résulte est mesuré. Si la fonction liant la vitesse de la phase liquide (dans le sens de l'écoulement) au gradient de pression hydraulique est linéaire, on peut calculer le coefficient de proportionnalité. En l'absence de gradient de potentiel électrique, la relation (3.76) correspond à la loi de Darcy et le coefficient de proportionnalité vaut k_H/μ, ce qui permet de déterminer la perméabilité intrinsèque k_H du gel d'agar-agar.

Une deuxième expérience consiste en un essai d'électro-osmose [Casagrande 1949] : à gradient de pression hydraulique nul, un gradient de potentiel électrique est appliqué sur l'échantillon. Le flux hydraulique induit est mesuré et, s'il y a linéarité entre la vitesse de la phase liquide et le gradient de potentiel électrique, le coefficient de proportionnalité est déterminé. Suivant la relation (3.76) prise à gradient de pression hydraulique nul, ce coefficient correspond à la perméabilité électro-osmotique k_E du gel d'agar-agar.

Une troisième expérience consiste à appliquer simultanément les gradients hydraulique et électrique sur l'échantillon. Le flux qui en résulte est mesuré et comparé au flux théorique déterminé d'après la relation (3.76). Une bonne corrélation entre ces deux valeurs signifierait alors qu'il y a superposition des deux actions et validerait la relation de transport (3.76) dans le cas du gel d'agar-agar.

4.3 Présentation du milieu poreux modèle : le gel d'agar-agar saturé d'eau pure

4.3.1 Le gel d'agar-agar

Certains biopolymères hydratés prennent, après chauffage, floculation ou polymérisation, un état semi-liquide plus ou moins rigide appelé gel. Ce gel peut être représenté par une matrice poreuse retenant la phase liquide. La matrice est décrite comme un réseau tridimensionnel de longues chaînes de polymères [Mrani 1993]. Les nœuds du réseau résultent d'une association partielle des chaînes sous une forme plus ou moins organisée et peuvent évoluer sous l'influence d'actions extérieures (contraintes mécaniques, température, ...). La densité du réseau dépend de la concentration de la solution initiale, du temps de formation du gel et de la température de gélification.

Le phénomène électrocinétique d'électrophorèse, décrit au chapitre 1, est à l'origine de l'utilisation la plus fréquente des gels (agar-agar, amidon, acrylamide). Cette technique permet d'isoler des fractions protéiques contenues dans une solution. L'utilisation d'un gel comme support stabilisateur est d'emploi simple, rapide, peu onéreux et ne nécessite que de très petites quantités de substance [Maccari et Volpi 2003]. On doit à cette méthode la découverte et l'identification de nombreux constituants des tissus animaux et végétaux.

Les gels sont des milieux modèles utilisés dans de nombreux secteurs de la recherche, avec entre autres :
- la modélisation d'actionneurs électroactifs du mouvement ciliaire [Tabata et al. 2002] ;
- l'étude du retrait d'un gel sous l'effet d'un champ électrique [Hotta et Ando 2002] ;
- la modélisation de produits alimentaires [Ruiz-Cabrera et al. 2005] ;
- l'emploi de fines couches de gel polymère comme électrolyte solide pour réaliser des capteurs, des condensateurs ou des batteries rechargeables plus sûres et plus performantes

FIG. 4.1 – Photo d'un cylindre de gel d'agar-agar.

destinées aux appareils électroniques nomades de dernière génération (ordinateurs portables, téléphones cellulaires, caméscope numériques) [Kim et al. 2005].

L'agar-agar est couramment utilisé dans l'industrie alimentaire (glaces, bonbons, confitures, soupes, ...). Ses avantages sont un pouvoir gélifiant plus élevé que celui de la gélatine animale et des caractéristiques nutritionnelles très intéressantes : faible pouvoir calorique et fort pouvoir de réplétion dû à son effet de gonflement et de lest. Il est très présent dans le domaine de la recherche. On peut citer comme exemples :

- la déshydratation osmotique des produits biologiques en recherche agro-alimentaire [Raoult-Wack 1991] ;
- l'étude des couplages entre transfert de la phase liquide et déformation du gel [Mrani et al. 1997] ;
- la dissociation de protéines par électrophorèse [Maccari et Volpi 2003, Mikkelsen et Corton 2004] ;
- l'illustration d'un traitement électrochimique - basé sur l'électro-osmose - de tumeurs cancéreuses, le gel d'agar-agar modélisant les tissus humains [Avramov Ivic et al. 2003].

L'agar-agar est un gélifiant naturel utilisé en Orient depuis le XVIIe siècle. Il aurait été découvert par Tarazaemon Minoya en 1658 au Japon. Il est extrait d'Algues Rouges (variété d'algues marines) du type *Gelidium*, *Java*, *Euchema*, *Gracilaria* ou *Hypnea*. Jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, il était presque exclusivement préparé dans les régions orientales telles le Japon et la Chine. Il se présente, après séchage des algues et extraction, sous forme de filaments jaunâtres et translucides ou sous forme de poudre blanche. Insoluble dans l'eau froide mais soluble dans l'eau bouillante, cette substance donne en refroidissant un gel consistant (fig. 4.1). Le processus de gélification du mélange eau + agar-agar suit la formation d'une double hélice et conduit à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel [Mrani 1993]. L'agar-agar est formé de deux polymères qui peuvent être fractionnés : l'agarose (à l'origine de la gélification) et l'agaropectine. L'agarose est un polymère linéaire formé d'une alternance de D-galactose et de 3,6 anhydro-L-galactose. Cependant, le gel d'agar-agar est un polysacharride complexe dont la composition, qui diffère suivant l'algue d'origine, n'a pas été complètement identifiée.

La concentration massique initiale en poudre d'agar-agar (par rapport à la masse totale

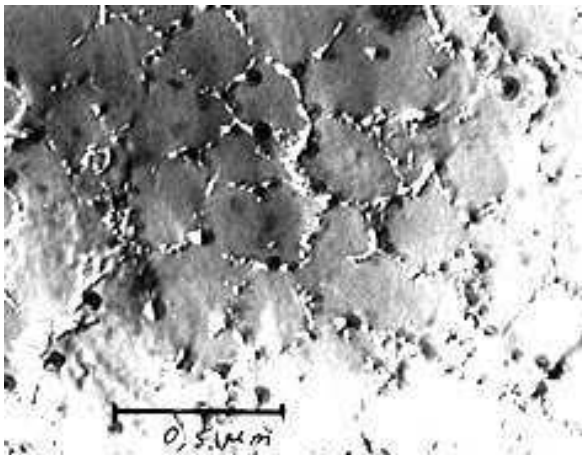

FIG. 4.2 – Observation au M.E.T. de la structure interne du gel d'agar-agar ($w_e = 2016\%$) [Mrani 1993].

du mélange) doit se situer dans un intervalle de valeurs acceptables pour obtenir une structure suffisamment stable et solide. Cet intervalle varie suivant les auteurs : entre 4% et 18% pour Mrani [1993] et entre 1% et 8% pour Raoult-Wack [1991]. Au-dessous de ces valeurs, le nombre de liaisons entre les macromolécules est trop faible pour assurer une tenue mécanique suffisante à la matrice poreuse. Au-dessus de ces valeurs, le gonflement complet du soluté n'est plus possible, le gel est granuleux et friable. La concentration initiale adoptée dans cette étude est 7% (7 grammes de poudre pour 93 grammes d'eau).

La matrice poreuse du gel d'agar-agar a une structure en "nid d'abeilles", visible sur la figure 4.2, qui se resserre au cours de la déshydratation. La phase liquide (en foncé) est prisonnière de la matrice poreuse (en clair). La teneur en eau massique w_e est définie comme le rapport entre la masse d'eau et celle de phase solide :

$$w_e = \frac{m_e}{m_S} \tag{4.1}$$

Mrani [1993] a montré que le gel garde une structure diphasique pour de larges plages de teneur en eau. L'apparition de cavités, occupées par la phase gazeuse, n'est constatée qu'aux très basses teneurs en eau (en dessous de $w_e = 100\%$). Sur l'isotherme de désorption [Mrani 1993], on peut remarquer que le domaine hygroscopique du gel correspond à des teneurs en eau inférieures à $w_e = 60\%$ (fig. 4.3). Les teneurs en eau utilisées pour la présente étude (entre 1300% et 1400%) sont très largement au-dessus.

4.3.2 Elaboration du gel modèle

Dans cette étude, le gel est obtenu après gélification d'une solution dont la concentration massique en agar-agar (norme européenne E406) est 7% : 7 grammes de poudre d'agar-agar pour 93 grammes d'eau déminéralisée. Tous les essais sont réalisés sur du gel ayant cette concentration initiale. La teneur en eau massique visée est alors 13,3 (1330%).

L'utilisation du gel d'agar-agar comme milieu poreux modèle comporte des limites et oblige à être vigilant lors de l'élaboration des échantillons. Leurs propriétés sont influencées par les

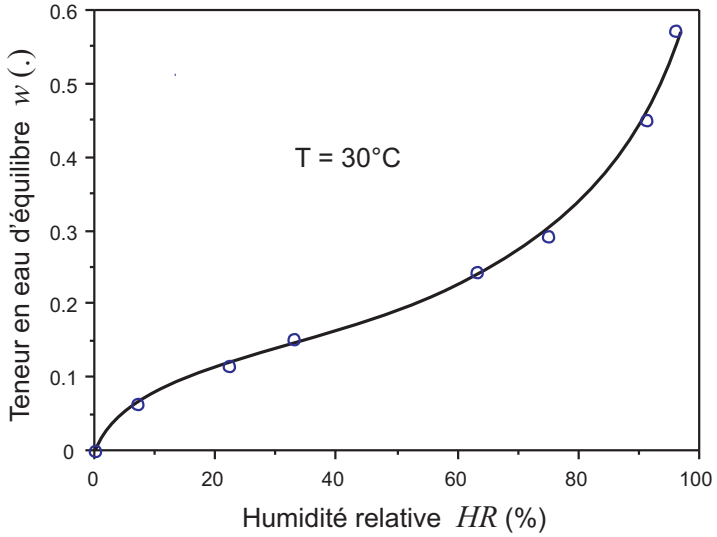

FIG. 4.3 – Isotherme de désorption du gel d'agar-agar (d'après Mrani [1993]).

conditions de gélification de la solution eau + agar-agar. En particulier, la vitesse à laquelle la solution est refroidie présente des effets significatifs sur la structure microscopique du gel obtenu [Mohammed et al. 1998, Kusukawa et al. 1999]. Pour cette raison, une méthodologie précise de fabrication des échantillons est établie.

On verse la poudre dans la quantité d'eau voulue et on laisse gonfler le mélange pendant 30 minutes dans un récipient fermé hermétiquement puis on le chauffe, dans le même récipient fermé, sur une plaque chauffante (thermostat 2 pendant 1 heure, puis thermostat 3) jusqu'à ébullition légère. On le laisse alors reposer pendant 10 minutes pour laisser les bulles remonter à la surface et disparaître. On verse la solution dans un récipient que l'on ferme hermétiquement. On laisse refroidir à température ambiante. L'homogénéisation de la solution est assurée en l'agitant vigoureusement lors du mélange, puis toutes les 10 minutes pendant les phases de gonflement et de chauffage. Juste avant de verser la solution dans le récipient dans lequel la gélification va s'effectuer, une agitation légère peut permettre de faire disparaître les dernières bulles présentes à la surface.

Lorsque la solution d'agar-agar gélifie, il arrive que des bulles restent bloquées et créent des poches d'air au sein du gel. Les échantillons sont donc systématiquement vérifiés devant une source lumineuse intense et toute bulle d'air détectée entraîne la mise à l'écart de l'échantillon.

4.3.3 Détermination de la teneur en eau et de la porosité

La teneur en eau de l'échantillon, définie par l'équation (4.1), est mesurée par passage dans une étuve régulée à $105°C$. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'eau bloquée par la phase solide après un temps suffisamment long, on peut déterminer la teneur en eau de l'échantillon en faisant le rapport entre la masse d'eau contenue dans le gel et la masse du matériau séché. De manière à connaître la durée minimale de dessiccation dans l'étuve, une cinétique du séchage du gel d'agar-agar a été déterminée (fig. 4.4). Un échantillon est placé dans l'étuve et régulièrement pesé. Au bout d'un certain temps, sa masse n'évolue plus et la teneur en eau mesurée est proche de la teneur en eau réelle. Cette cinétique montre qu'un

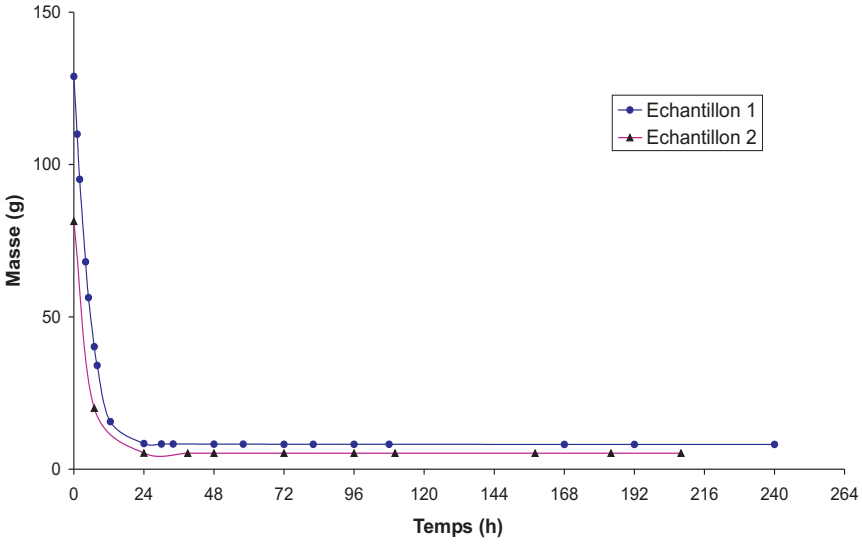

FIG. 4.4 – Variation de la masse d'échantillons de gel séchés à $105°C$.

passage à l'étuve de 24 heures suffit pour obtenir la teneur en eau avec une erreur inférieure à 1%. Pour les échantillons de cette étude, la teneur en eau visée est 1330%. La teneur en eau mesurée est comprise entre 1300% et 1400%.

On peut évaluer la porosité du gel en utilisant le rapport des masses volumiques réelles de l'eau et de la poudre d'agar-agar. Pour Mrani [1993], ce rapport vaut $\rho_e^*/\rho_S^* = 0,66088$. Ainsi, la porosité ϕ du gel est donnée par la relation :

$$\phi = \frac{w_e}{w_e + 0,66088} \tag{4.2}$$

La porosité qui correspond à la teneur en eau visée (1330%) vaut donc :

$$\phi \simeq 95,27\% \tag{4.3}$$

Cette valeur correspond aux résultats donnés par Gu et al. [2003].

4.3.4 La solution

La solution saturant le milieu poreux doit avoir la propriété de conduire le courant électrique. Ainsi, elle doit contenir des ions de charges électriques opposées. Le courant électrique correspond au transport des charges électriques vers les électrodes : les cations (chargés positivement) sont attirés par la cathode (reliée à la borne $-$) ; les anions (chargés négativement) sont attirés vers l'anode (reliée à la borne $+$).

La solution utilisée dans cette étude est une eau déminéralisée sur résines échangeuses d'ions (communément appelée eau déminéralisée), c'est à dire une eau débarrassée de la majorité des sels minéraux qui la composaient [Paillat 1998]. Ce procédé permet d'obtenir des eaux plus pures, c'est à dire contenant moins de sels minéraux, que des eaux déminéralisées sur osmoseur (communément appelées eaux osmosées). En revanche, les eaux déminéralisées sur résines échangeuses d'ions sont moins pures que les eaux distillées, obtenues par évaporation

de l'eau pure à $100°C$ puis condensation. Le choix ne s'est pas porté sur une eau distillée car, en plus de son prix élevé, elle ne reste pure que très peu de temps après avoir été mise en contact avec l'air ambiant, et ses propriétés deviennent alors analogues à celles d'une eau déminéralisée.

L'eau déminéralisée respecte les hypothèses du modèle théorique du chapitre (3) avec la présence d'un seul couple d'espèces ioniques : les ions hydrogène H^+ et hydroxyle OH^-. L'écriture H^+ équivaut à H_3O^+ (ions hydronium) en solution aqueuse, les ions hydrogène s'associant naturellement à une molécule d'eau. Tous ces ions sont issus de l'autoprotolyse de l'eau, dont l'équation chimique est (les deux formes sont équivalentes) :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{4.4}$$

Leur concentration, en moles par litre, est reliée au pH par les équations :

$$\left[H^+\right] = 10^{-pH} \tag{4.5}$$

$$\left[OH^-\right]\left[H^+\right] = 10^{-14} \tag{4.6}$$

Ces équations sont valables à $25°C$, qui est la température ambiante lors des essais. Pour un litre d'eau déminéralisée, il y a théoriquement :

- 10^{-7} mole d'ions H_3O^+;
- 10^{-7} mole d'ions OH^-;
- 56 moles de molécules H_2O.

Ainsi, l'hypothèse de solution diluée est justifiée. Les ions présents dans l'environnement (principalement le dioxyde de carbone) se dissolvent dans l'eau déminéralisée, ce qui augmente progressivement la conductivité électrique de la solution.

On se limite donc au cas où un seul couple d'ions est présent dans la solution et on n'utilise pas de sel, dont la présence augmente la conductivité électrique. L'inconvénient majeur est la faible conductivité électrique σ_{eau} de l'eau déminéralisée, que l'on peut déterminer théoriquement. Pour une eau idéalement pure, le pH vaut 7 et la conductivité σ_{eau} est reliée aux concentrations (en mol.m^{-3}) des ions c_{H^+} et c_{OH^-} par [Masliyah 1994] :

$$\sigma_{eau} = \lambda_{H^+} c_{H^+} + \lambda_{OH^-} c_{OH^-} \tag{4.7}$$

où $\lambda_{H^+} = 35.10^{-3}$ S.m^2.mol^{-1} et $\lambda_{OH^-} = 19,8.10^{-3}$ S.m^2.mol^{-1} sont les conductivités molaires des ions hydrogène et hydroxyle à $25°C$. Avec les équations (4.5) et (4.6), il vient :

$$\sigma_{eau} = 5,5 \mu S.m^{-1} \tag{4.8}$$

La conductivité électrique de l'eau déminéralisée utilisée dans ce travail est mesurée : les valeurs en début d'essai sont généralement comprises entre 300 μS.m^{-1} et 500 μS.m^{-1}, soit 100 fois supérieures à la valeur théorique. Cela est dû au fait que le pH de l'eau déminéralisée n'est pas exactement neutre mais légèrement acide. En effet, l'eau déminéralisée dissout le dioxyde de carbone présent dans l'air et forme de l'acide carbonique, qui tend à faire baisser le pH de l'eau et ainsi à augmenter sa conductivité électrique.

Deux propriétés de l'eau déminéralisée seront utilisées par la suite :

- sa viscosité dynamique : $\mu = 8,91.10^{-4}$ N.s.m^{-2} à $25°C$;
- sa masse volumique réelle : $\rho_e^* = 997,13$ kg.m^{-3} à $25°C$.

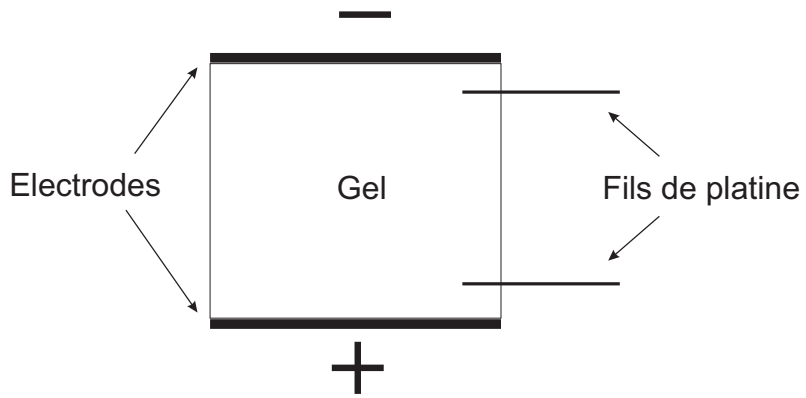

FIG. 4.5 – Détermination de la conductivité électrique du gel d'agar-agar.

4.3.5 Détermination de la conductivité électrique du gel

La conductivité électrique du gel σ_{gel} est définie par la relation [Masliyah 1994] :

$$\frac{I}{S} = \sigma_{gel}\frac{E}{L} \tag{4.9}$$

où I est l'intensité électrique traversant l'échantillon, S sa surface et E la différence de potentiel électrique entre deux points espacés d'une distance L. Le terme I/S correspond à la densité de courant électrique et le terme E/L au gradient de potentiel électrique.

Dans le but d'estimer la conductivité électrique du gel d'agar-agar, un échantillon cylindrique ($S = 32,2$ cm^2, hauteur= $55,8$ mm) est placé entre deux plaques métalliques (fig. 4.5). Une tension est appliquée entre ces plaques et l'intensité électrique est mesurée. Deux fils de platine plantés dans le gel et espacés d'une distance $L = 48$ mm servent à mesurer le gradient de potentiel électrique réellement appliqué au gel.

On note une bonne linéarité entre l'intensité électrique et la différence de potentiel mesurée (fig. 4.6). La pente est donnée par la relation (4.9) et vaut $\sigma_{gel}S/L$, ce qui entraîne : $\sigma_{gel} = 7,43.10^{-2}$ S.m^{-1}.

Cette détermination de la conductivité du gel néglige l'intensité induite par le gradient de potentiel hydraulique dans le gel [Beddiar et al. 2002]. En effet, en négligeant la pesanteur et en supposant que la phase liquide est globalement neutre ($Z_L = 0$ ce qui permet d'identifier i_L^k à I^k dans (2.48)), l'écriture unidimensionnelle de la relation (3.77) se réduit à :

$$I = i_L = -\frac{L_{L\Phi}}{\rho_L^*}\frac{P_L^*}{L} - L_\Phi\frac{E}{L} \tag{4.10}$$

soit, en tenant compte de la définition (3.54) de la perméabilité électro-osmotique :

$$I = -k_E\frac{P_L^*}{L} - L_\Phi\frac{E}{L} \tag{4.11}$$

On note, en comparant cette équation à (4.9), que la conductivité du gel et le coefficient L_Φ sont reliés par :

$$\sigma_{gel} = -\frac{L_\Phi}{S} \tag{4.12}$$

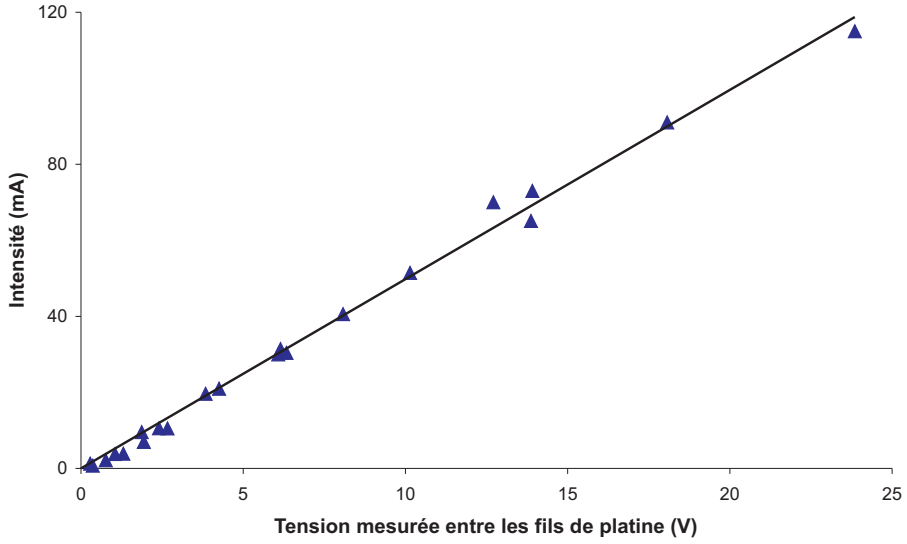

FIG. 4.6 – Evolution de l'intensité électrique en fonction de la différence de potentiel électrique mesurée entre les fils de platine.

En supposant que la perméabilité électro-osmotique du gel d'agar-agar vaut $k_E = 1,22.10^{-9}$ m^2.V^{-1}.s^{-1} et que le gradient de potentiel hydraulique vaut $P_L^*/L = 10000$ Pa/m, on voit dans (4.11) que l'intensité induite par le gradient hydraulique vaut : $1,22.10^{-5}$ A. Cette valeur est très faible devant l'intensité mesurée (fig. 4.6), il est donc justifié de ne pas prendre en compte l'intensité induite par le gradient hydraulique dans la relation (4.9).

4.4 Présentation du banc expérimental d'électro-osmose en charge hydraulique constante

4.4.1 Principe du dispositif

Après une étude bibliographique prospective [Grimaud 1990, Bottineau 1993, Paillat 1998, Pomès 2000, Beddiar 2001] et une première étude destinée à mettre en évidence le phénomène d'électro-osmose [Boscus 2001], un banc expérimental d'électro-osmose a été conçu. Il doit permettre d'appliquer ou de mesurer, séparément ou conjointement, un gradient de pression hydraulique et une différence de potentiel électrique. La mesure du flux de phase liquide traversant l'échantillon doit également être possible.

4.4.2 La cellule d'essai

Le choix du matériau pour la cellule d'essai s'est porté sur du Plexiglas parce qu'il est électriquement isolant, transparent, solide mécaniquement, chimiquement inerte, résistant aux pH acide et basique et relativement facile à usiner. C'est le matériau qu'on retrouve le plus souvent dans la bibliographie pour réaliser ce genre d'expériences.

La cellule a la forme d'un tube en U de diamètre intérieur 64 mm et de diamètre extérieur 70 mm (fig. 4.7 et 4.8). Elle est composée d'un compartiment central, contenant l'échantillon,

encadré par deux compartiments dans lesquels sont placées les électrodes d'injection du courant. Ces compartiments sont séparés par des plaques en Plexiglas finement perforées. L'assemblage est réalisé au moyen de boulons (vis + écrous) et l'étanchéité est assurée par des joints toriques et des joints plats en caoutchouc.

Le compartiment central, qui contient le milieu poreux, est amovible afin de permettre la mise en place de l'échantillon. Plusieurs compartiments centraux sont réalisés afin d'utiliser des échantillons de largeur variable.

Les compartiments contenant les électrodes sont composés d'un tube horizontal piqué sur un tube vertical dont les extrémités sont fermées par des bouchons en caoutchouc. Des réservations sont faites dans les bouchons pour accueillir des tuyaux fins et les électrodes d'injection du courant. Les tubes horizontaux sont percés pour permettre le passage de deux fils de platine (matériau très peu corrodable) placés en contact avec les bords libres du gel. Ces fils permettent de mesurer la différence de potentiel réellement appliquée aux bords de l'échantillon.

4.4.3 Mise en place de l'échantillon

Il existe deux moyens de mettre l'échantillon en place dans le compartiment central : en le carottant dans un bloc de gel ou en le gélifiant directement dans le cylindre de Plexiglas.

Le carottage entraîne une modification locale de la structure du gel (au niveau du contact gel - outil de carottage) et l'étanchéité n'est généralement pas assurée immédiatement après le carottage. Lorsque l'échantillon est en place dans la cellule et qu'on le maintient immergé pour qu'il ne sèche pas, ces modifications semblent parfois réversibles et l'étanchéité est assurée au bout d'un temps variable grâce au gonflement du gel. Cependant, il subsiste trop souvent des fuites, entre l'échantillon et la paroi, qui modifient de façon très importante le flux d'eau en créant des chemins préférentiels ; ce mode de mise en place n'a pas été retenu.

On décide alors de gélifier la solution eau + agar-agar directement dans le compartiment central de la cellule d'essai (fig. 4.8), ce qui évite de démouler le gel et permet une meilleur adhérence avec la cellule. Une fois la gélification complète, ce compartiment est assemblé avec les compartiments d'électrode, dans lesquels est ajoutée de l'eau déminéralisée. Ainsi, le gel ne reste pas en contact direct avec l'air, ce qui le sécherait. Les niveaux d'eau sont gardés identiques dans les compartiments d'électrode jusqu'au début des essais.

4.4.4 Application d'un gradient de pression hydraulique

Au cours des essais réalisés dans cette partie, la charge hydraulique imposée est constante. Le dispositif est présenté sur les figures 4.9 et 4.10. Pour appliquer un gradient de pression hydraulique, il suffit d'avoir des hauteurs d'eau différentes de part et d'autre de l'échantillon.

Un tuyau relie le compartiment d'électrode gauche à un bac auxiliaire réglable en hauteur. Ce dernier comporte un trop-plein qui se déverse dans un bac BG posé sur une balance. Une pompe péristaltique maintient une circulation entre le compartiment gauche, le bac auxiliaire et le bac BG. Toute variation de la masse d'eau contenue globalement dans ces trois réservoirs peut être mesurée par la balance.

A droite du compartiment central, on trouve un système analogue, à ceci près que le bac auxiliaire n'est pas nécessaire. Une balance permet de mesurer la variation de la masse d'eau contenue dans le compartiment de droite et le bac de pesée BD. Cette variation doit en principe correspondre à celle qui est mesurée à gauche.

FIG. 4.7 – Vue de la cellule d'électro-osmose.

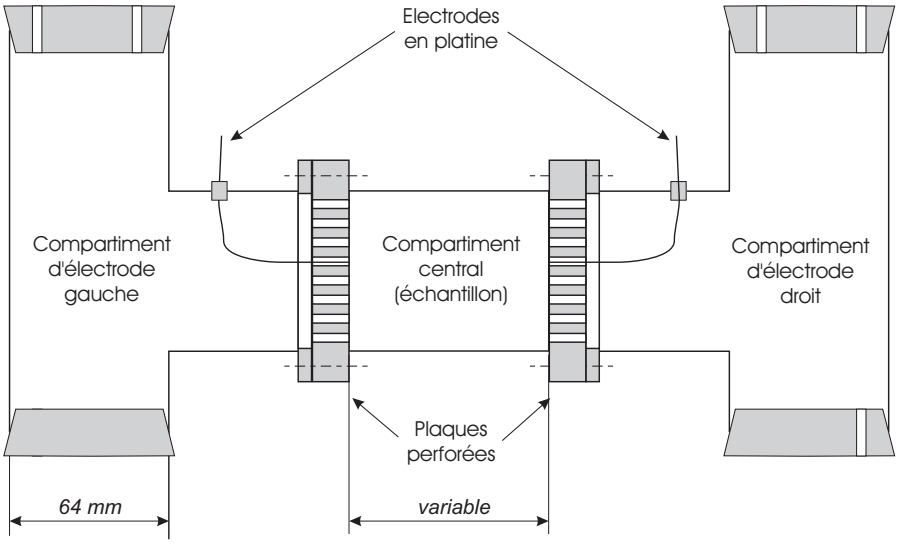

FIG. 4.8 – Schéma de la cellule d'essai.

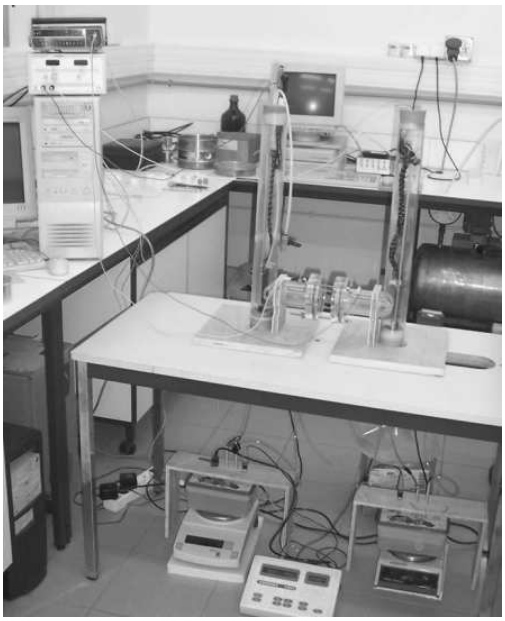

FIG. 4.9 – Vue du dispositif électro-osmotique en charge hydraulique constante.

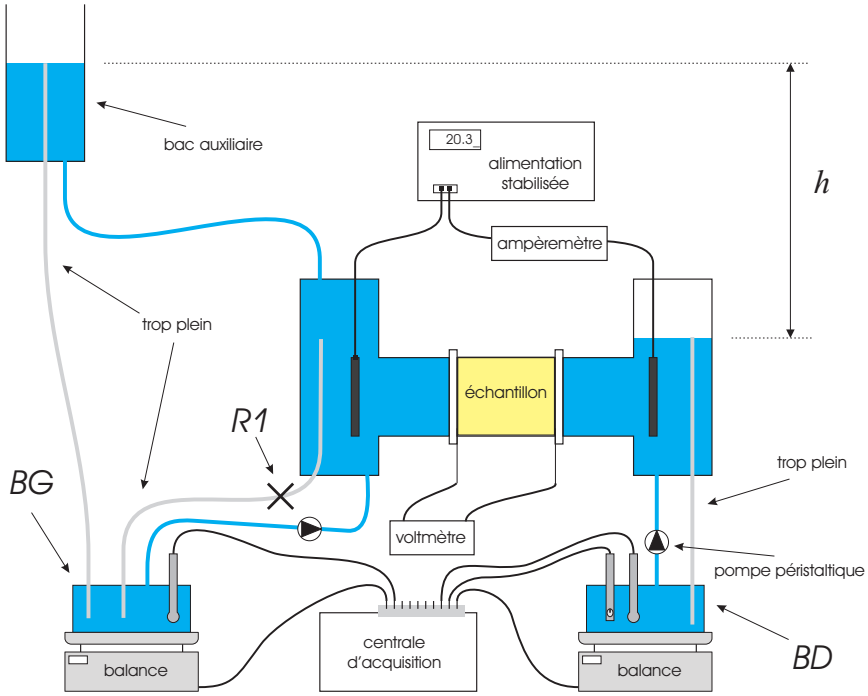

FIG. 4.10 – Schéma du dispositif électro-osmotique en charge hydraulique constante.

Lors des essais ne nécessitant pas de différence de charge hydraulique (électro-osmose), il suffit d'ouvrir le robinet $R1$ pour que les deux compartiments restent au même niveau (fig. 4.11). Les pompes péristaltiques assurent la circulation d'eau entre les compartiments d'électrode et les bacs correspondants. Cela présente deux avantages : le niveau d'eau reste constant dans chacun des compartiments et les solutions sont homogénéisées. Ce dernier point permet de mesurer les propriétés chimiques (pH, conductivité) des solutions dans les bacs de pesée.

4.4.5 Application d'un gradient de potentiel électrique

Pour appliquer un gradient de potentiel électrique sur l'échantillon, une électrode plane est placée dans chaque compartiment d'électrode, perpendiculairement à l'axe de la cellule centrale. Ces deux électrodes, reliées à un générateur de tension, sont réalisées en fibre de carbone maintenue sur une plaque de Plexiglas (fig. 4.12). La fibre de carbone n'apporte pas d'ions complémentaires car elle est non corrodable [Beddiar 2001]. De plus, elle présente une très faible résistivité électrique (à $20°C$, la résistivité électrique du carbone vaut : 1375 $\mu\Omega$.cm). Deux fils de platine sont mis en contact avec les bords drainés de l'échantillon et sont reliés à un voltmètre, dans le but de déterminer le gradient électrique appliqué au gel. Ce matériau est choisi car il résiste très bien à la corrosion [Beddiar 2001].

Un essai a été mené pour valider l'utilisation des électrodes en carbone. Elles sont placées dans un bac en plastique rempli d'eau déminéralisée (fig. 4.13). Leur espacement est le même que dans la cellule d'essai (35 cm). Une tension est appliquée entre ces deux électrodes (30V, 20V puis 10V).

Un fil de platine est placé en contact avec l'électrode de carbone de gauche. Un autre fil de platine est placé successivement : contre l'électrode de gauche, à 7 cm, à 14 cm, à 21 cm, à 28 cm, contre l'électrode de droite. On mesure la différence de potentiel entre ces fils tous les 7 cm jusqu'à l'électrode de carbone de droite. Les valeurs relevées sont reportées sur la figure 4.14.

La tension n'est pas distribuée linéairement entre les électrodes en carbone, une chute de potentiel (ΔE) apparaît à leur voisinage. En extrapolant les valeurs mesurées loin des électrodes (partie linéaire) jusqu'aux extrémités (droites en pointillés), il est possible de déterminer cette chute de potentiel. On remarque qu'elle dépend de la tension appliquée entre les électrodes en carbone. Le gradient de potentiel mesuré est donc différent du gradient de potentiel appliqué.

Les essais qui font intervenir un gradient de potentiel électrique sont menés sur des durées limitées à quelques dizaines de minutes pour éviter deux phénomènes :

- **la modification de la structure du gel** : des études montrent que la structure d'un gel peut se modifier sous l'effet d'un champ électrique [Filipcsei et al. 2000, Zvitov et Nussinovitch 2001], pouvant même aller jusqu'à une déformation importante [Boscus 2001], conformément au cas d'argiles soumises à un champ électrique [Beddiar 2001].
- **la variation du pH de la solution saturant le gel** : sous l'effet du champ électrique, le pH de la solution saturant le milieu poreux varie localement. Un front acide semble se déplacer de l'anode vers la cathode et un front basique dans le sens inverse

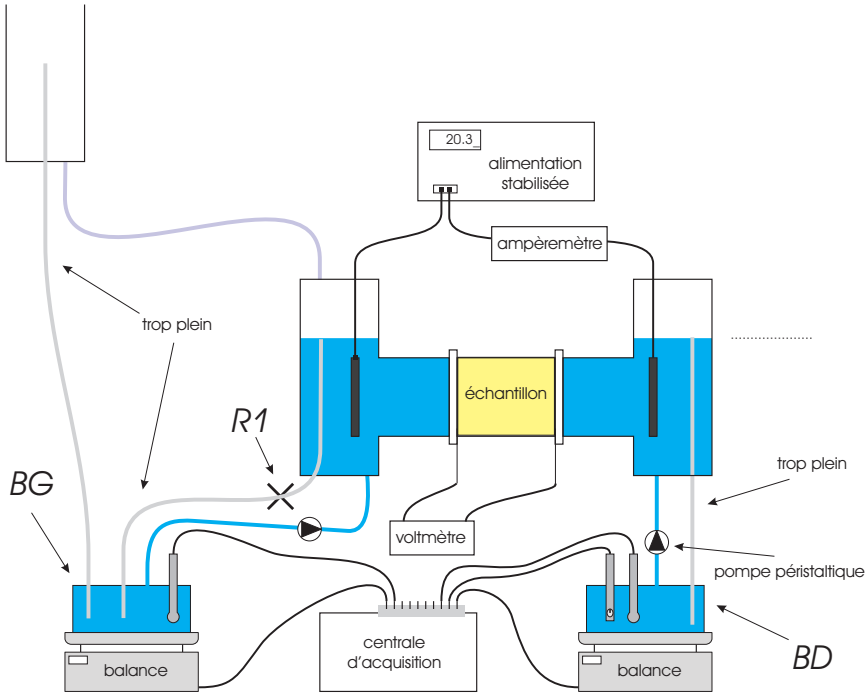

FIG. 4.11 – Schéma du dispositif électro-osmotique sans charge hydraulique.

FIG. 4.12 – Vue d'une électrode en fibre de carbone.

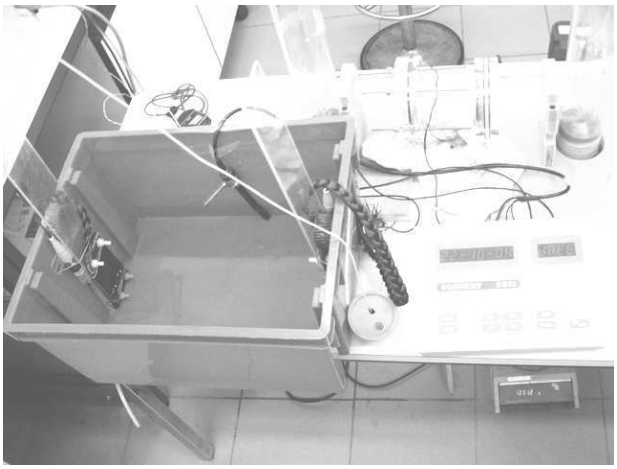

FIG. 4.13 – Dispositif de test préalable des électrodes de mesure en platine.

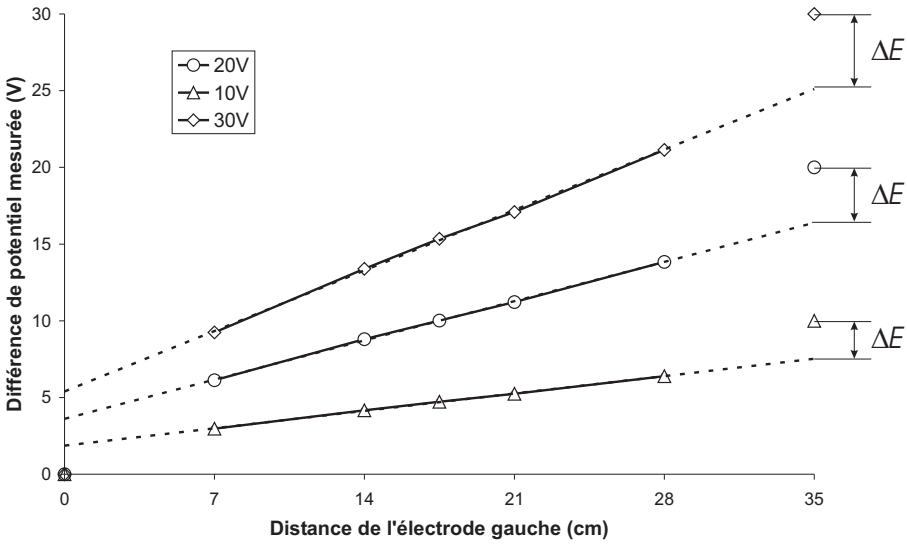

FIG. 4.14 – Différence de potentiel mesurée entre les fils de platine.

[Beddiar 2001]. Cette modification du pH semble due à la diffusion des ions H^+, respectivement OH^-, qui sont attirés vers la cathode, respectivement l'anode [Alshawabkeh et Acar 1996]. Leur distribution est modifiée et le pH varie, ce qui peux entraîner une modification des propriétés du milieu poreux [Mitchell 1993]. De plus, une variation trop importante du pH semble pouvoir inverser le flux de phase liquide [Beddiar 2001]. En effet, dans le cas des argiles notamment, les différents groupements chimiques qui se situent à la surface des particules peuvent avoir une charge électrique de signe opposé ; de plus, la quantité de charges dépend du pH [Mitchell 1993]. Ainsi, la surface peut être chargée positivement à certains pH et négativement à d'autres, d'où une inversion du signe de la double couche diffuse.

La différence de potentiel électrique est appliquée par l'intermédiaire de l'alimentation stabilisée fournissant des tensions comprises entre 0V et 30V, avec une précision de 0,1V. Les bornes de l'alimentation sont reliées aux électrodes en fibre de carbone par l'intermédiaire d'un fil électrique. La liaison est réalisée à l'extérieur de la cellule afin d'éviter tout phénomène d'hydrolyse de ce fil.

Enfin, il faut signaler que, pour tous les essais, la densité de courant électrique reste inférieure à 5 mA/cm^2, cette valeur correspondant, dans un sol, à la valeur maximale pour utiliser un cadre isotherme [Musso 2000].

Une précaution est prise lors des essais de conduction hydraulique : la cellule est maintenue en court-circuit afin d'éviter le phénomène de potentiel d'écoulement [Mitchell 1993, p.258]. Ce potentiel électrique induit par la conduction hydraulique (chap. 1) génère une contribution dans la relation de transport (3.76). Bien que celle-ci puisse être négligée dans la plupart des cas, elle peut s'avérer plus importante dans les milieux à très basse perméabilité hydraulique.

4.4.6 Mesures effectuées

Une centrale d'acquisition de mesures a été mise en place. Interfacée grâce au logiciel LabVIEW, de National Instruments, elle permet d'enregistrer les paramètres suivants :

- la masse du bac BG, via une balance précise au 1/100ième de gramme munie d'une sortie RS232 ;
- le pH dans les bacs BG et BD, via deux sondes de pH ;
- la conductivité électrique de la solution dans un des bacs de pesée, via un conductimètre ;
- la température de la salle d'essai, via un thermocouple.

D'autres paramètres sont relevés manuellement :

- la masse du bac BD, via une balance précise au 1/10ième de gramme ;
- la différence de potentiel électrique effective aux bords de l'échantillon, via les électrodes de mesure en platine ;
- l'intensité du courant traversant l'échantillon, via un ampèremètre placé en série.

4.5 Résultats expérimentaux

4.5.1 Détermination de la perméabilité hydraulique

Lors de cet essai de conduction hydraulique, la différence de hauteur d'eau entre les deux compartiments électrolytiques est $h = 233$ cm et la largeur de l'échantillon est $L = 2,5$ cm.

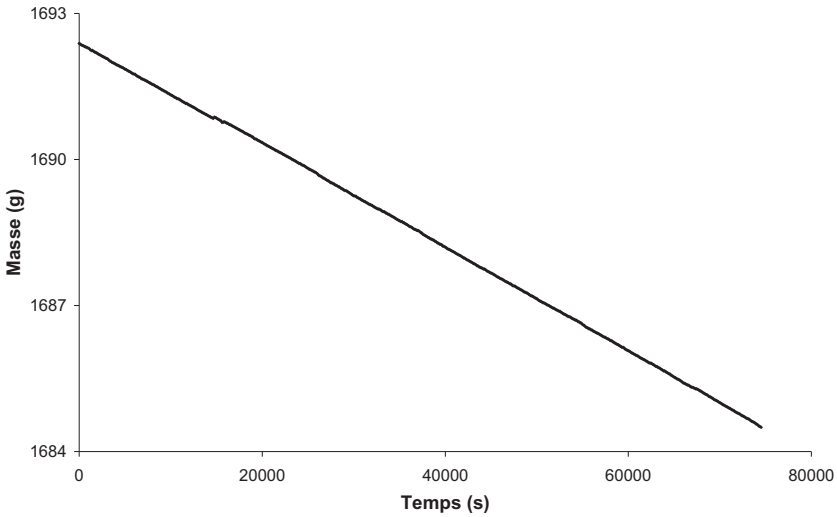

FIG. 4.15 – Evolution de la masse d'eau pesée lors d'un essai de conduction hydraulique en charge constante.

Le flux de phase liquide au sein de l'échantillon est donné par la variation de masse du bac BG. Cependant, étant donné que la circulation d'eau se fait par à-coups, cette masse oscille autour d'une valeur moyenne. Pour lisser ces variations parasites, chaque pesée enregistrée correspond à la moyenne de plusieurs pesées effectuées successivement. La figure 4.15 représente l'évolution de la masse du bac BG. La pente de la courbe correspond au flux massique d'eau Q_G^m sortant du circuit compartiment gauche + bac auxiliaire + bac BG, soit :

$$Q_G^m = -1,06.10^{-4} g.s^{-1} \tag{4.13}$$

On remarque que la masse d'eau du bac BD diminue également. Un calcul analogue au précédent permet d'obtenir le flux massique d'eau Q_D^m sortant du circuit compartiment droit + bac BD, soit :

$$Q_D^m = -0,25.10^{-4} g.s^{-1} \tag{4.14}$$

Le système cellule + bacs de pesée + bac auxiliaire est censé être un système fermé. Toute l'eau qui disparaît du bac BG doit se retrouver dans le bac BD, la vitesse de passage déterminant le coefficient de perméabilité intrinsèque k_H. Cependant, il n'en est pas ainsi, la masse des deux bacs diminuant. Cela est dû à l'évaporation de l'eau au niveau des bacs de pesée et dans les compartiments.

La seule possibilité pour prendre en compte la perte en eau est de faire l'hypothèse qu'elle est identique de chaque côté de l'échantillon. Il est alors facile de corriger les pesées. Ainsi, la perte massique en eau P_e lors de cet essai vaut :

$$P_e^m = Q_G^m + Q_D^m \tag{4.15}$$

$$= -1,31.10^{-4} g.s^{-1} \tag{4.16}$$

Le flux massique d'eau à travers l'échantillon Q_H^m est donné par :

$$Q_H^m = -\left(Q_G^m - \frac{P_e^m}{2}\right) = Q_D^m - \frac{P_e^m}{2} \tag{4.17}$$

$$= 0,405.10^{-4} g.s^{-1} \tag{4.18}$$

En utilisant la masse volumique de l'eau ρ_e^*, il est possible de calculer le flux volumique d'eau Q_H à travers l'échantillon :

$$Q_H(g.s^{-1}) = 4,05.10^{-11} m^3.s^{-1} \tag{4.19}$$

On note au passage que l'eau va bien de la charge la plus haute (côté gauche) vers la charge la plus basse (côté droit), ce qui va dans le sens d'un retour à l'équilibre.

La vitesse "de Darcy" de la phase liquide est alors donnée par :

$$q = \frac{Q_H}{\pi R^2} = 1,26.10^{-8} m.s^{-1} \tag{4.20}$$

La différence de charge hydraulique appliquée de part et d'autre de l'échantillon est déterminée d'après la différence de hauteur d'eau h (m) entre les deux compartiments. Le gradient de pression hydraulique imposé à l'échantillon s'écrit :

$$\frac{P_L^*}{L} = \frac{\rho_e^* g h}{L} \tag{4.21}$$

En utilisant cette dernière équation et la relation de transport (3.76) de la phase liquide, écrite en l'absence de gradient de potentiel électrique, il vient :

$$q = \frac{k_H}{\mu} \frac{\rho_e^* g h}{L} \tag{4.22}$$

On en déduit la valeur de la perméabilité intrinsèque du gel d'agar-agar : $k_H = 1,23.10^{-17}$ m^2. Cependant, la valeur de la perméabilité intrinsèque ne peut être considérée comme fiable à cause de l'évaporation importante qui a eu lieu au cours de l'essai. La perte en eau est trois fois supérieure au flux traversant le gel.

4.5.2 Détermination de la perméabilité électro-osmotique

Pour réaliser un essai d'électro-osmose, on applique entre les électrodes en carbone une tension de 20 V. La largeur de l'échantillon est $L = 2,5$ cm. On remarque que l'eau traverse l'échantillon de l'anode (borne +) vers la cathode (borne -). Ce résultat est conforme à des observations déjà effectuées [Boscus 2001]. En s'appuyant sur la modélisation microscopique de l'électro-osmose (chapitre 1), on peut donc dire que la surface de la matrice solide du gel est chargée négativement. Ainsi, une couche diffuse chargée positivement se forme près de l'interface ; l'application du champ électrique provoque la migration de cette couche vers la cathode (chargée négativement), et donc de la solution saturant le milieu poreux. Ce résultat est en parfait accord avec les observations de Avramov Ivic et al. [2003].

La variation des masses des bacs de pesée BG et BD est relevée (fig. 4.16 et 4.17). Les deux courbes peuvent être approximées par des droites dont la pente correspond à un flux massique (g.s^{-1}). On trouve :

$$Q_G^m = -2,38.10^{-4} g.s^{-1} \tag{4.23}$$

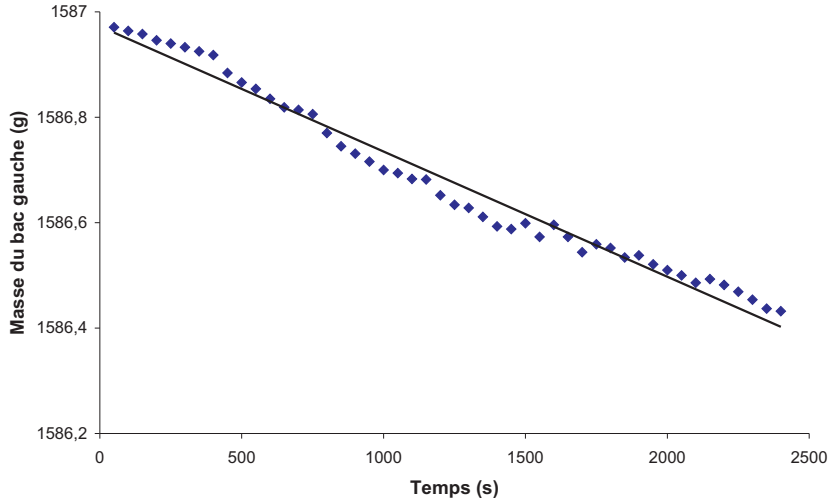

FIG. 4.16 – Evolution de la masse du bac de pesée gauche (BG) lors d'un essai d'électro-osmose (Tension imposée : -20V).

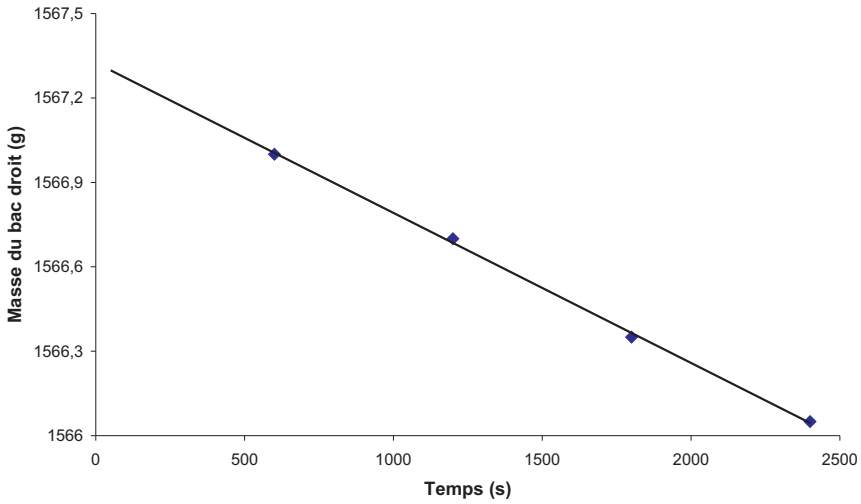

FIG. 4.17 – Evolution de la masse du bac de pesée droit (BD) lors d'un essai d'électro-osmose (Tension imposée : -20V).

et :

$$Q_D^m = -5,33.10^{-4} g.s^{-1} \tag{4.24}$$

On remarque que la masse des deux bacs diminue, ce qui signifie que la perte en eau est plus rapide que le phénomène d'électro-osmose. D'après l'équation (4.15), cette perte en eau vaut :

$$P_e^m = Q_G^m + Q_D^m \tag{4.25}$$

$$= -7,71.10^{-4} g.s^{-1} \tag{4.26}$$

La perte en eau est presque six fois plus grande que celle déterminée dans le cas de l'essai de conduction hydraulique. Cette différence est due à l'hydrolyse de l'eau au niveau des électrodes, qui intervient lorsqu'on applique un champ électrique et tend ainsi à augmenter la perte en eau par rapport aux essais de perméabilité hydraulique.

L'hydrolyse de l'eau à l'anode s'écrit $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H_+$. La loi de Faraday permet d'évaluer la masse d'eau consommée par seconde à l'anode du fait de l'hydrolyse :

$$m_{H_2O} = \frac{I}{2F} M_{H_2O} \tag{4.27}$$

soit, pour une intensité de 20 mA :

$$m_{H_2O} = \frac{0,02}{2 \times 9,648.10^4} 18 = 1,87.10^{-6} g.s^{-1} \tag{4.28}$$

ce qui est largement inférieur à la valeur mesurée. L'évaporation est donc la principale source de perte en eau.

La vitesse de la phase liquide à travers l'échantillon a pour valeur, d'après les équations (4.17), (4.19) et (4.20) :

$$q = -\left(Q_G^m + \frac{P_e^m}{2}\right) \frac{1}{997130} \frac{1}{\pi R^2} \tag{4.29}$$

$$= -4,61.10^{-8} m.s^{-1} \tag{4.30}$$

L'équation (3.76) écrite en l'absence de gradient hydraulique permet de déterminer la perméabilité électro-osmotique k_E :

$$q = -k_E \frac{\Delta\Phi}{\Delta x} \tag{4.31}$$

où le gradient de potentiel électrique peut s'écrire :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Delta x} = \frac{E}{L} \tag{4.32}$$

La perméabilité électro-osmotique est alors déterminée par la relation :

$$k_E = \frac{qL}{E} \tag{4.33}$$

Lors de l'essai, la tension E mesurée par les électrodes en platine est restée sensiblement égale à 1,3V, ce qui permet de calculer la perméabilité électro-osmotique du gel d'agar-agar : $k_E = 8,66.10^{-10}$ m^2.V^{-1}.s^{-1}. Cependant, comme pour la perméabilité intrinsèque k_H, ce résultat ne peut être considérée comme fiable car la perte en eau (évaporation + hydrolyse) est cinq fois supérieure au flux électro-osmotique traversant l'échantillon.

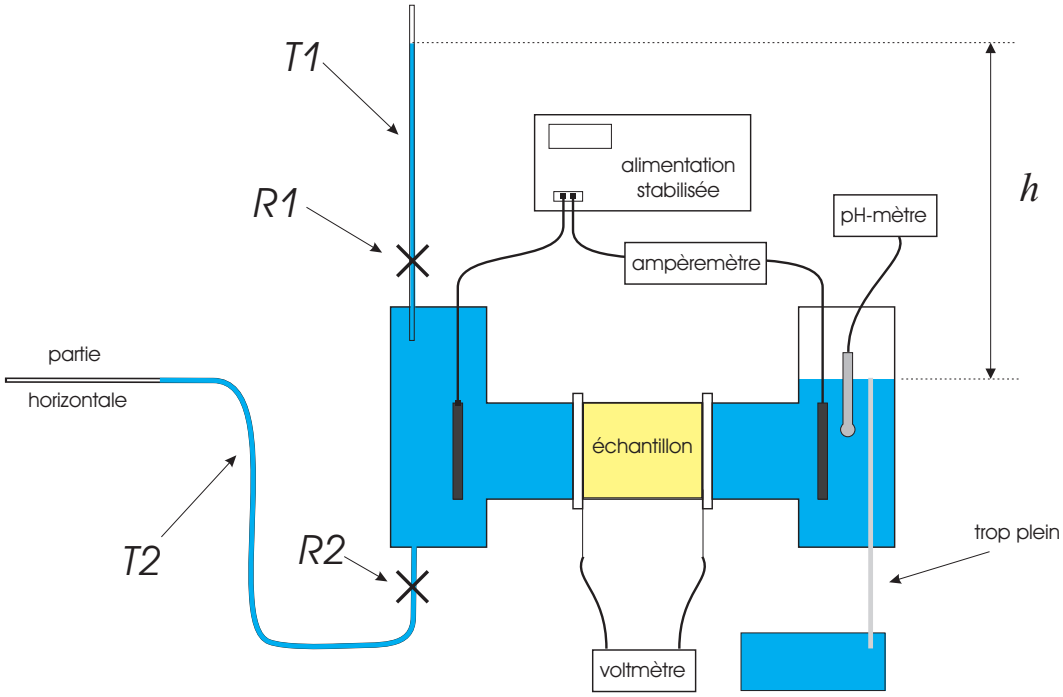

FIG. 4.18 – Schéma du dispositif électro-osmotique en charge hydraulique variable.

4.5.3 Retour sur le dispositif expérimental en charge hydraulique constante

Les perméabilités intrinsèque et électro-osmotique du gel d'agar-agar ont été déterminées. Cependant, ces résultats ne sont pas fiables car il y a eu, durant les essais, une perte en eau beaucoup trop grande. La source principale de cette perte en eau semble être l'évaporation dans les bacs de pesée et le bac auxiliaire. Ainsi, le dispositif expérimental est repensé. C'est l'objet de la partie suivante.

4.6 Evolution du dispositif et nouveaux résultats expérimentaux

4.6.1 Le dispositif en charge hydraulique variable

Dans le but de limiter l'évaporation de l'eau, le dispositif de la partie expérimentale précédente est modifié, mais le principe de fonctionnement général est conservé (fig. 4.18). Les bacs de pesée et le bac auxiliaire sont supprimés, tout comme la circulation de l'eau au moyen des pompes péristaltiques. En contrepartie, la seule possibilité pour appliquer une charge hydraulique est le principe du perméamètre à charge variable, souvent utilisé pour caractériser les milieux faiblement perméables.

Le tuyau fin $T1$, muni du robinet $R1$, est fixé à la verticale sur le compartiment d'électrode gauche. Le tuyau fin $T2$, équipé du robinet $R2$, est fixé sous ce même compartiment. Son extrémité libre est placée horizontalement au niveau de l'eau remplissant le compartiment

d'électrode de droite, dont le niveau est maintenu constant par l'intermédiaire d'un trop-plein. Ce dispositif, plus simple que le précédent, évite tout problème d'évaporation car la surface d'eau en contact avec l'air est minime et on peut admettre que l'air contenu dans les tuyaux $T1$ et $T2$ est saturé.

Lors des essais nécessitant un gradient de pression hydraulique, le dispositif expérimental fonctionne en charge hydraulique variable. Le robinet $R1$ est ouvert et le robinet $R2$ est fermé, ce qui permet d'imposer une différence de hauteur d'eau h de l'ordre de 2,5 m entre les deux compartiments. Le flux hydraulique à travers l'échantillon fait baisser le niveau dans le tuyau $T1$ et tend à remplir le compartiment droit ; le trop-plein permet de garder le niveau constant dans ce compartiment.

Lors des essais d'électro-osmose, le robinet $R2$ est ouvert et le robinet $R1$ est fermé. Ainsi, l'échantillon n'est soumis à aucun gradient de pression hydraulique.

L'homogénéisation de la solution n'étant plus assurée, le pH des compartiments électrolytiques varie plus vite en présence d'un champ électrique. Les essais doivent donc avoir des durées limitées pour que la solution n'évolue pas trop.

Pour limiter les incertitudes dues à la mauvaise répétabilité des échantillons, les trois étapes de cette partie sont réalisées sur un même échantillon de gel d'agar-agar dans l'ordre suivant :

- détermination de k_H ;
- détermination de k_E ;
- superposition des deux effets.

Deux essais différents sont réalisés. Le premier, qui porte sur un échantillon de rayon $R = 32$ mm et de longueur $L = 26$ mm, est détaillé dans les paragraphes qui suivent. Les résultats du secon essai, qui porte sur un échantillon de rayon $R = 32$ mm et de longueur $L = 36$ mm, sont reportés en annexe 3.

4.6.2 Mesures effectuées

Lors des essais, plusieurs paramètres sont relevés manuellement :

- le niveau d'eau dans le tube $T1$;
- le pH dans le compartiment d'électrode de droite, via une sonde de pH ;
- la différence de potentiel électrique effective aux bords de l'échantillon, via les électrodes de mesure en platine ;
- l'intensité du courant traversant l'échantillon, via un ampèremètre placé en série.

4.6.3 Détermination de la perméabilité hydraulique

La perméabilité intrinsèque du gel d'agar-agar est déterminée par un essai de conduction hydraulique à charge variable. On relève l'évolution de la différence de hauteur d'eau h entre les deux côtés de l'échantillon (fig. 4.19). A mesure que l'eau traverse l'échantillon, la différence de charge entre les deux extrémités diminue et la vitesse d'écoulement diminue également.

Le flux instantané Q_H de phase liquide au sein de l'échantillon est égal à la variation de volume par unité de temps dans le tuyau $T1$:

$$Q_H = -\frac{\pi r^2 dh}{dt} \tag{4.34}$$

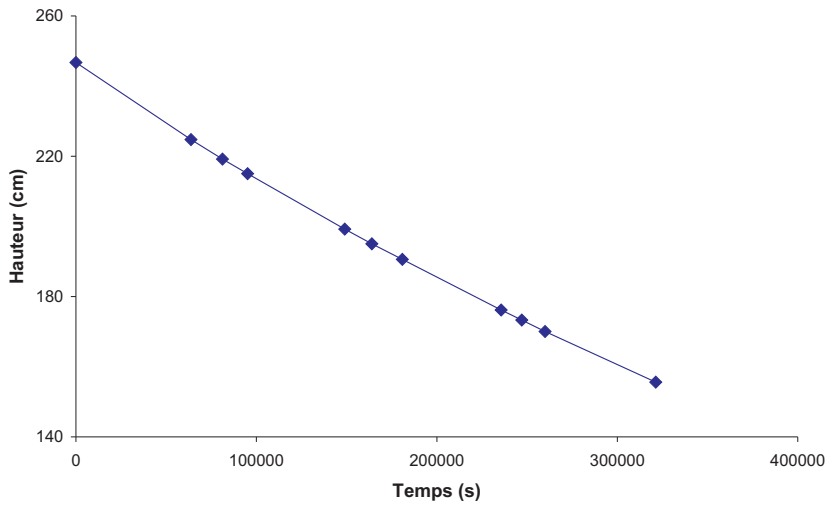

FIG. 4.19 – Evolution de la hauteur d'eau lors de l'essai de conduction hydraulique en charge variable.

où $r = 2$ mm est le rayon du tuyau $T1$ et dh (m) est la variation infinitésimale de hauteur dans le tuyau pendant le temps infinitésimal dt (s). La vitesse de Darcy de la phase liquide au sein de l'échantillon vaut donc :

$$q = \frac{Q_H}{\pi R^2} = -\frac{r^2 dh}{R^2 dt} \tag{4.35}$$

Or, d'après la relation (4.22) :

$$q = \frac{k_H}{\mu}\frac{\rho_e^* g h}{L}$$

ce qui entraîne :

$$k_H dt = -\frac{r^2}{R^2}\frac{L\mu}{\rho_e^* g}\frac{dh}{h} \tag{4.36}$$

L'intégration de cette relation donne :

$$\ln\left(\frac{h_0}{h_1}\right) = k_H \frac{R^2}{r^2}\frac{\rho_e^* g}{L\mu}(t_1 - t_0) \tag{4.37}$$

Les hauteurs h_0 et h_1 correspondent, respectivement, aux instants t_0 et t_1.

En portant sur un graphique $\ln(h_0/h_1)$ en fonction de $(t_1 - t_0)$ (fig. 4.20), on obtient une droite dont la pente vaut $k_H R^2 \rho_e^* g / r^2 L\mu$. On en déduit : $k_H = 1,33.10^{-17}$ m^2. La perméabilité intrinsèque du gel d'agar-agar est du même ordre de grandeur que celle de certaines argiles.

Devant les faibles variations de hauteur d'eau considérées, le calcul de k_H peut être refait en considérant la charge hydraulique constante entre deux mesures. Ainsi, on remplace les différences de charges initiale $P_0 = \rho_e^* g h_0$ et finale $P_1 = \rho_e^* g h_1$ par la différence de charge

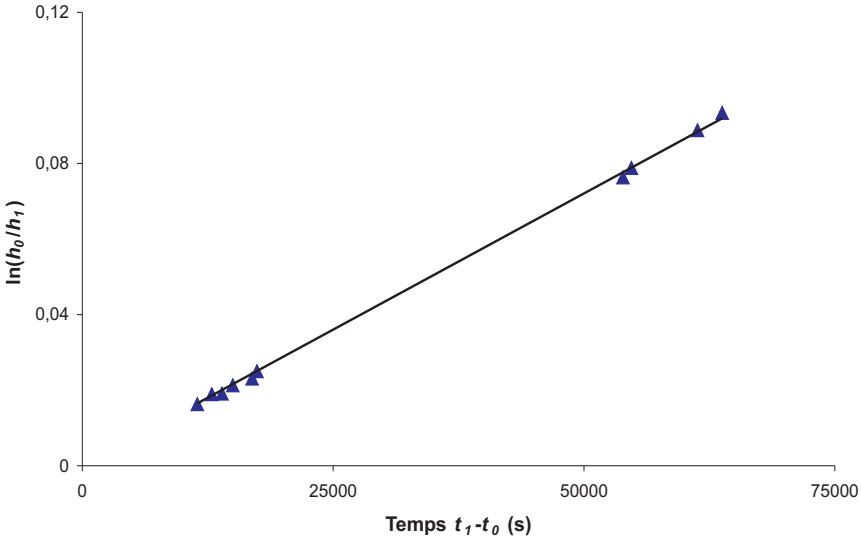

FIG. 4.20 – Evolution de $\ln(h_0/h_1)$ lors d'un essai de conduction hydraulique en charge variable.

moyenne $P_{moy} = \rho_e^* g\,(h_0 + h_1)\,/2$, ce qui permet d'écrire le gradient de pression hydraulique appliqué à l'échantillon sous la forme :

$$\frac{\Delta P_{moy}}{\Delta x} = \frac{\rho_e^* g\,(h_0 + h_1)}{2L} \tag{4.38}$$

On peut alors tracer l'évolution de la vitesse de la phase liquide, donnée par l'équation (4.35), en fonction du gradient de pression hydraulique, donné par la relation (4.38) (fig. 4.21). On constate que la relation liant ces deux paramètres est linéaire, ce qui est conforme à l'équation (3.76) prise à gradient de potentiel électrique nul. D'après cette équation, la pente de la courbe a pour valeur k_H/μ, ce qui donne $k_H = 1,32.10^{-17}$ m^2.

On note une légère variation entre les deux essais ($k_H = 1,33.10^{-17}$ m^2 pour l'essai 1, $k_H = 1,61.10^{-17}$ m^2 pour l'essai 2). Ceci s'explique par la sensibilité du gel aux conditions d'élaboration. Cependant, ces valeurs correspondent aux résultats rencontrés dans la littérature pour des porosités ϕ équivalentes :

- Gu et al. [2003] ont mesuré $k_H = 0,734.10^{-17}$ m^2 pour $\phi = 93,10\%$ et $k_H = 2,68.10^{-17}$ m^2 pour $\phi = 95,25\%$;
- Johnson et Deen [1996] ont mesuré $k_H = 1,3.10^{-17}$ m^2 pour $\phi = 92,8\%$ et $k_H = 1,9.10^{-17}$ m^2 pour $\phi = 94,5\%$.

Une prédiction analytique de la perméabilité du gel d'agar-agar a été proposée par Happel [Gu et al. 2003]. Pour cela, il considère que la matrice poreuse du gel peut être représentée par un empilement de cylindres (les fibres du gel) auxquels le flux est perpendiculaire. La perméabilité intrinsèque est alors reliée à la fraction volumique de la phase solide ϕ_S par :

$$\frac{k_H}{a^2} = \frac{1}{8\phi_S}\left(\frac{\phi_S^2 - 1}{\phi_S^2 + 1} - \ln\phi_S\right) \tag{4.39}$$

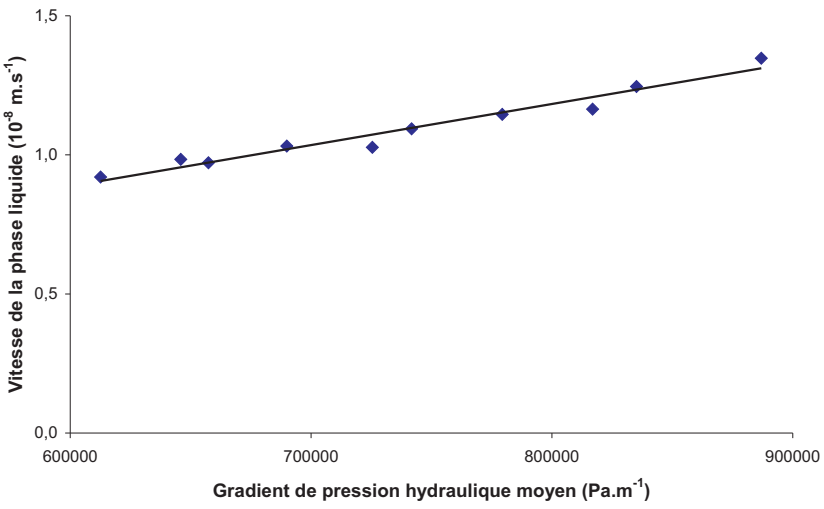

FIG. 4.21 – Variation de la vitesse de la phase liquide en fonction du gradient de pression hydraulique.

où a est le rayon des fibres qu'il prend égal à 1,9 nm. Pour l'essai réalisé ici, $\phi_S = 1 - 95,27$ et il vient $k_H = 1,96.10^{-17}$.

Il y a donc un bon agrément entre la valeur trouvée et la littérature. Les variations entre les résultats peuvent s'expliquer par la sensibilité du gel aux conditions de gélification, qui influencent fortement sa structure et ses caractéristiques [Kusukawa et al. 1999, Aymard et al. 2001].

4.6.4 Détermination de la perméabilité électro-osmotique

Lors des essais d'électro-osmose, les différentes tensions électriques qui sont imposées entre les électrodes en fibre de carbone sont, dans l'ordre : 30V, -30V, 20V, -20V, 10V, -10V, 30V (tableau 4.1).

Au cours d'un essai, la différence de potentiel mesurée de part et d'autre de l'échantillon augmente (fig. 4.22), contrairement à l'intensité qui diminue légèrement (fig. 4.23) ce qui traduit une diminution de la conductivité électrique du gel. On peut ainsi voir dans le tableau 4.1 que le gradient électrique mesuré n'est pas le même si on applique 30V en début ou en fin d'essai. La conductivité du gel diminuant, le gradient électrique mesuré augmente au cours de l'essai.

Afin de s'affranchir des variations de la tension entre les instants t et $t + \Delta t$, on utilise la valeur moyenne de la tension, E_{moy}, définie par :

$$E_{moy} = \frac{E(t) + E(t + \Delta t)}{2} \tag{4.40}$$

Le gradient de potentiel électrique s'écrit alors :

$$\frac{\Delta \Phi}{\Delta x} = \frac{E_{moy}}{L} \tag{4.41}$$

Tension imposée (V)	Gradient électrique moyen ($V.m^{-1}$)	Vitesse de la phase liquide (10^{-8} $m.s^{-1}$)
30	59,46	7,22
-30	-74,58	-9,08
20	49,46	6,01
-20	-53,56	-6,70
10	29,17	3,54
-10	-27,12	-3,26
30	67,25	8,30

TAB. 4.1 – Différentes tensions appliquées entre les électrodes de carbone ; gradient électrique moyen et vitesse de la phase liquide correspondants.

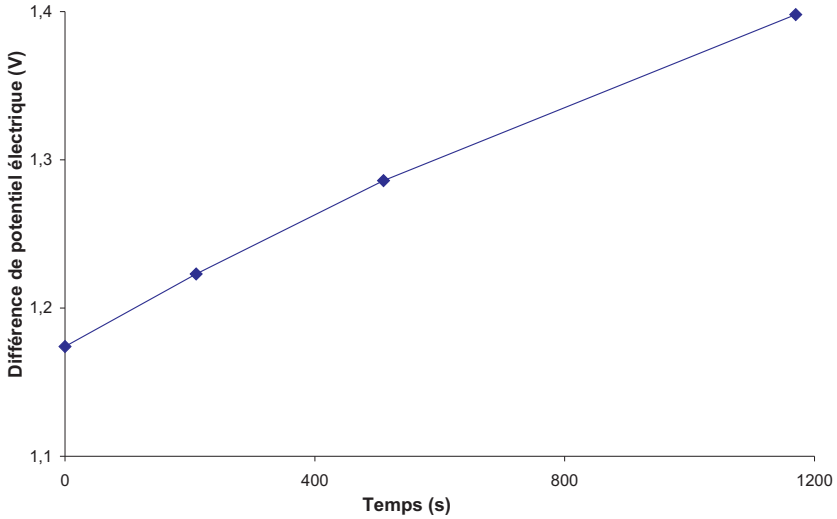

FIG. 4.22 – Variation de la tension effective au cours d'un essai d'électro-osmose (tension appliquée : 20V).

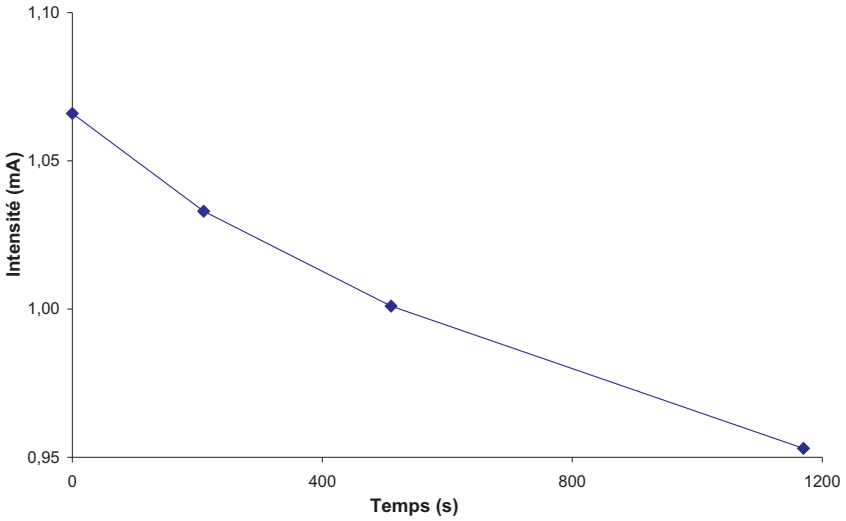

FIG. 4.23 – Variation de l'intensité au cours d'un essai d'électro-osmose (tension appliquée : 20V).

Le flux électro-osmotique de phase liquide à travers le gel d'agar-agar, Q_{eo}, va de l'anode vers la cathode. Il vaut :

$$Q_{eo} = \frac{\pi r^2 \Delta l}{\Delta t} \tag{4.42}$$

où Δl (m) est le déplacement, pendant le temps Δt, du ménisque d'eau dans le tuyau $T2$. La vitesse électro-osmotique de la phase liquide est donnée par :

$$q = \frac{Q_{eo}}{\pi R^2} = \frac{r^2 \Delta l}{R^2 \Delta t} \tag{4.43}$$

Ces relations permettent de représenter la vitesse électro-osmotique de chaque tension appliquée en fonction du gradient de potentiel électrique mesuré (fig. 4.24). On obtient une très bonne linéarité, conformément à l'équation (3.76) écrite en l'absence de gradient de pression hydraulique. La pente de la courbe est égale à k_E, ce qui permet de déterminer la perméabilité électro-osmotique du gel d'agar-agar : $k_E = 1,22.10^{-9}$ m^2.s^{-1}.V^{-1} (pour l'essai 2, $k_E = 1,02$ m^2.s^{-1}.V^{-1}).

Ce coefficient est du même ordre de grandeur que celui de la plupart des sols, pour lesquels il est compris entre 10^{-8} et 10^{-9} m^2.s^{-1}.V^{-1} [Mitchell 1993, Yeung 1994].

4.6.5 Superposition des deux effets

On impose simultanément les actions hydraulique et électrique à l'échantillon. Les figures 4.25 et 4.26 représentent la variation de la hauteur d'eau dans le tuyau $T1$ et de la tension effective mesurée aux bords du gel. La différence de hauteur d'eau initiale est 244,9 cm, la tension imposée est 30V.

On compare la vitesse théorique, issue de la superposition des deux flux et calculée par (3.76) en utilisant les valeurs des coefficients k_H et k_E déterminés indépendamment, à la vitesse déterminée d'après la mesure du flux global par la relation (4.35) (fig. 4.27). On note

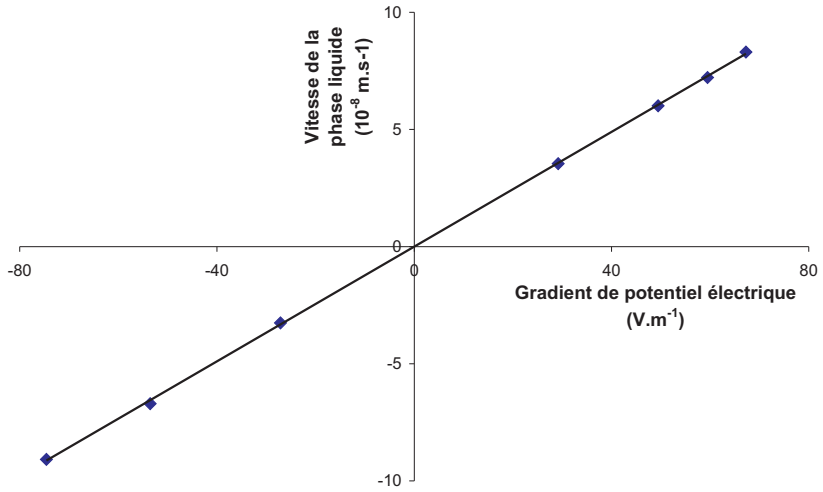

FIG. 4.24 – Variation de la vitesse électro-osmotique de la phase liquide en fonction du gradient de potentiel électrique effectif.

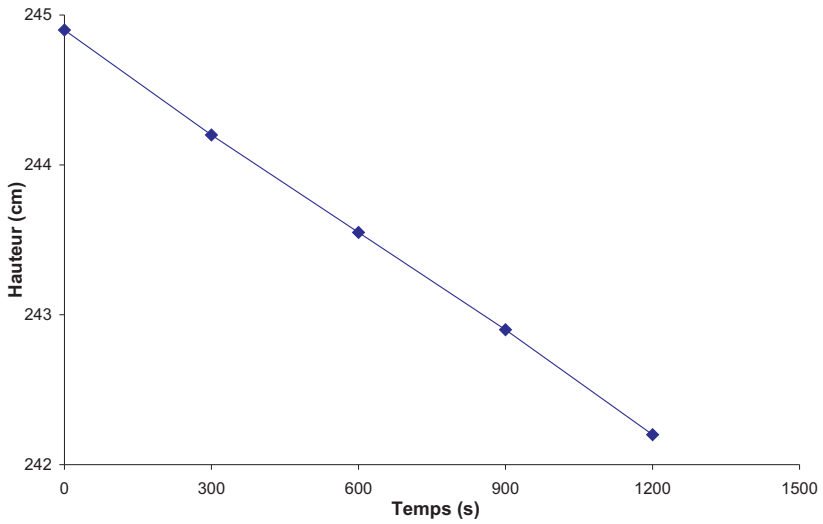

FIG. 4.25 – Evolution de la hauteur d'eau sous l'effet de gradients de pression hydraulique et de potentiel électrique (tension imposée = 30V).

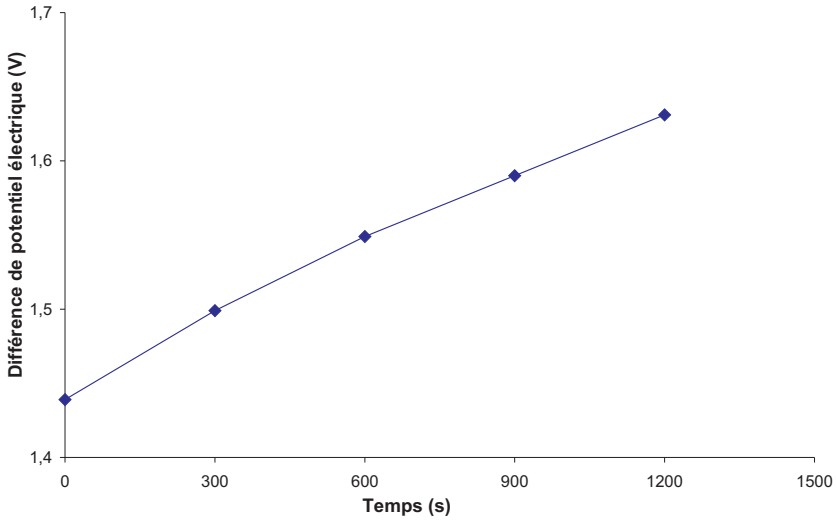

FIG. 4.26 – Evolution de la tension effective mesurée lors d'un chargement hydraulique et électrique (tension imposée = 30V).

une bonne concordance entre ces deux courbes. Sur la durée de l'essai, l'écart relatif entre les flux théorique et expérimental est inférieure à 2,3%.

De nouvelles comparaisons sont effectuées pour de valeurs différentes de la tension imposée et du gradient hydraulique initial. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 4.2. On constate qu'il y a un faible écart entre les flux théoriques et expérimentaux.

Tension imposée (V)	Différence de hauteur d'eau initiale (cm)	Ecart entre les flux (%)
30	244,2	2,22
-30	231,6	1,70
20	246,1	1,80
-20	239,0	1,74
10	247,1	3,01

TAB. 4.2 – Synthèse des différents essais réalisés pour comparer les flux théorique et expérimental.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie, ce qui permet de valider la mesure des coefficients k_H et k_E, ainsi que la relation de transport (3.76).

4.7 Conclusion du chapitre 4

Après une évolution destinée à limiter l'évaporation en cours d'essai, le dispositif expérimental a permis de déterminer les perméabilités intrinsèque et électro-osmotique du gel d'agar-agar avec de très bonnes linéarités (fig. 4.20 et 4.24).

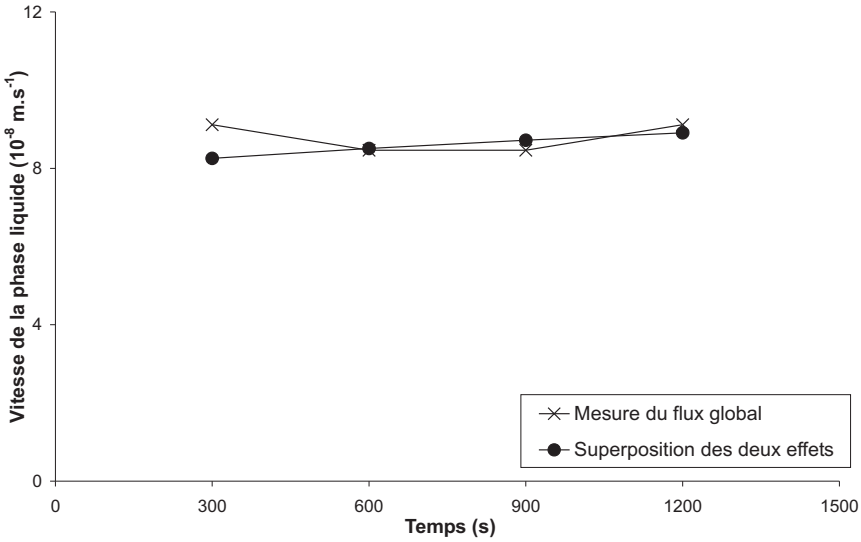

FIG. 4.27 – Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de la vitesse de la phase liquide.

L'application simultanée des effets hydraulique et électrique a ensuite autorisé la confrontation de la relation théorique de transport de la phase liquide avec l'expérience. Une bonne correspondance permet de conclure que les effets hydraulique et électrique se superposent et valide la modélisation théorique.

On peut également admettre que les hypothèses adoptées au chapitre 3 pour limiter les couplages sont validées.

Troisième partie

Couplages entre transfert de matière, phénomènes électriques et déformation

On aborde ici un autre aspect important des gels : le couplage entre le transfert de matière et la déformation de la phase solide, en présence d'un champ électrique.

Le **chapitre 5**, à partir d'une linéarisation de l'énergie libre, établit les relations qui gouvernent ce couplage.

A partir d'essais de consolidation mécanique et électrique, le **chapitre 6** propose un modèle de comportement rhéologique du gel d'agar-agar.

Chapitre 5

Couplage entre transfert de matière isotherme, phénomènes électriques et déformation en milieu poreux saturé élastique

5.1 Cadre de description

Le but de ce chapitre est de prendre en compte le couplage entre les phénomènes de transfert de matière (filtration, diffusion) et l'état mécanique (contrainte, déformation) du milieu poreux. Pour cela, on se place dans le cadre des hypothèses simplificatrices suivantes :

- Le milieu poreux est composé d'une phase solide monoconstituant dont les pores sont entièrement occupés par un électrolyte ;
- Il n'y a pas de réaction chimique hétérogène (changement de phase) ;
- Il n'y a pas de variation de la température ;
- La matrice solide présente un comportement élastique isotrope :

$$\hat{\sigma}_S^{km} = 0 \tag{5.1}$$

$$\sigma_S^{km} = \bar{\sigma}_S^{km} \tag{5.2}$$

- La phase liquide se comporte comme un fluide parfait :

$$\hat{\sigma}_L^{km} = 0 \tag{5.3}$$

$$\sigma_L^{km} = -P_L \delta^{km} \tag{5.4}$$

On rappelle la définition de la teneur en solvant w_e et on introduit la teneur en phase liquide w_L :

$$w_e = \frac{\rho_e}{\rho_S} = \frac{\rho_L - \rho_+ - \rho_-}{\rho_S} \tag{5.5}$$

$$w_L = \frac{\rho_L}{\rho_S} = w_e + \frac{\rho_+ + \rho_-}{\rho_S} \tag{5.6}$$

L'additivité des volumes des phases solide et liquide entraîne :

$$V_L + V_S = V \tag{5.7}$$

soit, en utilisant les masses volumiques réelles (ρ_L^* et ρ_S^*) et apparentes (ρ_L et ρ_S) :

$$\frac{\rho_L}{\rho_L^*} + \frac{\rho_S}{\rho_S^*} = 1 \tag{5.8}$$

En utilisant la porosité ϕ définie par la relation (3.2), il vient :

$$\phi = \frac{w_L}{w_L + \alpha} \tag{5.9}$$

avec :

$$\alpha = \frac{\rho_L^*}{\rho_S^*} \tag{5.10}$$

5.2 Potentiel énergie libre

Le système thermodynamique considéré par la suite est le système ouvert Σ occupant le volume qui contient l'unité de masse de la phase solide. Son volume est :

$$V = \frac{1}{\rho_S} \tag{5.11}$$

On note u, s et ψ l'énergie interne, l'entropie et l'énergie libre massiques de Σ, avec :

$$\psi = u - Ts \tag{5.12}$$

L'énergie libre volumique du système Σ s'exprime :

$$\rho_S \psi = \rho_S \psi_S + \rho_L \psi_L \tag{5.13}$$

où ψ_S et ψ_L sont les énergies libres massiques de la phase solide et de la phase liquide de Σ.

Avec les hypothèses adoptées, les variables d'état associées à la phase solide de Σ sont :
- ε_S^{km} le tenseur des déformations linéarisées de la phase solide, qui sera noté ε^{km} par la suite ;
- T la température.

Les variables d'état associées à la phase liquide de Σ sont :
- ε_L^{kk} la trace du tenseur des déformations linéarisées de la phase liquide ;

- T la température ;
- m_{Li} $(i = e, +, -)$ la masse des constituants en phase liquide présents dans Σ, donnée par :

$$m_{Li} = \rho_{Li} \frac{1}{\rho_S} \tag{5.14}$$

Les énergies libres massiques ψ_S et ψ_L s'écrivent :

$$\psi_S = \psi_S \left(\varepsilon^{km}, T \right) \tag{5.15}$$

$$\psi_L = \psi_L \left(\varepsilon_L^{kk}, T, m_{Li} \right) \tag{5.16}$$

Le potentiel énergie libre total est donc une fonction de toutes ces variables, il vient :

$$\psi = \psi \left(\varepsilon^{km}, \varepsilon_L^{kk}, T, m_i \right) \tag{5.17}$$

Pour le solvant, m_e coïncide avec la teneur en solvant w_e. Pour les espèces ioniques, on utilisera par la suite les masses m_+ et m_- ou les nombres de moles n_+ et n_- reliés par :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \tag{5.18}$$

On peut écrire l'équation (5.13) sous la forme :

$$\psi = \psi_S + \frac{\rho_L}{\rho_S} \psi_L \tag{5.19}$$

ou, en différentiant :

$$\begin{aligned} d\psi = & \frac{\partial \psi_S}{\partial \varepsilon^{km}} d\varepsilon^{km} + \frac{\partial}{\partial \varepsilon_L^{kk}} \left(\frac{\rho_L}{\rho_S} \psi_L \right) d\varepsilon_L^{kk} + \frac{\partial \psi}{\partial T} dT \\ & + \frac{\partial}{\partial m_e} \left(\frac{\rho_L}{\rho_S} \psi_L \right) dm_e + \frac{\partial}{\partial m_+} \left(\frac{\rho_L}{\rho_S} \psi_L \right) dm_+ + \frac{\partial}{\partial m_-} \left(\frac{\rho_L}{\rho_S} \psi_L \right) dm_- \end{aligned} \tag{5.20}$$

On peut noter d'après (5.6) que le rapport ρ_L / ρ_S peut s'exprimer en fonction des variables d'état w_e, m_+ et m_-.

Les équations d'état (2.117) à (2.119) permettent d'exprimer certaines de ces dérivées partielles :

$$\frac{\partial \psi_S}{\partial \varepsilon^{km}} = \frac{\sigma_S^{km}}{\rho_S} \tag{5.21}$$

$$\frac{\rho_L}{\rho_S} \frac{\partial \psi_L}{\partial \varepsilon_L^{kk}} = \frac{\sigma_L^{km}}{\rho_S} = -\frac{P_L}{\rho_S} \delta^{km} \tag{5.22}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial T} = -s \tag{5.23}$$

$$\frac{\partial}{\partial m_{Li}} \left(\frac{\rho_L}{\rho_S} \psi_L \right) = \mu_{Li} \tag{5.24}$$

pour obtenir :

$$d\psi = \frac{1}{\rho_S}\left(\sigma_S^{km} d\varepsilon^{km} - P_L d\varepsilon_L^{kk}\right) - sdT + \mu_e dw_e + M_+\mu_+ dn_+ + M_-\mu_- dn_- \tag{5.25}$$

soit, en faisant apparaître la contrainte totale :

$$d\psi = \frac{\sigma^{km}}{\rho_S} d\varepsilon^{km} + \frac{P_L}{\rho_S}\left(d\varepsilon^{kk} - d\varepsilon_L^{kk}\right) - sdT + \mu_e dw_e + M_+\mu_+ dn_+ + M_-\mu_- dn_- \tag{5.26}$$

Cette relation s'apparente à la relation de Gibbs : elle fait apparaître un terme de travail complémentaire :

$$\delta w_F = \frac{P_L}{\rho_S}\left(d\varepsilon^{kk} - d\varepsilon_L^{kk}\right) \tag{5.27}$$

Dans le cas des milieux diphasiques, l'additivité des volumes fournit une relation entre les termes $d\varepsilon^{kk}$ et $d\varepsilon_L^{kk}$. Les variables indépendantes se réduisent alors à ε^{km}, T, w_e, n_+, n_- et l'énergie libre se met sous la forme :

$$\psi = \Psi\left(\varepsilon^{km}, T, w_e, n_+, n_-\right) \tag{5.28}$$

et sa différentielle s'écrit :

$$d\psi = \frac{\partial\Psi}{\partial\varepsilon^{km}} d\varepsilon^{km} + \frac{\partial\Psi}{\partial T} dT + \frac{\partial\Psi}{\partial w_e} dw_e + \frac{\partial\Psi}{\partial n_+} dn_+ + \frac{\partial\Psi}{\partial n_-} dn_- \tag{5.29}$$

La forme de Ψ dépend de la structure du milieu poreux et des interactions physico-chimiques aux interfaces. La forme de cette fonction est inconnue en général.

5.3 Linéarisation de la fonction énergie libre

On se limite à une linéarisation de la fonction Ψ autour d'un état de référence repéré par l'exposant ^{0}. Dans cette étude, on se place dans le cas où le comportement du milieu poreux, pris dans sa globalité, est élastique en conditions non drainées. On effectue pour cela un développement limité au second ordre afin de faire apparaître les couplages [Sih et Michopoulos 1986, Coussy 1991] :

$$\begin{aligned}
\Psi = {} & \Psi^0 + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_0 \Delta T + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\varepsilon^{km}}\right)_0 \Delta\varepsilon^{km} + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial w_e}\right)_0 \Delta w_e + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_+}\right)_0 \Delta n_+ + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial n_-}\right)_0 \Delta n_- \\
& + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T^2}\right)_0 \Delta T^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varepsilon^{km}\partial\varepsilon^{km}}\right)_0 \Delta\left(\varepsilon^{km}\varepsilon^{km}\right) \\
& + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial w_e^2}\right)_0 \Delta w_e^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial n_+^2}\right)_0 \Delta n_+^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial n_-^2}\right)_0 \Delta n_-^2 \\
& + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T\partial\varepsilon^{km}}\right)_0 \Delta T\Delta\varepsilon^{km} + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T\partial w_e}\right)_0 \Delta T\Delta w_e + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T\partial n_+}\right)_0 \Delta T\Delta n_+ + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial T\partial n_-}\right)_0 \Delta T\Delta n_- \\
& + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varepsilon^{km}\partial w_e}\right)_0 \Delta\varepsilon^{km}\Delta w_e + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varepsilon^{km}\partial n_+}\right)_0 \Delta\varepsilon^{km}\Delta n_+ + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varepsilon^{km}\partial n_-}\right)_0 \Delta\varepsilon^{km}\Delta n_- \\
& + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial w_e\partial n_+}\right)_0 \Delta w_e\Delta n_+ + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial w_e\partial n_-}\right)_0 \Delta w_e\Delta n_- + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial n_+\partial n_-}\right)_0 \Delta n_+\Delta n_-
\end{aligned} \tag{5.30}$$

Dans l'expression précédente, Δ désigne un incrément de la variable considérée par rapport à l'état de référence. Les dérivées partielles sont évaluées pour l'état de référence. Certains coefficients peuvent être identifiés à des coefficients connus, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\rho_S\Psi = {} & \rho_S\Psi^0 - \rho_S s\Delta T + \sigma^{km0}\Delta\varepsilon^{km} + \rho_S m_S\mu_e^0\Delta w_e + \rho_S M_+\mu_+^0\Delta n_+ + \rho_S M_-\mu_-^0\Delta n_- \\ & - \frac{C_\varepsilon}{2T^0}\Delta T^2 + \frac{\lambda}{2}\left(\Delta\varepsilon^{kk}\right)^2 + \mu\left(\Delta\varepsilon^{km}\right)^2 + \frac{1}{2}d_w\Delta w_e^2 + \frac{1}{2}d_+\Delta n_+^2 + \frac{1}{2}d_-\Delta n_-^2 \\ & - 3K\left(\alpha_T\Delta T + \beta\Delta w_e\right)\Delta\varepsilon^{kk} + d_T^w\Delta T\Delta w_e + d_T^+\Delta T\Delta n_+ + d_T^-\Delta T\Delta n_- \\ & + \left(d_\varepsilon^+\right)^{km}\Delta\varepsilon^{km}\Delta n_+ + \left(d_\varepsilon^-\right)^{km}\Delta\varepsilon^{km}\Delta n_- \\ & - d_+^w\Delta w_e\Delta n_+ - d_-^w\Delta w_e\Delta n_- - d_-^+\Delta n_+\Delta n_- \end{aligned} \tag{5.31}$$

avec :

- $C_\varepsilon = -T_0\partial^2\Psi/\partial T^2$ la chaleur spécifique du milieu ;
- λ et μ les coefficients de Lamé ;
- $K = E/3\left(1-2\nu\right)$ le coefficient de compressibilité, E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson ;
- α_T le coefficient d'expansion thermique ;
- β le coefficient d'expansion hydrique.

Les autres coefficients correspondent aux définitions suivantes :

$$d_w = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial w_e^2} \tag{5.32}$$

$$d_+ = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial n_+^2} \tag{5.33}$$

$$d_- = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial n_-^2} \tag{5.34}$$

$$d_T^w = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial T\partial w_e} \tag{5.35}$$

$$d_T^+ = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial T\partial n_+} \tag{5.36}$$

$$d_T^- = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial T\partial n_-} \tag{5.37}$$

$$d_+^w = -\rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial w_e\partial n_+} \tag{5.38}$$

$$d_-^w = -\rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial w_e\partial n_-} \tag{5.39}$$

$$\left(d_\varepsilon^+\right)^{km} = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varepsilon^{km}\partial n_+} \tag{5.40}$$

$$\left(d_\varepsilon^-\right)^{km} = \rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varepsilon^{km}\partial n_-} \tag{5.41}$$

$$d_-^+ = -\rho_S\frac{\partial^2\Psi}{\partial n_+\partial n_-} \tag{5.42}$$

Avec ces notations, les relations (5.21) à (5.24) s'écrivent :

$$s = s + \frac{C_\varepsilon}{T^0 \rho_S}\Delta T + \frac{3K\alpha_T}{\rho_S}\Delta\varepsilon^{kk} - \frac{d_T^w}{\rho_S}\Delta w_e - \frac{d_T^+}{\rho_S}\Delta n_+ - \frac{d_T^-}{\rho_S}\Delta n_- \tag{5.43}$$

$$\sigma^{km} = \sigma^{km0} + \lambda\Delta\varepsilon^{nn}\delta^{km} + 2\mu\Delta\varepsilon^{km} - 3K\left(\alpha_T\Delta T + \beta\Delta w_e\right)\delta^{km} + \left(d_\varepsilon^+\right)^{km}\Delta n_+ + \left(d_\varepsilon^-\right)^{km}\Delta n_- \tag{5.44}$$

$$\mu_e = \mu_e^0 + \frac{1}{\rho_S m_S}\left(d_w\Delta w_e - 3K\beta\Delta\varepsilon^{kk} + d_T^w\Delta T - d_+^w\Delta n_+ - d_-^w\Delta n_-\right) \tag{5.45}$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + \frac{1}{\rho_S M_+}\left(d_+\Delta n_+ + d_T^+\Delta T + \left(d_\varepsilon^+\right)^{km}\Delta\varepsilon^{km} - d_+^w\Delta w_e - d_-^+\Delta n_-\right) \tag{5.46}$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + \frac{1}{\rho_S M_-}\left(d_-\Delta n_- + d_T^-\Delta T + \left(d_\varepsilon^-\right)^{km}\Delta\varepsilon^{km} - d_-^w\Delta w_e - d_-^+\Delta n_+\right) \tag{5.47}$$

5.4 Relations de transport

On se propose ici d'étendre les relations de transport au cas d'un squelette solide déformable. On admet l'hypothèse développée au paragraphe 3.3.6 sur l'uniformité des potentiels chimiques des espèces ioniques.

5.4.1 Filtration de la phase liquide

D'après la relation (3.30), la filtration de la phase liquide au sein du milieu poreux, en conditions isothermes, est donnée par :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L^2}\left(\rho_e\mu_{e,k} + \rho_+\mu_{+,k} + \rho_-\mu_{-,k} + \rho_L g z_{,k}\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} \tag{5.48}$$

En remplaçant les potentiels chimiques à l'aide des relations (5.45), (5.46) et (5.47), il vient :

$$\begin{aligned} v_L^k - v_S^k = &-\frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{\rho_e}{\rho_S m_S}\left(d_w w_{e,k} - 3K\beta\varepsilon_{,k}^{mm} - d_+^w n_{+,k} - d_-^w n_{-,k}\right) \\ &- \frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{\rho_+}{\rho_S M_+}\left(d_+ n_{+,k} + \left(d_\varepsilon^+\right)^{mn}\varepsilon_{,k}^{mn} - d_+^w w_{e,k} - d_-^+ n_{-,k}\right) \\ &- \frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{\rho_-}{\rho_S M_-}\left(d_- n_{-,k} + \left(d_\varepsilon^-\right)^{mn}\Delta\varepsilon_{,k}^{mn} - d_-^w w_{e,k} - d_-^+ n_{+,k}\right) \\ &- \frac{L_L}{\rho_L} g z_{,k} - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} \end{aligned} \tag{5.49}$$

soit :

$$v_L^k - v_S^k = -D_w w_{e,k} + D_\varepsilon\varepsilon_{,k}^{mm} + D_+ n_{+,k} - D_- n_{-,k} - \frac{L_L}{\rho_L} g z_{,k} - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} \tag{5.50}$$

en introduisant les coefficients D_w, D_ε, D_+ et D_- définis par :

$$D_w = \frac{L_L}{\rho_L^2 \rho_S}\left(\frac{\rho_e d_w}{m_S} - \frac{\rho_+ d_+^w}{M_+} - \frac{\rho_- d_-^w}{M_-}\right) \tag{5.51}$$

$$D_\varepsilon = \frac{L_L}{\rho_L^2 \rho_S}\left(\frac{\rho_e 3K\beta}{m_S} - \frac{\rho_+}{M_+}\left(d_\varepsilon^+\right)^{mn} - \frac{\rho_-}{M_-}\left(d_\varepsilon^-\right)^{mn}\right) \tag{5.52}$$

$$D_+ = \frac{L_L}{\rho_L^2 \rho_S}\left(\frac{\rho_e d_+^w}{m_S} - \frac{\rho_+ d_+}{M_+} + \frac{\rho_- d_-^+}{M_-}\right) \tag{5.53}$$

$$D_- = \frac{L_L}{\rho_L^2 \rho_S}\left(\frac{\rho_e d_-^w}{m_S} + \frac{\rho_+ d_-^+}{M_+} - \frac{\rho_- d_-}{M_-}\right) \tag{5.54}$$

5.4.2 Diffusion du solvant

La transport du solvant est donné par la relation phénoménologique (3.25) :

$$J_e^k = \text{-}L_e \mu_{e,k}$$

Cette relation peut être modifiée en utilisant l'expression (5.45) du potentiel chimique de l'eau en fonction des variables d'état :

$$J_e^k = -D_w^w w_{e,k} + D_\varepsilon^w \varepsilon_{,k}^{mm} + D_+^w n_{+,k} + D_-^w n_{-,k} \tag{5.55}$$

avec :

$$D_w^w = \frac{L_e}{\rho_S m_S} d_w \tag{5.56}$$

$$D_\varepsilon^w = \frac{L_e}{\rho_S m_S} 3K\beta \tag{5.57}$$

$$D_+^w = \frac{L_e}{\rho_S m_S} d_+^w \tag{5.58}$$

$$D_-^w = \frac{L_e}{\rho_S m_S} d_-^w \tag{5.59}$$

5.4.3 Détermination de certains coefficients liés aux variables w_e, n_+ et n_-

Dans cette section, on cherche à déterminer certains des coefficients présents dans les relations de transport. Pour cela, on s'appuie sur le travail réalisé par Richefeu [2001] lors de son stage de DEA.

Coefficient d_w

Le coefficient d_w est défini par la relation (5.32) :

$$d_w = \rho_S \frac{\partial^2 \Psi}{\partial w_e^2}$$

soit, d'après (5.45) :

$$d_w = \rho_S \frac{\partial \mu_e}{\partial w_e} \tag{5.60}$$

Comme on l'a vu précédemment, le potentiel chimique du solvant se met sous la forme (3.31) :

$$\mu_e = \mu_e^0 + \frac{P_L^* - \Pi}{\rho_e^*}$$

et le coefficient d_w devient :

$$d_w = \frac{\rho_S}{\rho_e^*}\frac{\partial P_L^*}{\partial w_e} - \frac{\rho_S}{\rho_e^*}\frac{\partial \Pi}{\partial w_e} \tag{5.61}$$

La détermination du coefficient d_w passe par la connaissance expérimentale de P_L^* et de Π en fonction de w_e.

Coefficient d_+

Le coefficient d_+ est défini par la relation (5.33) :

$$\begin{aligned} d_+ &= \rho_S \frac{\partial^2 \Psi}{\partial n_+^2} \\ &= \rho_S M_+ \frac{\partial \mu_+}{\partial n_+} \end{aligned} \tag{5.62}$$

Si on admet que le passage dans le milieu poreux ne modifie pas l'expression (3.32) du potentiel chimique du cation, il vient :

$$\mu_+ = \mu_+^0 + \frac{RT}{M_+}\ln X_+ \tag{5.63}$$

$$= \mu_+^0 + \frac{RT}{M_+}\ln \frac{n_+}{n_e + n_+ + n_-} \tag{5.64}$$

soit :

$$d_+ = \rho_S RT \frac{n_e + n_+ + n_-}{n_+}\frac{\partial}{\partial n_+}\left(\frac{n_+}{n_e + n_+ + n_-}\right) \tag{5.65}$$

$$= \rho_S RT \frac{n_e + n_-}{n_+\left(n_e + n_+ + n_-\right)} \tag{5.66}$$

Coefficient d_-

Le coefficient d_- s'exprime à partir de la relation (5.34), ce qui donne, en répétant le développement effectué pour d_+ :

$$d_- = \rho_S RT \frac{n_e + n_+}{n_-\left(n_e + n_+ + n_-\right)} \tag{5.67}$$

Coefficient d_+^w

Le coefficient d_+^w est défini par la relation (5.38) :

$$\begin{aligned} d_+^w &= -\rho_S \frac{\partial^2 \Psi}{\partial w_e \partial n_+} \\ &= -\rho_S M_+ \frac{\partial \mu_+}{\partial w_e} \end{aligned} \tag{5.68}$$

compte tenu du fait que la masse du solide est prise égale à 1, il vient :

$$d_+^w = -\frac{\rho_S M_+}{M_e}\frac{\partial \mu_+}{\partial n_e} \tag{5.69}$$

On peut alors utiliser l'expression (3.32) du potentiel chimique du cation pour obtenir :

$$d_+^w = -\frac{\rho_S RT}{M_e}\frac{\partial \ln X_+}{\partial n_e} \tag{5.70}$$

$$= \frac{\rho_S RT}{M_e\left(n_e + n_+ + n_-\right)} \tag{5.71}$$

Coefficient d_-^w

D'après la définition (5.39) du coefficient d_-^w et en faisant des développements analogues à ceux de d_+^w, on peut écrire :

$$d_-^w = -\rho_S M_- \frac{\partial \mu_-}{\partial w_e} \tag{5.72}$$

$$= \frac{\rho_S RT}{M_e\left(n_e + n_+ + n_-\right)} \tag{5.73}$$

$$= d_+^w \tag{5.74}$$

Coefficient d_-^+

Le coefficient d_-^+ est défini par la relation (5.42) :

$$d_-^+ = -\rho_S \frac{\partial^2 \Psi}{\partial n_+ \partial n_-}$$

$$= -\rho_S M_+ \frac{\partial \mu_+}{\partial n_-} \tag{5.75}$$

L'expression (3.32) permet d'écrire :

$$d_-^+ = \frac{\rho_S RT}{n_e + n_+ + n_-} \tag{5.76}$$

Coefficients $\left(d_\varepsilon^+\right)^{km}$ et $\left(d_\varepsilon^-\right)^{km}$

D'après Richefeu et al. [2002], les coefficients $\left(d_\varepsilon^+\right)^{km}$ et $\left(d_\varepsilon^-\right)^{km}$ s'écrivent :

$$\left(d_\varepsilon^+\right)^{km} = \frac{RT}{V}\left(1 - \frac{n_e}{n_e + n_+ + n_-}\right)\delta^{km} \tag{5.77}$$

$$\left(d_\varepsilon^-\right)^{km} = \frac{RT}{V}\left(1 - \frac{n_e}{n_e + n_+ + n_-}\right)\delta^{km} \tag{5.78}$$

Dans le cas d'une solution diluée ($n_+ << n_e$; $n_- << n_e$), ces coefficients sont proches de zéro et le terme correspondant peut être négligé dans les équations (5.44), (5.46) et (5.47). Dans l'équation (5.44), ce résultat montre que l'influence du transport de matière sur la variation du tenseur des contraintes est essentiellement due à la variation de la teneur en solvant. Dans les équations (5.46) et (5.47), ce résultat montre que le potentiel chimique des espèces ioniques n'est pas affecté par la déformation du solide.

Détermination du coefficient D_w

Le coefficient D_w est défini par la relation (5.51), dans laquelle il est possible d'expliciter les termes d_w, d_+^w et d_-^w à l'aide des expressions (5.61), (5.68) et (5.72) :

$$D_w = \frac{L_L}{\rho_L^2}\left(\frac{\rho_e}{\rho_e^*}\frac{\partial P_L^*}{\partial w_e} - \frac{\rho_e}{\rho_e^*}\frac{\partial \Pi}{\partial w_e} + \rho_+\frac{\partial \mu_+}{\partial w_e} + \rho_-\frac{\partial \mu_-}{\partial w_e}\right) \tag{5.79}$$

$$= \frac{L_L}{\rho_L^2}\left(\frac{\rho_e}{\rho_e^*}\frac{\partial P_L^*}{\partial w_e} - \frac{\rho_e}{\rho_e^*}\frac{\partial \Pi}{\partial w_e} + \frac{RT\rho_+}{M_+X_+}\frac{\partial X_+}{\partial w_e} + \frac{RT\rho_-}{M_-X_-}\frac{\partial X_-}{\partial w_e}\right) \tag{5.80}$$

Détermination du coefficient D_ε

D'après les relations (5.77) et (5.78) :

$$D_\varepsilon = \frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{\rho_e}{\rho_S}3K\beta \tag{5.81}$$

$$= \frac{L_L}{\rho_L^2}w_e 3K\beta \tag{5.82}$$

Détermination du coefficient D_+

En utilisant les expressions (5.71), (5.66) et (5.76) des coefficients d_+^w, d_+ et d_-^+, il est possible d'expliciter le coefficient D_+ défini par la relation (5.53) :

$$D_+ = \frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{RT}{n_e+n_++n_-}\left(\frac{\rho_e}{M_e} - \frac{\rho_+}{M_+}\frac{n_e+n_-}{n_+} + \frac{\rho_-}{M_-}\right) \tag{5.83}$$

$$= \frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{RT}{n_e+n_++n_-}\left(\frac{n_e}{V} - \frac{n+}{V}\frac{n_e+n_-}{n_+} + \frac{n_-}{V}\right) \tag{5.84}$$

$$= 0 \tag{5.85}$$

Détermination du coefficient D_-

De la même manière, en utilisant les expressions (5.73), (5.76) et (5.67), la relation (5.54) s'écrit :

$$D_- = \frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{RT}{n_e+n_++n_-}\left(\frac{n_e}{V} + \frac{n_+}{V} - \frac{n_-}{V}\frac{n_e+n_+}{n_-}\right) \tag{5.86}$$

$$= 0 \tag{5.87}$$

5.4.4 Retour sur l'équation de filtration de la phase liquide

Les expressions précédentes permettent de mettre la relation (5.50) sous la forme :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L^2}\left(\frac{\rho_e}{\rho_e^*}\frac{\partial P_L^*}{\partial w_e} - \frac{\rho_e}{\rho_e^*}\frac{\partial \Pi}{\partial w_e} + \frac{RT\rho_+}{M_+X_+}\frac{\partial X_+}{\partial w_e} + \frac{RT\rho_-}{M_-X_-}\frac{\partial X_-}{\partial w_e}\right)w_{e,k}$$
$$+ \frac{L_L}{\rho_L^2}w_e 3K\beta\varepsilon_{,k}^{mm} - \frac{L_L}{\rho_L}gz_{,k} - \frac{L_LZ_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} \tag{5.88}$$

Il est possible de s'affranchir du gradient de teneur en eau en utilisant la relation :

$$\frac{\partial a}{\partial w_e} w_{e,k} = a_{,k} \tag{5.89}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} v_L^k - v_S^k = & -\frac{L_L}{\rho_L^2}\left(\frac{\rho_e}{\rho_e^*}P_{L,k}^* - \frac{\rho_e}{\rho_e^*}\Pi_{,k} + \frac{\rho_+ RT}{M_+ X_+}X_{+,k} + \frac{\rho_- RT}{M_- X_-}X_{-,k}\right) \\ & + \frac{L_L}{\rho_L^2}\frac{\rho_e}{\rho_S}3K\beta\varepsilon_{,k}^{mm} - \frac{L_L}{\rho_L}gz_{,k} - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} \end{aligned} \tag{5.90}$$

Le gradient de pression osmotique $\Pi_{,k}$ peut s'exprimer en fonction des gradients de fraction molaire des solutés de la phase liquide par l'intermédiaire des relations (3.44) et (3.45) dans le cas dilué ($\rho_e \simeq \rho_L$). Ainsi, la filtration de la phase liquide est donnée par :

$$\begin{aligned} v_L^k - v_S^k = & -\frac{L_L}{\rho_L}\left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} - \frac{3K\beta\varepsilon_{,k}^{mm}}{\rho_S} + gz_{,k}\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} \\ & + \frac{L_L}{\rho_L^2}RT\left(\frac{\rho_e}{\rho_e^*}C_L^*\left(X_{+,k} + X_{-,k}\right) - C_L X_{+,k} - C_L X_{-,k}\right) \end{aligned} \tag{5.91}$$

soit :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L}\left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} - \frac{3K\beta\varepsilon_{,k}^{mm}}{\rho_S} + gz_{,k}\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k} \tag{5.92}$$

Dans le cas d'un milieu poreux indéformable ($\varepsilon_{,k}^{mm} = 0$), cette relation est analogue à (3.47). Dans le cas déformable, le terme $L_L 3K\beta\varepsilon_{,k}^{mm}/\rho_L\rho_S$ rend compte de l'effet de la déformation de la phase solide sur le transfert de la phase liquide au sein du milieu poreux.

5.5 Consolidation d'un milieu diphasique élastique

5.5.1 Problème général

Le phénomène de consolidation est observé depuis longtemps, particulièrement en science des sols. Lors de l'application d'une charge à un sol saturé, la déformation n'est pas instantanée, le tassement s'opère graduellement avec une vitesse qui décroît pour tendre vers zéro. En 1925, Terzaghi a proposé une explication pour décrire ce phénomène [Biot 1941]. Ce retard est dû à l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux. Le phénomène de consolidation est lié au couplage entre la mécanique de la phase solide, gouvernée par le tenseur des contraintes σ_S^{km}, et la mécanique de la phase liquide, dont l'écoulement est décrit par la loi de Darcy, gouvernée par la pression de la phase liquide à l'échelle des pores P_L^*. Par la suite, de nombreuses études ont porté sur ce sujet [Biot 1941, Biot 1955, Biot 1956, Devillers 1998, Coussy 2004].

Le tenseur des contraintes total est défini par la relation (2.64), qui, suivant l'hypothèse formulée par l'équation (5.4), s'écrit :

$$\sigma^{km} = \sigma_S^{km} - P_L\delta^{km} \tag{5.93}$$

Le milieu est supposé uniforme. Ainsi, il n'y a pas de gradient de la porosité ϕ, et il vient, d'après l'équation (3.50) :

$$P_L = \phi P_L^* \tag{5.94}$$

En combinant les deux relations ci-dessus, il vient :

$$\sigma^{km} = \sigma_S^{km} - \phi P_L^* \delta^{km} \tag{5.95}$$

De plus, σ^{km} obéit au bilan de quantité de mouvement (2.66) qui, en l'absence de réaction chimique et avec l'hypothèse des accélérations faibles, s'écrit :

$$\sigma_{,m}^{km} = \rho g z_{,k} + \rho Z_L \Phi_{,k} \tag{5.96}$$

Le champ de P_L^* détermine le flux de masse de la phase liquide par rapport à la phase solide par la relation (5.92) que l'on rappelle :

$$v_L^k - v_S^k = -\frac{L_L}{\rho_L}\left(\frac{P_{L,k}^*}{\rho_L^*} - \frac{3K\beta\varepsilon_{,k}^{mm}}{\rho_S} + g z_{,k}\right) - \frac{L_L Z_L + L_{L\Phi}}{\rho_L}\Phi_{,k}$$

A ces équations, il faut ajouter les bilans de matière (2.39) des phases liquide et solide qui, en l'absence de réaction chimique de changement de phase, deviennent :

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial t} = -\left(\rho_L v_L^k\right)_{,k} \tag{5.97}$$

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = -\left(\rho_S v_S^k\right)_{,k} \tag{5.98}$$

L'existence du potentiel énergie libre :

$$\Psi = \Psi\left(\varepsilon^{km}, T, w_e, n_+, n_-\right) \tag{5.99}$$

fournit des relations complémentaires.

Pour établir une relation de consolidation de la forme :

$$\varepsilon^{km} = f\left(\sigma^{km}, P_L^*, T, w_e, n_+, n_-\right) \tag{5.100}$$

il faudrait pouvoir résoudre les problèmes mécaniques dans la phase solide et dans la phase liquide, et faire appel à des relations rendant compte de la condition aux limites entre les phases. Compte tenu de la complexité géométrique des interfaces et des phénomènes qui s'y développent, ce problème n'est pas résolu théoriquement pour l'instant. Il est donc nécessaire de poser des hypothèses simplificatrices pour aborder ce problème.

5.5.2 Théorie de la consolidation de Biot

Une approche de la consolidation a été donnée par Biot [1941] dans le cas isotherme d'un sol élastique et saturé par de l'eau pure. La relation (5.100) s'écrit alors :

$$\varepsilon^{km} = f\left(\sigma^{km}, P_L^*\right) \tag{5.101}$$

Biot suppose que l'incrément de la teneur en eau est une fonction linéaire de la trace de la contrainte σ^{km} et de la pression P_L^*. Cet incrément s'écrit :

$$\Delta w_e = \frac{1}{3H}\sigma^{kk} + \frac{P_L^*}{R} \tag{5.102}$$

où H et R sont des coefficients "physiques". Les relations de l'élasticité permettent de passer de la trace de σ^{km} à la trace de ε^{km}. La relation précédente peut alors se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta P_L^*}{Q} = \Delta w_e - \theta \varepsilon^{kk} \tag{5.103}$$

Dans cette équation, les coefficients Q et θ sont définis par :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{R} - \frac{\theta}{H} \tag{5.104}$$

$$\theta = \frac{2\,(1+\nu)\,G}{3\,(1-2\nu)\,H} \tag{5.105}$$

où G est le module de cisaillement. L'interprétation physique des coefficients H et R introduits par Biot est la suivante :

- $1/H$ est la mesure de la compressibilité du sol sous un changement de pression d'eau :

$$\Delta \varepsilon^{kk} = -\frac{\Delta P_L^*}{H} \tag{5.106}$$

- $1/R$ est la mesure du changement de teneur en eau pour un changement de la pression d'eau :

$$\Delta w_e = -\frac{\Delta P_L^*}{R} \tag{5.107}$$

5.5.3 Application de la théorie générale au problème de Biot

Si l'on considère le problème posé par Biot, la relation (5.45) s'écrit :

$$\Delta \mu_e = \frac{1}{\rho_S}\left(d_w \Delta w_e - 3K\beta\Delta\varepsilon^{kk}\right) \tag{5.108}$$

Dans le cas d'un liquide pur, le potentiel chimique massique peut être directement relié à la pression [Guggenheim 1965] :

$$\mu_e = \mu_e^0 + \frac{P_L^*}{\rho_e^*} \tag{5.109}$$

soit :

$$\Delta P_L^* = \frac{\rho_e^*}{\rho_S}\left(d_w \Delta w_e - 3K\beta\Delta\varepsilon^{kk}\right) \tag{5.110}$$

Avec les relations de l'élasticité :

$$K = \frac{E}{3\,(1-2\nu)} \tag{5.111}$$

$$G = \frac{E}{2\,(1+\nu)} \tag{5.112}$$

la relation (5.105)s'écrit :

$$\theta = \frac{K}{H} \tag{5.113}$$

L'identification de (5.103) avec (5.110) donne :

$$\frac{\rho_e^*}{\rho_S} d_w = Q \tag{5.114}$$

et :

$$3\frac{\rho_e^*}{\rho_S}\beta = \frac{Q}{H} \tag{5.115}$$

Ces relations permettent de passer des coefficients d_w et β aux coefficients de Biot $1/H$ et $1/R$.

On voit avec la relation (5.110) que les hypothèses de Biot sont tout à fait équivalentes à la linéarisation du potentiel énergie libre au voisinage d'un état de référence.

5.5.4 Généralisation de la théorie de la consolidation au cas d'un électrolyte

Dans le cas d'un électrolyte aqueux, le potentiel chimique de l'eau est donné par la relation (3.31) que l'on rappelle :

$$\mu_e = \mu_e^0 + \frac{P_L^* - \Pi}{\rho_e^*}$$

Avec la relation (5.45), il vient :

$$\Delta P_L^* = \frac{\rho_e^*}{\rho_S}\left(d_w \Delta w_e - 3K\beta\Delta\varepsilon^{kk} + d_T^w \Delta T - d_+^w \Delta n_+ - d_-^w \Delta n_-\right) + \Delta\left(C_L^* RT\left(X_+ + X_-\right)\right) \tag{5.116}$$

Cette expression généralise la relation de consolidation de Biot au cas d'un électrolyte et donne la variation de la pression interstitielle en fonction des incréments de w_e, ε, T, n_+, n_-.

5.6 Conclusion du chapitre 5

La linéarisation de l'énergie libre a fait apparaître un nombre important de coefficients dans la relation de transport de la phase liquide. Des expressions de ces coefficients ont été proposés dans le cas d'une phase liquide considérée comme une solution diluée.

Dans le cas indéformable, l'expression de la relation de transport électro-osmotique à partir de ces coefficients coïncide avec celle qui a été établie dans le chapitre 3.

Chapitre 6

Essais de consolidation mécanique et électrique sur du gel d'agar-agar

6.1 Objectifs de l'étude expérimentale

L'objectif de ce chapitre est l'étude du **couplage entre transport électro-osmotique et déformation** dans le cas du gel d'agar-agar.

Une étude antérieure a montré que le gel d'agar-agar saturé présente un comportement mécanique élastique lors d'essais rhéologiques non drainés [Mrani 1993]. On fait donc a priori l'hypothèse que la matrice poreuse du gel présente un comportement élastique pour les essais de consolidation drainés. Cependant, les essais montrent que ce comportement est plus complexe.

On procédera donc de la manière suivante :
- essais de consolidation mécanique ;
- comparaison et interprétation à partir d'un modèle de comportement élastique ;
- comparaison et interprétation à partir d'un modèle de comportement visco-élastique ;
- essais de consolidation mécanique et électrique pour mettre en évidence le couplage transport électro-osmotique - déformation.

6.2 Consolidation mécanique du gel d'agar-agar

6.2.1 Principe des essais et dispositif expérimental

De manière à analyser le comportement rhéologique du gel d'agar-agar, des essais œdométriques de consolidation mécanique sont effectués. Les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions que ceux utilisés au chapitre 4 et la teneur en eau visée est la même ($w_e = 13,3$).

Une cellule cylindrique indéformable et imperméable (cellule œdométrique), est réalisée en

FIG. 6.1 – Photo de la cellule de consolidation en Plexiglas.

Plexiglas (fig. 6.1). La partie inférieure de la cellule est fermée par un couvercle en Plexiglas et l'étanchéité est assurée par un joint plat. L'échantillon est placé dans la cellule et recouvert d'une pierre poreuse indéformable, saturée en eau et de perméabilité très grande devant celle du gel (fig. 6.2).

Une force verticale descendante F_0 est appliquée sur sa face supérieure à l'aide d'un piston infiniment perméable (essai drainé). Pour cela, un plateau est maintenu en liaison glissière suivant l'axe vertical (O, z) par rapport à la cellule au moyen de deux douilles à billes (fig. 6.3). Il appuie sur la pierre poreuse par l'intermédiaire d'un tube cylindrique. La force F_0 est appliquée sur l'échantillon au moyen de masses posées sur le plateau.

En prévision des essais de consolidation mécanique et électrique (paragraphe 6.3), deux électrodes plates en acier sont usinées. La première est placée au fond de la cellule, entre le bouchon et l'échantillon ; la deuxième est placée sur la pierre poreuse. Elles sont reliées à un générateur de tension qui n'est branché que pour les essais de consolidation électrique.

L'évolution de la déformation du gel est caractéristique de son comportement rhéologique et hydrique. Un comparateur électronique micrométrique, de marque Mitutoyo, mesure le déplacement du plateau. Relié à un ordinateur, il permet l'acquisition des données.

La déformation radiale de l'échantillon étant nulle, ce dispositif permet de se limiter à un problème unidimensionnel suivant l'axe (O, z) de la cellule. Toutes les grandeurs physiques liées à ce problème sont fonctions uniquement de la cote z variant de 0 à H (hauteur de l'échantillon) et du temps t.

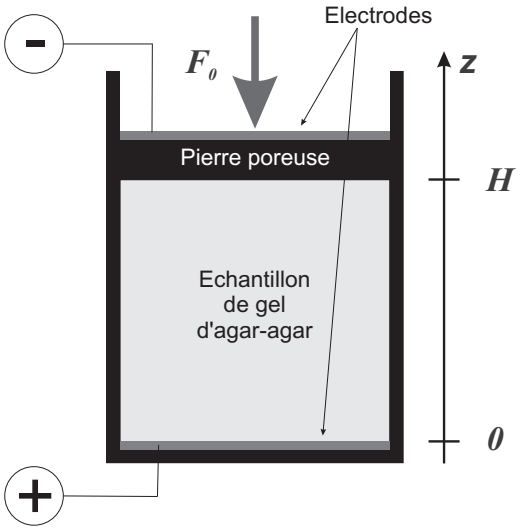

FIG. 6.2 – Principe du dispositif expérimental de consolidation.

FIG. 6.3 – Photo du dispositif expérimental de consolidation.

6.2.2 Modèle élastique en l'absence de champ électrique

Cadre général

Le comportement de l'échantillon est modélisé en utilisant l'incompressibilité des grains solides et de la phase liquide :

$$\rho_S^* = \text{constante} \tag{6.1}$$

$$\rho_L^* = \text{constante} \tag{6.2}$$

et en négligeant la pesanteur et les forces d'inertie. La mise en équation fait appel aux lois de conservation (bilan de matière et bilan de quantité de mouvement, chapitre 2), de transport (loi de Darcy étendue au cas d'un électrolyte, chapitre 3) et de comportement (modèle élastique, hypothèse de Terzaghi pour le couplage hydromécanique).

La modélisation est effectuée dans le cas unidimensionnel, correspondant à l'essai œdométrique. L'axe O, z de la cellule œdométrique est vertical ascendant et l'origine est placée en bas de la cellule, du côté imperméable (fig. 6.2). Les grandeurs ne dépendent que de la cote z et de temps t. Ainsi, tout gradient d'une grandeur est ramené à sa dérivée partielle par rapport à la direction z.

On reste dans le cadre des petites déformations. Ainsi, le modèle porte sur la configuration initiale, non déformée. On considère donc que les caractéristiques hydrauliques et mécaniques du gel sont constantes dans le temps et dans l'espace.

On note $u = u(z,t)$ la seule composante non nulle du vecteur déplacement du squelette et $v_S = v_S^z(z,t)$ la seule composante non nulle du vecteur vitesse du squelette. Il vient :

$$v_S = \frac{\partial u}{\partial t} \tag{6.3}$$

La relation de **compatibilité** liant la déformation $\varepsilon = \varepsilon^{zz}$ de la matrice poreuse dans la direction z au déplacement u s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial z} \tag{6.4}$$

Dans la configuration unidimensionnelle adoptée, le **bilan de matière** (2.39) pour les phases solide et liquide s'écrit, en l'absence de réaction chimique :

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_\alpha v_\alpha)}{\partial z} = 0 \qquad \alpha = S, L \tag{6.5}$$

L'incompressibilité (6.1) et (6.2) des phases permet, en utilisant la relation (2.7), de faire apparaître la fraction volumique ϕ_α de la phase α dans l'équation ci-dessus, ce qui donne :

$$\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial (\phi_\alpha v_\alpha)}{\partial z} = 0 \tag{6.6}$$

En sommant la relation précédente sur les phases solide et liquide et en utilisant la relation $\phi_L + \phi_S = 1$, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial z}(\phi_S v_S + \phi_L v_L) = 0 \tag{6.7}$$

ou, en faisant apparaître la porosité du milieu poreux à l'aide de $\phi_L = \phi$ et $\phi_S = 1 - \phi$:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left((1-\phi)\, v_S + \phi v_L\right) = 0 \tag{6.8}$$

La définition (3.51) de la vitesse relative q permet de réduire la relation ci-dessus à :

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(v_S + q\right) = 0 \tag{6.9}$$

Avec la condition à la limite :

$$z = 0 : v_S = 0 \tag{6.10}$$

et la condition d'imperméabilité :

$$z = 0 : q = 0 \tag{6.11}$$

l'intégration de l'équation (6.9) entre $z = 0$ et z conduit à :

$$v_S + q = 0 \tag{6.12}$$

Cette équation traduit les bilans de masse des phases liquide et solide.

On pose comme hypothèse que le terme relatif au gradient de déformation est négligeable devant le terme relatif au gradient hydraulique dans l'équation (5.92). Ainsi, en l'absence de champ électrique, cette équation correspond à la **loi de Darcy** qui s'écrit dans le cas unidimensionnel :

$$q = -\frac{k_H}{\mu}\frac{\partial P_L^*}{\partial z} \tag{6.13}$$

Avec les relations (6.3) et (6.13), l'équation de conservation (6.12) conduit à :

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k_H}{\mu}\frac{\partial P_L^*}{\partial z} = 0 \tag{6.14}$$

En négligeant la pesanteur et les forces d'inertie, l'**équation d'équilibre mécanique** (2.67) s'écrit :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = 0 \tag{6.15}$$

où $\sigma = \sigma^{zz}$ correspond à la contrainte normale dans la direction z.

On introduit la contrainte effective σ_{eff}^{km} en adoptant l'**hypothèse de Terzaghi**, qui consiste à décomposer la contrainte totale en la somme de la contrainte effective au niveau du squelette σ_{eff}^{km} et de la pression interstitielle de l'eau P_L^* [Coussy 2004], ce qui donne :

$$\sigma^{km} = \sigma_{\text{eff}}^{km} - P_L^* \delta^{km} \tag{6.16}$$

soit, dans le cas unidimensionnel :

$$\sigma = -P_L^* + \sigma_{\text{eff}}$$

où $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{eff}}^{zz}$ est la contrainte effective dans la direction z. En utilisant cette décomposition et l'équilibre mécanique (6.15), l'équation (6.14) se met sous la forme :

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k_H}{\mu}\frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial z} = 0 \tag{6.17}$$

L'équation de conservation (6.17) doit être complétée par un modèle de comportement de la forme :

$$\sigma_{\text{eff}} = f\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) \tag{6.18}$$

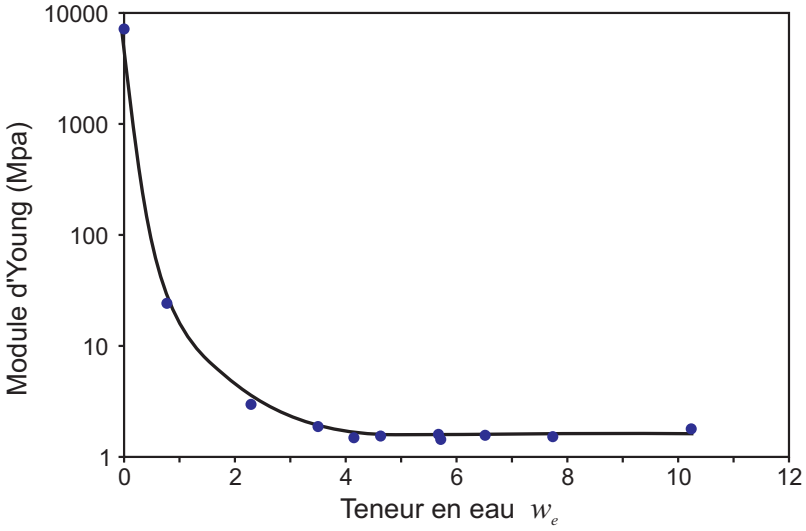

FIG. 6.4 – Variation du module d'Young du gel d'agar-agar en fonction de la teneur en eau w_e [Mrani et al. 1995].

Choix du comportement élastique

Mrani et al. [1995] ont montré que le gel d'agar-agar a un comportement macroscopique élastique en conditions non drainées. Ils ont déterminé la variation du module d'Young et du coefficient de Poisson en fonction de la teneur en eau du gel par des essais de compression simple et par des mesures sans contact basées sur la propagation des ondes ultrasonores. Les résultats sont reportés sur la figure 6.4. On peut remarquer que le module d'Young est pratiquement constant sur une large gamme de teneur en eau. Il augmente brutalement en dessous de 300% de teneur en eau environ.

On considère que la matrice poreuse a un comportement élastique linéaire. La déformation ε de la matrice solide est alors reliée à la contrainte effective σ_{eff}^{km} par :

$$\varepsilon^{km} = \frac{1+\nu_S}{E_S}\sigma_{\text{eff}}^{km} - \frac{\nu_S}{E_S}\left(\sigma_{\text{eff}}^{xx} + \sigma_{\text{eff}}^{yy} + \sigma_{\text{eff}}\right)\delta^{km} \tag{6.19}$$

où E_S est le module d'Young de la matrice solide et ν_S son coefficient de Poisson. Comme les déformations latérales sont nulles, on a :

$$\varepsilon^{xx} = \varepsilon^{yy} = 0 \tag{6.20}$$

$$\sigma_{\text{eff}}^{xx} = \sigma_{\text{eff}}^{yy} \tag{6.21}$$

En combinant ces trois relations, il vient :

$$\varepsilon^{xx}\left(1+\nu_S\right)\sigma_{\text{eff}}^{xx} - \nu_S\left(2\sigma_{\text{eff}}^{xx} + \sigma_{\text{eff}}\right) = 0 \tag{6.22}$$

soit :

$$\sigma_{\text{eff}}^{xx} = \frac{\nu_S}{1-\nu_S}\sigma_{\text{eff}} \tag{6.23}$$

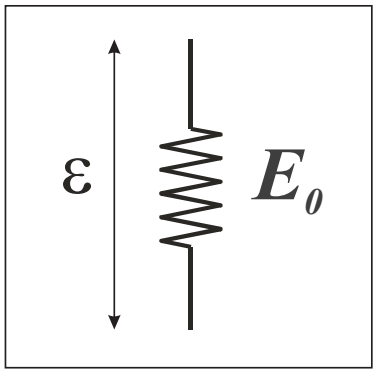

FIG. 6.5 – Modèle élastique utilisé pour représenter la matrice poreuse.

La relation (6.19) appliquée $\varepsilon^{zz} = \varepsilon$ donne :

$$\varepsilon = \frac{1+\nu_S}{E_S}\sigma_{\text{eff}} - \frac{\nu_S}{E_S}\left(2\sigma_{\text{eff}}^{xx} + \sigma_{\text{eff}}\right) \tag{6.24}$$

soit, en tenant compte de la relation (6.23) :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1-\nu_S}{(1+\nu_S)(1-2\nu_S)}E_S\varepsilon \tag{6.25}$$

On introduit alors le module œdométrique E_0 de la matrice poreuse par :

$$E_0 = \frac{1-\nu_S}{(1+\nu_S)(1-2\nu_S)}E_S \tag{6.26}$$

Il vient :

$$\sigma_{\text{eff}} = E_0\varepsilon \tag{6.27}$$

On peut schématiser le comportement de la matrice poreuse par un modèle élastique (fig. 6.5).

En utilisant les relations (6.4) et (6.27), l'équation (6.17) s'écrit :

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k_H E_0}{\mu}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0 \tag{6.28}$$

La **condition initiale** et les **conditions aux limites** se traduisent par :

$$t = 0 : u(z,0) = 0 \tag{6.29}$$

$$z = 0 : u(0,t) = 0 \tag{6.30}$$

$$z = H : \sigma(H,t) = \frac{F_0}{S} \tag{6.31}$$

$$z = H : P_L^*(H,t) = 0 \tag{6.32}$$

Dans ces équations, S est la section de la surface supérieure de l'échantillon, sur laquelle est appliquée la force F_0.

L'équation (6.28) est une équation différentielle en u. Ainsi, il faut que les conditions initiales et les conditions aux limites soient exprimées en fonction de u. Combinées à la décomposition (6.16) de la contrainte totale, les conditions (6.31) et (6.32) conduisent à :

$$z = H : \sigma_{\text{eff}}(H, t) = \frac{F_0}{S} \tag{6.33}$$

Avec les relations (6.27) et (6.4), cette condition s'écrit en déplacement :

$$\left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{z=H} = \frac{1}{E_0}\frac{F_0}{S} \tag{6.34}$$

En tenant compte de la condition (6.31), l'équation (6.15) devient :

$$\sigma = \frac{F_0}{S} \tag{6.35}$$

Cette équation exprime le fait que la contrainte totale supportée par le milieu poreux correspond en tout point et tout instant à la contrainte appliquée sur sa face supérieure. C'est donc la répartition de la contrainte, entre la phase solide et la phase liquide, qui évolue dans le temps et dans l'espace.

Solution analytique

Compte tenu des conditions aux limites (6.30) et (6.34), la **solution analytique** de l'équation (6.28) s'écrit [Carslaw et Jaeger 1959, Coussy 2004], pour $u_H(t) = u(H, t)$:

$$u_H(t) = \frac{F_0}{S}\frac{H}{E_0}\left[1 - \sum_{n=1}^{\infty}\frac{2}{\left[\left(n-\frac{1}{2}\right)\pi\right]^2}\exp\left[-\frac{E_0 k_H}{\mu}\left(\left(n-\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{H}\right)^2 t\right]\right] \tag{6.36}$$

Pour un temps infini, on retrouve :

$$\varepsilon(t=\infty) = \frac{u_H(t=\infty)}{H} = \frac{1}{E_0}\frac{F_0}{S} \tag{6.37}$$

qui correspond à la réponse élastique de la phase solide.

Application numérique et interprétation physique

Il est possible de donner une illustration de cette solution analytique en faisant une application numérique avec les valeurs suivantes :

- force appliquée $F_0 = 90$ N ;
- section $S = 28,3$ cm^2 ;
- hauteur $H = 57$ mm ;
- module œdométrique $E_0 = 1$ MPa ;
- perméabilité intrinsèque $k_H = 1.10^{-17}$ m^2 ;
- viscosité dynamique de l'eau à 25°C $\mu = 8,91.10^{-4}$ Ns/m^2.

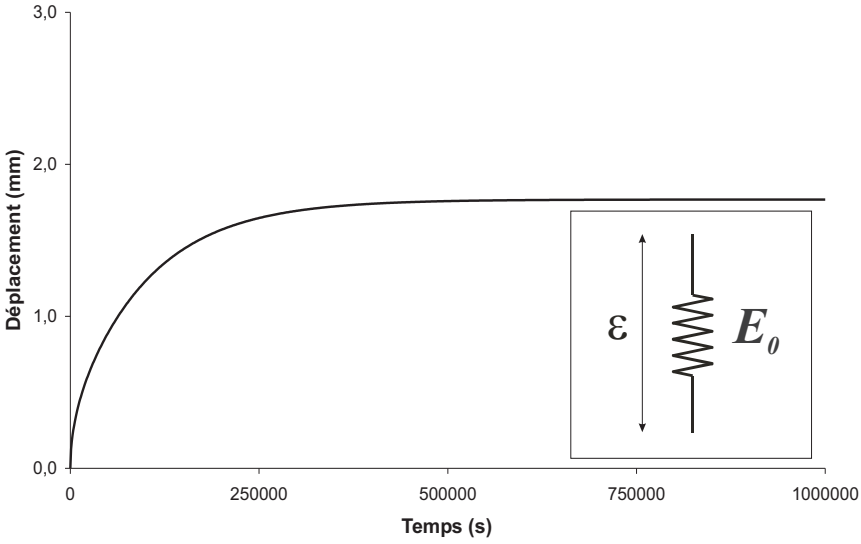

FIG. 6.6 – Solution analytique du déplacement de la surface supérieure de l'échantillon déterminée d'après un modèle élastique.

Le résultat en déplacement de l'équation (6.36) est représenté sur la figure 6.6.

Dans le cas d'un essai **non drainé** réalisé sur une matrice poreuse **élastique**, la réponse à la sollicitation mécanique est immédiate, le milieu se déforme et reste immobile dans la configuration déformée, qui correspond à l'équilibre mécanique, soit $\varepsilon = F_0/SE$, où E est le module d'Young du gel.

Lorsque l'essai est réalisé en **conditions drainées** sur une matrice solide **élastique** (fig. 6.6), la sollicitation mécanique provoque la filtration de la phase liquide au sein du milieu poreux, ce qui entraîne un retard dans le retour à l'équilibre. Ce retard correspond sur la figure à la partie située approximativement entre $t = 0$ s et $t = 500000$ s. Le temps de retour à l'équilibre est d'autant plus long que le milieu poreux est faiblement perméable. La deuxième partie de la courbe ($t > 500000$ s) correspond à l'état d'équilibre hydrique et mécanique ; celui-ci est identifié par une asymptote horizontale, qui correspond à la valeur limite vers laquelle tend le déplacement. La déformation correspond alors à la réponse élastique de la matrice poreuse donnée par (6.37), soit $\varepsilon = F_0/SE_0$.

Il est alors possible d'interpréter l'évolution de la répartition des contraintes au cours de l'essai : lorsque la sollicitation mécanique est appliquée, la phase liquide "encaisse" la pression exercée sur la pierre poreuse ; sous l'effet de cette pression, le liquide sort de la matrice poreuse suivant la loi de Darcy, ce qui tend à diminuer la pression interstitielle (pression de la phase liquide à l'échelle des pores) ; la contrainte est progressivement récupérée par la phase solide ; à la fin de l'essai, la pression de la phase liquide est nulle alors que le squelette solide supporte entièrement la contrainte appliquée ; le milieu se retrouve en équilibre mécanique et hydrique et reste immobile.

6.2.3 Protocole expérimental, résultats et observations

Trois essais œdométriques sont réalisés :

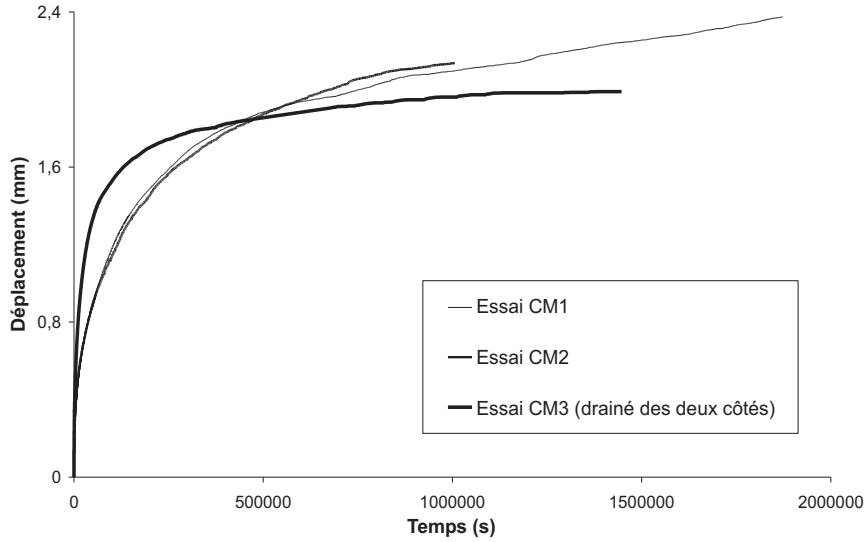

FIG. 6.7 – Déplacement de la surface supérieure du gel au cours d'essais de consolidation mécanique sur des échantillons de gel d'agar-agar.

- Les deux premiers essais de consolidation mécanique ($CM1$ et $CM2$) sont réalisés dans des conditions identiques. Les échantillons de gel ont un diamètre $D = 60$ mm et une hauteur $H = 57$ mm. La masse totale posée sur le gel (pierre poreuse, tube cylindrique, plateau, masses) vaut 9170 g, ce qui correspond à une force $F_0 = 90$ N. La durée des essais est : 520 heures pour $CM1$, 280 heures pour $CM2$.
- Le troisième essai ($CM3$) est légèrement différent : la cellule n'est pas fermée et l'échantillon est placé entre deux pierres poreuses. Ainsi, le gel est drainé des deux côtés. Les dimensions de l'échantillon sont : $D = 64$ mm, $H = 40,1$ mm. La masse posée sur le gel vaut 9129 g, soit $F_0 = 89,6$ N. L'essai dure 474 heures.

Lors des essais, le gel se contracte sous l'effet de la contrainte mécanique extérieure et une partie de l'eau est exclue ; on parle alors de synérèse. L'évolution du déplacement de la face supérieure du gel est reportée sur la figure 6.7. On peut noter une bonne reproductibilité entre les essais $CM1$ et $CM2$. La déformation axiale finale vaut $4,17\%$ pour l'essai $CM1$, $3,75\%$ pour l'essai $CM2$, 4,97% pour l'essai $CM3$.

Les courbes de la figure 6.7 ont presque l'allure d'un essai de consolidation réalisé sur un matériau élastique, comme décrit dans le paragraphe précédent. Cependant, une différence majeure existe : le déplacement ne tend pas vers une valeur limite ; ceci est particulièrement visible pour les essais $CM1$ et $CM2$.

Les **essais drainés** réalisés sur le gel d'agar-agar (fig. 6.7) montrent qu'il y a bien un retard, dû à la filtration, dans le retour à l'équilibre (première partie de la courbe). Cependant, l'équilibre n'est jamais atteint, la courbe tend vers une asymptote oblique. Ceci traduit le **comportement visco-élastique** de la matrice solide du gel, ce qui correspond à un vieillissement du matériau. Le temps caractéristique de cette viscosité est grand, son effet se fait surtout sentir sur la deuxième partie de la courbe.

On peut avancer des hypothèses pour expliquer ce phénomène de vieillissement :

- De par sa nature organique, le gel a tendance à se dégrader au cours du temps. Une étude [Aymard et al. 2001] a montré que la structure d'un gel d'agar-agar est largement altérée s'il reste soumis à une contrainte thermique pendant plusieurs semaines. On peut imaginer que la contrainte mécanique a le même effet, et qu'elle accélère la dégradation du gel.
- Le gel est formé par un réseau tridimensionnel continu de macromolécules ; sa résistance mécanique est liée à son degré de réticulation, c'est à dire au nombre de nœuds liant les chaînes de molécules entre elles. La contrainte mécanique peut avoir tendance à détruire ces réticulations, et donc à fragiliser le gel.

Les résultats expérimentaux montrent que **le modèle élastique n'est pas suffisant** pour décrire le comportement du gel d'agar-agar lors des essais de consolidation. Un modèle de comportement visco-élastique doit être établi, pour prendre en compte le vieillissement du gel.

6.2.4 Modèle visco-élastique en l'absence de champ électrique

Mise en équation

Le comportement visco-élastique de la matrice solide est maintenant représenté par un modèle de Poynting-Thomson (fig. 6.8). Ce modèle permet de prendre en compte une élasticité et une viscosité de la matrice. Ici, la viscosité η n'a pas de sens physique, elle correspond à un paramètre qu'il est nécessaire de prendre en compte pour décrire le vieillissement du gel.

Dans ces conditions, la déformation totale de la matrice solide s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial z} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \tag{6.38}$$

et ces déformations ε_0 et ε_1 sont liées à la contrainte effective σ_{eff} par les relations :

$$\sigma_{\text{eff}} = E_0 \varepsilon_0 \tag{6.39}$$

$$\sigma_{\text{eff}} = E_1 \varepsilon_1 + \eta \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial t} \tag{6.40}$$

où E_0 et E_1 sont les modules œdométriques et η la viscosité caractérisant la matrice poreuse.

En combinant les équations (6.38) et (6.39), il vient :

$$\varepsilon_1 = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\sigma_{\text{eff}}}{E_0} \tag{6.41}$$

En tenant compte du fait que la viscosité η est constante, l'intégration de (6.40) donne :

$$\eta \varepsilon_1 = \int_0^t \left[\sigma_{\text{eff}} - E_1 \varepsilon_1\right] dt \tag{6.42}$$

On peut utiliser (6.41) pour remplacer ε_1 dans cette dernière relation. On obtient :

$$\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\sigma_{\text{eff}}}{E_0} = \frac{1}{\eta} \int_0^t \left[\sigma_{\text{eff}} \left(1 + \frac{E_1}{E_0}\right) - E_1 \frac{\partial u}{\partial z}\right] dt \tag{6.43}$$

soit, en dérivant par rapport à z :

$$\frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial z} = E_0 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{E_0 + E_1}{\eta} \int_0^t \frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial z} dt + \frac{E_0 E_1}{\eta} \int_0^t \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} dt \tag{6.44}$$

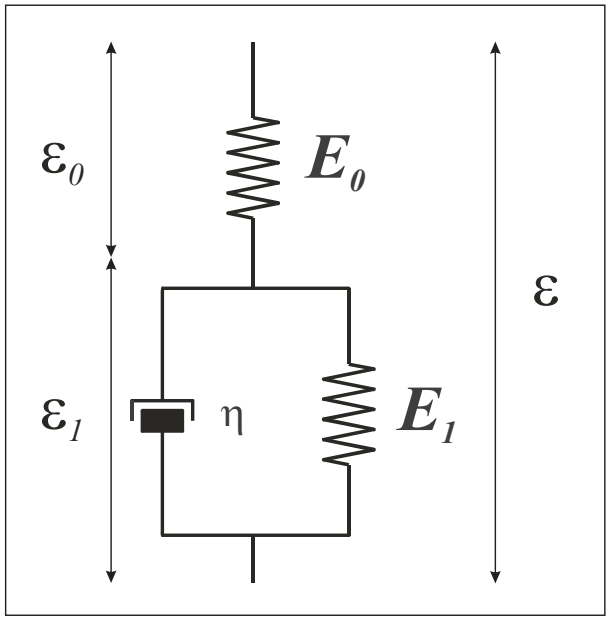

FIG. 6.8 – Modèle visco-élastique utilisé pour représenter la matrice poreuse (modèle de Poynting-Thomson).

En introduisant (6.17) dans cette équation, il vient :

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k_H E_0}{\mu}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{E_0 + E_1}{\eta}u = \frac{k_H E_0}{\mu}\frac{E_1}{\eta}\int_0^t \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}dt \tag{6.45}$$

Cette équation différentielle peut être comparée à celle qui a été établie dans le modèle élastique (6.28). On voit apparaître deux termes complémentaires qui traduisent la prise en compte de la viscosité.

Comme pour le modèle élastique, la **condition initiale** et les **conditions aux limites** sont :

$$\begin{aligned} t = 0 &: u(z,0) = 0 \\ z = 0 &: u(0,t) = 0 \\ z = H &: \sigma(H,t) = \frac{F_0}{S} \\ z = H &: P_L^*(H,t) = 0 \end{aligned}$$

et ces deux dernière équations entraînent :

$$z = H : \sigma_{\text{eff}}(H,t) = \frac{F_0}{S} \tag{6.46}$$

Dans le but de traduire en déplacement cette dernière condition aux limites, on pose :

$$f(t) = \left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{z=H} \tag{6.47}$$

La relation (6.38) permet d'obtenir :

$$f = \varepsilon_0|_{z=H} + \varepsilon_1|_{z=H} \tag{6.48}$$

En combinant ce résultat avec les relations (6.39) et (6.40), on peut écrire :

$$E_0\, \varepsilon_0|_{z=H} = E_1\, [f - \varepsilon_0|_{z=H}] + \eta \left[\frac{df}{dt} - \left.\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial t}\right|_{z=H}\right] \tag{6.49}$$

Les relations (6.39) et (6.46) donnent :

$$\varepsilon_0|_{z=H} = \frac{F_0}{SE_0} \tag{6.50}$$

$$\left.\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial t}\right|_{z=H} = 0 \tag{6.51}$$

Il vient alors :

$$f' + \frac{E_1}{\eta} f = \frac{F_0}{\eta S}\left(1 + \frac{E_1}{E_0}\right) \tag{6.52}$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme :

$$f\,(t) = \frac{F_0}{E_1 S}\left(1 + \frac{E_1}{E_0}\right) + K \exp\left(-\frac{E_1}{\eta} t\right) \tag{6.53}$$

La constante K est déterminée grâce à la condition initiale :

$$t = 0 : \begin{cases} \varepsilon_1 = 0 \\ \varepsilon_0 = \dfrac{1}{E_0}\dfrac{F_0}{S} \end{cases} \tag{6.54}$$

soit :

$$f\,(t = 0) = \frac{1}{E_0}\frac{F_0}{S} \tag{6.55}$$

et :

$$K = -\frac{1}{E_1}\frac{F_0}{S} \tag{6.56}$$

La condition aux limites en $z = H$ peut finalement être traduite sous la forme :

$$f\,(t) = \left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{z=H} = \frac{1}{E_0}\frac{F_0}{S} + \frac{1}{E_1}\frac{F_0}{S}\left[1 - \exp\left(-\frac{E_1}{\eta} t\right)\right] \tag{6.57}$$

L'équation différentielle (6.45) n'admet pas de solution analytique. En conséquent, un développement numérique est nécessaire.

Résolution numérique

Un schéma implicite est choisi pour l'évolution temporelle. L'intégrale intervenant comme un terme source dans le membre de droite de l'équation (6.45) est calculée par une méthode des trapèzes.

La discrétisation des équations est faite à l'aide des différences finies sur un maillage 1D régulier (fig. 6.9). Les déplacements sont calculés sur les nœuds, alors que les contraintes sont déterminées entre les nœuds. Ainsi, une demi-maille est nécessaire en haut de l'échelle de maillage.

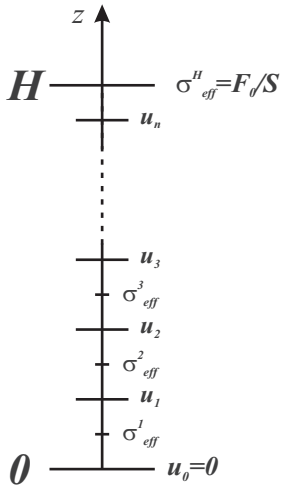

FIG. 6.9 – Schéma du maillage adopté pour la résolution numérique du problème visco-élastique.

Application numérique

Comme dans le cas du modèle élastique, on peut illustrer la solution de l'équation différentielle (6.45) en faisant une application numérique. Le jeu de valeurs choisi est le suivant :

- force appliquée $F_0 = 90$ N ;
- section $S = 28,3$ cm^2 ;
- hauteur $H = 57$ mm ;
- module œdométrique $E_0 = 1$ MPa ;
- module œdométrique $E_1 = 1$ MPa ;
- viscosité $\eta = 10^{12}$ Ns/m^2 ;
- perméabilité intrinsèque $k_H = 1.10^{-17}$ m^2 ;
- viscosité dynamique de l'eau à 25°C $\mu = 8,91.10^{-4}$ Ns/m^2.

La résolution numérique est réalisée sur 100 mailles et avec un pas de temps de 1000 s. Le déplacement d'un point de la surface du gel est représenté sur la figure 6.10.

On note la très bonne similitude avec les résultats expérimentaux représentés sur la figure 6.7. En comparant cette courbe avec celle de la solution élastique (fig. 6.6), l'influence de la viscosité est très nette, particulièrement dans la deuxième partie de la courbe, pour des temps longs.

6.2.5 Identification des paramètres

Méthode d'identification

Le modèle visco-élastique qui vient d'être établi au paragraphe 6.2.4 doit permettre d'identifier les paramètres rhéologiques du gel d'agar-agar d'après les résultats expérimentaux relevés au paragraphe 6.2.3. La valeur de la perméabilité intrinsèque est issue du chapitre 4 : on prend : $k_H = 1,33.10^{-17}$ m^2.

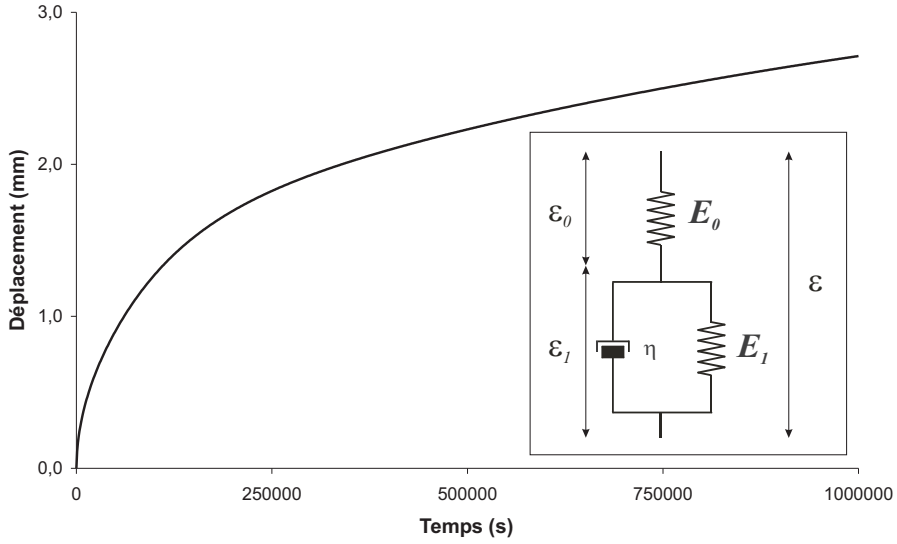

FIG. 6.10 – Application numérique de la résolution par différences finies du déplacement de la surface libre de l'échantillon déterminée d'après un modèle visco-élastique.

Cependant, il est difficile d'appliquer ce modèle directement aux résultats expérimentaux et de déterminer simultanément trois paramètres (E_0, E_1, η).

La réponse en déplacement du gel à une sollicitation mécanique dépend de la perméabilité intrinsèque du gel et des paramètres mécaniques de la matrice poreuse (élasticité, viscosité). Cependant, les échelles de temps de ces coefficients sont différentes. L'influence de la perméabilité et de E_0 est maximale dès l'application de la sollicitation mécanique. En revanche, l'effet de la viscosité η et de E_1 intervient sur une échelle de temps plus longue et se fait sentir principalement sur la deuxième partie de l'essai.

Ainsi, les deux modèles de comportement vont être utilisés :

- le modèle élastique doit permettre, à partir de la première partie de l'essai, d'effectuer une première estimation de E_0 ;
- le modèle visco-élastique doit permettre, à partir de l'essai complet et en utilisant les résultats du modèle élastique, de déterminer la rhéologie complète du gel d'agar-agar.

La courbe est divisée en deux parties. La première correspond aux "temps courts" ; elle est fortement influencée par l'élasticité de la matrice poreuse. La deuxième partie correspond aux "temps longs", elle est dictée, en grande partie, par la viscosité de la matrice. La limite entre ces deux parties est arbitrairement prise à 10000 secondes, soit un peu moins de trois heures.

Dans un premier temps, les valeurs expérimentales u_i^{exp} comprises dans les temps courts ($t < 10000$ s) sont comparées aux valeurs théoriques u_i^{mod} issues du modèle élastique. On applique à ce problème non-linéaire la méthode des moindres carrés pour minimiser l'écart κ défini par :

$$\kappa = \sum_{i=1}^{n} \left(u_i^{\text{mod}} - u_i^{\text{exp}} \right)^2 \tag{6.58}$$

et ainsi déterminer le module œdométrique E_0. La minimisation se fait sur SciLab 3.0 (fonction *lsqrsolve*), basée sur un algorithme de Levenberg-Marquardt.

Les 500 premières secondes des essais ne sont pas utilisées car elles correspondent à une sorte de "mise en place" de l'échantillon. La pierre poreuse a tendance à s'enfoncer légèrement dans le gel. De plus, il n'est pas possible d'exclure une légère déformation radiale. La position de la surface supérieure du gel n'est donc connue qu'à un facteur u_0 près, correspondant à l'erreur sur la position initiale. Ce paramètre est ajouté au modèle en tant qu'inconnue, de sorte que le problème revient à minimiser :

$$\kappa' = \sum_{i=1}^{n} \left(\left(u_i^{\text{mod}} + u_0 \right) - u_i^{\text{exp}} \right)^2 \tag{6.59}$$

Cette identification permet de faire une première estimation du module œdométrique E_0 et de déterminer le coefficient u_0.

Dans un deuxième temps, l'identification porte sur l'essai complet en le comparant au modèle visco-élastique. La méthode des moindres carrés et l'algorithme de Levenberg-Marquardt sont à nouveau utilisés. Le problème revient à minimiser κ' mais u_i^{mod} est maintenant issu du modèle visco-élastique et u_0 est la constante issue de la détermination dans le cas élastique. La valeur trouvée pour E_0 dans le cas élastique est prise comme valeur initiale pour E_0 et E_1. Les inconnues sont E_0, E_1 et η.

Retour sur les essais de consolidation

Parce qu'il est drainé des deux côtés, on se sert de la symétrie de l'essai $CM3$ pour le traiter dans les mêmes conditions que les essais $CM1$ et $CM2$.

La première identification porte sur les temps courts des essais de consolidation (500 s$< t <$ 10000 s). La figure 6.11 montre qu'il y a une très bonne similitude entre les résultats expérimentaux et le modèle élastique. Les résultats de l'identification sont :
- essai $CM1$: $E_0 = 1,02.10^6$ Pa, $u_0 = 8,47.10^{-5}$ m ;
- essai $CM2$: $E_0 = 1,18.10^6$ Pa, $u_0 = 1,17.10^{-4}$ m ;
- essai $CM3$: $E_0 = 1,03.10^6$ Pa, $u_0 = 3,41.10^{-5}$ m.

On remarque que le déplacement u_0 n'est pas négligeable. Le rapport entre u_0 et le déplacement total reste néanmoins inférieur à 0,5% dans les essais.

La valeur de E_0 est utilisée pour initier le coefficient E_0 dans le modèle visco-élastique. La valeur de u_0 est utilisée pour corriger le déplacement donné par le modèle théorique. Les résultats sont :
- essai $CM1$: $E_0 = 1,33.10^6$ Pa, $E_1 = 1,96.10^6$ Pa, $\eta = 1,20.10^{12}$ Ns/m^2 ;
- essai $CM2$: $E_0 = 1,56.10^6$ Pa, $E_1 = 1,90.10^6$ Pa, $\eta = 6,88.10^{11}$ Ns/m^2 ;
- essai $CM3$: $E_0 = 9,85.10^5$ Pa, $E_1 = 1,48.10^6$ Pa, $\eta = 2,51.10^{11}$ Ns/m^2.

La similitude entre les courbes issues du modèle visco-élastique et celles issues de l'expérience est bonne (fig. 6.12). Les valeurs déterminées sont légèrement différentes d'un essai à l'autre, même si celles des essais $CM1$ et $CM2$ sont proches. La difficulté à reproduire des échantillons identiques est sûrement à l'origine de ces différences. En effet, le gel

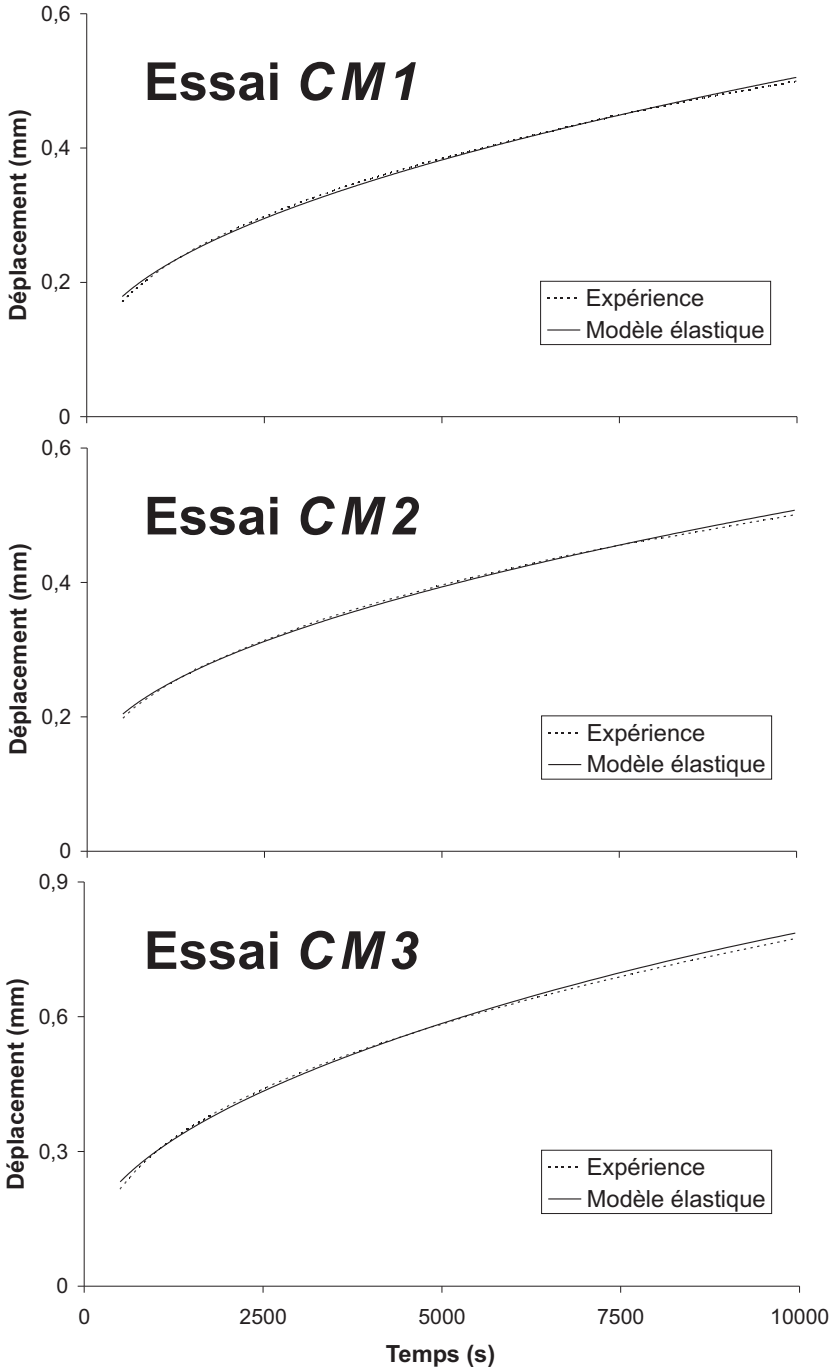

FIG. 6.11 – Comparaison entre le modèle élastique et les essais expérimentaux (pour les temps courts).

est très sensible aux conditions de gélification [Kusukawa et al. 1999, Aymard et al. 2001] qui influent fortement sur sa structure et ses caractéristiques. Ainsi, de légers changements dans la préparation des échantillons entraîne une réticulation et une organisation différente des chaînes de molécules ; ceci se traduit par un comportement mécanique différent de la matrice poreuse.

6.3 Consolidation mécanique et électrique du gel d'agar-agar

6.3.1 Principe

Dans cette partie, il s'agit d'appliquer simultanément une contrainte mécanique et un gradient de potentiel électrique dans l'échantillon. Le dispositif expérimental décrit dans le paragraphe 6.2.1 est conservé, mais le générateur de tension est allumé. Ainsi, on impose une différence de potentiel électrique entre les électrodes.

6.3.2 Modélisation

Pour modéliser le comportement du gel lors de l'essai de consolidation, on admet que le champ électrique n'agit pas directement sur la matrice poreuse, mais seulement sur la phase liquide en créant son déplacement au sein du squelette solide. Ainsi, le comportement de la matrice solide reste, dans le cas visco-élastique, décrit par les relations (6.39) et (6.40).

En présence d'un champ électrique, la relation de transport (6.13) est remplacée par la relation (3.76), qui s'écrit dans le cas unidimensionnel :

$$q = -\frac{k_H}{\mu}\frac{\partial P_L^*}{\partial z} - k_E\frac{E}{H} \tag{6.60}$$

et la relation (6.17) devient :

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k_H}{\mu}\frac{\partial \sigma_{\text{eff}}}{\partial z} = k\frac{E}{H} \tag{6.61}$$

Comme la loi de comportement (6.44) est identique au cas non électrique, la relation (6.45) s'écrit, en présence d'un champ électrique :

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{k_H}{\mu}E_0\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{E_0 + E_1}{\eta}u = \frac{k_H}{\mu}\frac{E_0 E_1}{\eta}\int_0^t \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}dt + k_E\frac{E}{H} \tag{6.62}$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites sont décrites par les relations (6.29), (6.30) et (6.57).

6.3.3 Résultats expérimentaux

L'essai de consolidation électro-mécanique (CEM) se déroule dans les mêmes conditions que les essais $CM1$ et $CM2$ (paragraphe 6.2.3, fig. 6.2). L'échantillon est de mêmes dimensions (diamètre $D = 60$ mm, hauteur $H = 57$ mm) et la force appliquée est identique ($F_0 = 90$ N). La tension $E = 3$ V est maintenue constante aux bornes des électrodes, la borne positive étant relié à l'électrode inférieure et la borne négative à l'électrode supérieure. Les expériences d'électro-osmose traitées dans le chapitre 4 ont montré que la phase liquide traverse le gel

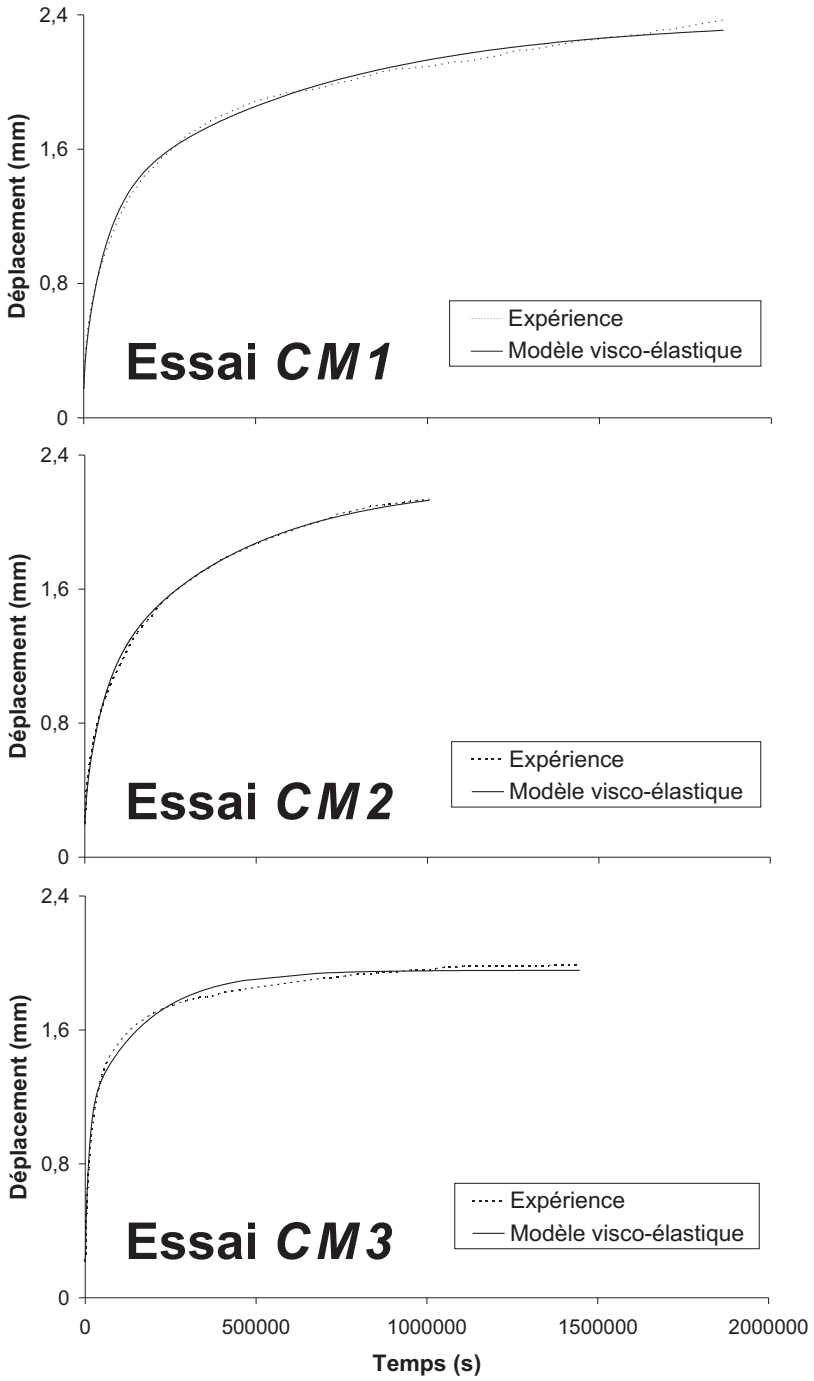

FIG. 6.12 – Comparaison entre le modèle visco-élastique et les essais expérimentaux.

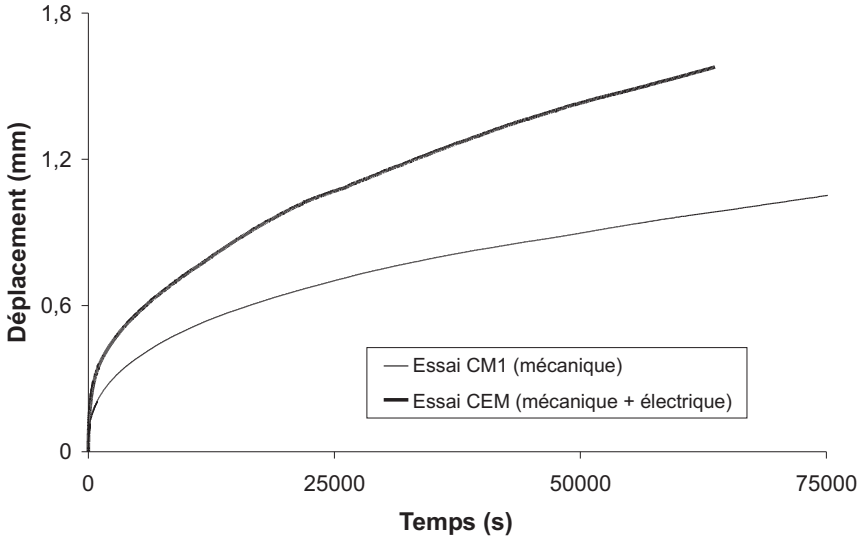

FIG. 6.13 – Déplacement de la surface supérieure du gel au cours d'essais de consolidation mécanique et électrique sur des échantillons de gel d'agar-agar.

d'agar-agar dans le sens anode - cathode. Ainsi, l'électrode positive est placée au fond de la cellule, l'électrode négative sur la pierre poreuse. L'essai dure près de 18 heures. La déformation axiale finale vaut $2,77\%$.

La figure 6.13 représente les mesures effectuées lors de l'essai CEM. Les valeurs du déplacement de l'essai $CM1$ sont également reportées sur la figure pour comparaison. L'influence du champ électrique est très nette, l'échantillon se comprime plus vite lors de l'essai électro-mécanique.

L'électrode supérieure se trouve au-dessus de la pierre poreuse, de sorte qu'on ne connaît pas le gradient de potentiel électrique effectivement appliqué à l'échantillon. On se limitera, en reprenant les coefficients rhéologiques trouvés dans le paragraphe précédent, à une comparaison entre le déplacement théorique de la surface libre du gel (issu du modèle visco-élastique) et le déplacement relevé expérimentalement.

6.3.4 Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle visco-élastique

Dans le but de comparer l'essai de consolidation électro-mécanique et le modèle visco-élastique, l'équation différentielle (6.62) est résolue numériquement. On utilise la méthode qui a servi dans le paragraphe 6.2.4 pour traiter l'équation (6.45).

Les valeurs prises pour les paramètres rhéologiques du modèle correspondent aux moyennes des valeurs identifiées pour les essais $CM1$ et $CM2$:

- $u_0 = 2,5.10^{-4}$ m ;
- $E/H = 7$ V/m ;
- $E_0 = 1,45.10^6$ Pa ;
- $E_1 = 1,93.10^6$ Pa ;

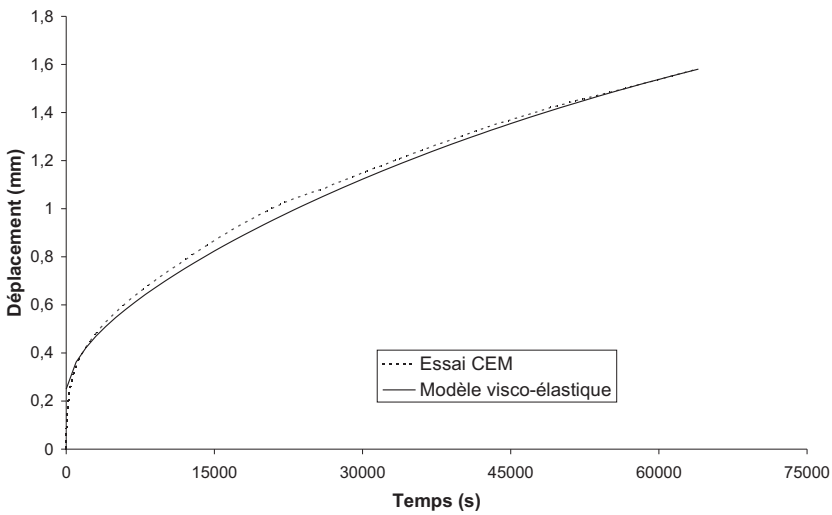

FIG. 6.14 – Comparaison entre l'essai de consolidation électro-mécanique et le modèle visco-élastique traité avec prise en compte du champ électrique.

- $\eta = 9,44.10^{11}$ Ns/m^2 ;
- $k_H = 1,22.10^{-9}$ m^2.s^{-1}.V^{-1}.

Les courbes expérimentale et théorique sont reportées sur la figure 6.14. On note une bonne similitude, ce qui tend à valider la relation de transport (3.76).

Pour faire une comparaison plus précise, il faudrait connaître le gradient électrique effectivement appliqué au gel, c'est à dire s'affranchir des chutes de potentiel dues à la pierre poreuse et au contact électrode-gel.

6.4 Conclusion du chapitre 6

Les essais de consolidation en condition drainée ont mis en évidence le comportement visco-élastique du gel d'agar-agar. A partir d'un modèle de Poynting-Thomson, de la relation de transport établie dans le chapitre 3 et de l'hypothèse de décomposition de la contrainte de Terzaghi, on a identifié les coefficients visco-élastiques de la matrice poreuse.

L'application simultanée de contraintes mécanique et électrique a souligné l'effet du champ électrique sur la consolidation. Le modèle théorique visco-élastique basé sur la relation de transport de la phase liquide et utilisé dans le cas électrique permet de décrire correctement le comportement du gel dans cet essai.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

A titre de conclusion, on rappellera les apports essentiels de cette étude.

Sur le plan théorique, la modélisation adoptée constitue un cadre dans lequel s'inscrivent les phénomènes de transfert de matière, en tenant compte de la présence d'un champ électrique et du couplage entre la mécanique et le transfert de fluide.

Parmi les résultats propres à cette étude, on peut citer :

- l'introduction du caractère ionique de la solution ;
- l'écriture de la dissipation à partir de l'inégalité fondamentale et la mise en évidence des phénomènes irréversibles ;
- l'expression des lois de transfert dans un milieu poreux en fonction de grandeurs mesurables, démarche indispensable si l'on veut confronter le modèle à l'expérience. En particulier, on a obtenu les lois de transfert de la phase liquide, du solvant, des charges électriques, en fonction de la pression interstitielle, de la pression osmotique et des champs gravitaire et électrique.
- pour faire apparaître le couplage entre la mécanique de la phase solide et le transfert de la phase liquide, on a prolongé la méthode désormais classique, basée sur la linéarisation de l'énergie libre, au cas d'un électrolyte, faisant ainsi apparaître de nouveaux coefficients liés à la présence d'ions.

Sur le plan expérimental, le banc d'électro-osmose mis au point a conduit à des résultats fiables quant à la validation des lois théoriques pour un biopolymère à forte porosité, le gel d'agar-agar. Les hypothèses permettant de réduire les couplages ont également été confirmées dans le cas simple de l'eau déminéralisée. La valeur de la perméabilité intrinsèque du gel d'agar-agar est en accord avec la littérature. Pour ce qui est du coefficient de perméabilité électro-osmotique, on note une bonne cohérence des valeurs déterminées malgré la difficulté à fixer le gradient de potentiel électrique et la sensibilité du gel aux conditions d'élaboration.

Les essais œdométriques ont infirmé, sur des temps longs, le comportement élastique du gel d'agar-agar. Cependant, il a été possible, en adoptant un modèle rhéologique visco-élastique, de reproduire le comportement global du gel, qui résulte de la rhéologie de la phase solide et de la filtration de la phase liquide. Associé aux mesures des coefficients de transport hydraulique et électro-osmotique, ce modèle décrit bien la consolidation du gel sous des sollicitations mécanique et électrique.

A la suite de cette étude, certaines perspectives sont ouvertes.

Sur le plan théorique, les résultats du chapitre 6 suggèrent d'introduire des comportements mécaniques plus complexes dans le modèle théorique établi au chapitre 2, avec notamment la prise en compte de la visco-élasticité. Il serait également intéressant pour de futures études expérimentales d'introduire la présence de plusieurs couples d'ions dans la solution.

Sur le plan expérimental, le banc d'électro-osmose réalisé s'est révélé fiable mais quelques évolutions sont envisageables :

- contrôle et asservissement du gradient électrique appliqué à l'échantillon pour affiner la détermination de la perméabilité électro-osmotique ;
- suppression du problème d'évaporation en charge hydraulique constante ;
- contrôle du pH pour permettre des essais électriques plus longs ;
- utilisation d'un sel dans la solution saturant le milieu poreux. Cette évolution provoquerait une augmentation de la conductivité de la solution, les phénomènes électrocinétiques seraient alors plus rapides. De plus, elle permettrait de s'affranchir du problème de la dissolution du CO_2 dans l'eau, et donc d'obtenir une plus grande stabilité de la conductivité de la solution dans le temps. Enfin, cela permettrait d'étudier l'influence de la concentration du sel sur le coefficient de perméabilité électro-osmotique ; en effet, lorsque la concentration ionique augmente, l'épaisseur de la double couche diffuse diminue [Mitchell 1993].

Le dispositif œdométrique doit subir quelques modifications dans le but d'éliminer les perturbations propres à l'électrolyse de la solution, en particulier le dégagement gazeux aux électrodes et le changement de pH entre les électrodes et le gel. Il serait intéressant de prendre en compte la consolidation osmotique du gel en utilisant de grosses molécules dans la solution.

L'étude doit également être prolongée pour d'autres gels. On peut penser à des gels de polyacrylamide pour lesquels on peut envisager une meilleure répétabilité lors de la réalisation des échantillons.

Enfin, il faut envisager la mise en solution de molécules chargées à fort poids moléculaire, dans le but d'étudier le comportement d'un milieu poreux déformable sous l'effet combiné de sollicitations mécanique, électrique et osmotique.

Bibliographie

Bibliographie

Acar, Y. B., Alshawabkeh, A. N. et Gale, R. J. : 1993, Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics, *Waste Management* **13**, 141–151.

Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M. et Parker, R. : 1995, Electrokinetic remediation : Basics and technology status, *Journal of Hazardous Materials* **40**, 117–137.

Alshawabkeh, A. N. et Acar, Y. B. : 1996, Electrokinetic remediation. II : Theoretical model, *Journal of Geotechnical Engineering* **122 (3)**, 186–196.

Altin, A. et Degirmenci, M. : 2005, Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation, *Science of the Total Environment* **337**, 1–10.

Alvarez-Ramirez, J., Martinez, R. et Diaz-Herrera, E. : 1997, Solution of poisson-boltzmann equation through the use of pseudo-dynamic simulation method, *Chemical physics letters* **266**, 375–382.

Anoua, M.and Jaillard, B., Ruiz, T., Bénet, J.-C. et Cousin, B. : 1997, Couplage entre transferts de matière et réactions chimiques dans un sol. partie 2 : Application à la modélisation des transferts de matière dans la rhizosphère, *Entropie* **207**, 149–160.

Auria, R. : 1988, *Contribution À L'étude Du Séchage Du Caoutchouc Naturel : Structure Interne et Transfert D'humidité Lors Du Séchage*, Thèse de 3ème cycle, USTL Montpellier 2.

Auriault, J.-L. et Lewandowska, J. : 1997, Effective diffusion coefficient : From homogenization to experiment, *Transport in Porous Media* **27**, 205–223.

Avramov Ivic, M., S.D., P., Zivkovic, P., Nikolic, N. et Popov, K. : 2003, An electrochemical illustration of the mathematical modelling of chlorine impact and acidification in electrochemical tumour treatment and its application on an agar-agar gel system, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **549**, 129–135.

Aymard, P., Martin, D. R., Plucknett, K., Foster, T. J., Clark, A. H. et Norton, I. T. : 2001, Influence of thermal history on the structural and mechanical properties of agarose gels, *Biopolymers* **59**, 131–144.

Beddiar, K. : 2001, *Sur Certains Aspects Des Couplages Dans Les Milieux Poreux Électrisés. Application À L'électro-Osmose Dans Les Argiles*, Thèse de 3ème cycle, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Beddiar, K., Berthaud, Y. et Dupas, A. : 2002, Vérification expérimentale de la relation de réciprocité d'Onsager pour l'électro-osmose et l'électro-filtration dans une argile naturelle, *Comptes Rendus Mecanique* **330**(12), 893–898.

Bénet, J.-C. : 1981, *Contribution À L'étude Thermodynamique Des Milieux Poreux Non Saturés Avec Changement de Phase*, Thèse de 3ème cycle, USTL Montpellier 2.

Bénet, J.-C. et Jouanna, P. : 1982a, Ecriture de la source d'entropie dans les milieux poreux non saturés, *C. R. Acad. Sc. Paris* **294**, 21–24.

Bénet, J.-C. et Jouanna, P. : 1982b, Phenomenological relation of phase change of water in a porous medium : Experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient, *Int. J. Heat Mass Transfer* **25**(11), 1747–1754.

Bénet, J.-C. et Jouanna, P. : 1983, Non équilibre thermodynamique dans les milieux poreux non saturés avec changement de phase, *Int. J. Heat Mass Transfer* **26**(11), 1585–1595.

Biot, M. : 1955, Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid, *Journal of Applied Physics* **26**, 182–185.

Biot, M. : 1956, General solutions of the equations of elasticity and consolidation for a porous material, *Journal of Applied Mechanics* **78**, 91–96.

Biot, M. A. : 1941, General theory of three-dimensional consolidation, *Journal of Applied Physics* **12**(2), 155–164.

Boscus, J. : 2001, *Phénomènes électrocinétiques en milieux poreux*, Master's thesis, Université Montpellier 2.

Bottineau, T. : 1993, *Altération Hydrothermale et Phénomènes Électrocinétiques En Milieux Poreux*, Thèse de 3ème cycle, Université de Poitiers.

Bowen, R. M. : 1982, Compressible porous media models by use of the theory of mixtures, *International Journal of Engineering Science* **20**, 697–735.

Carslaw, H. et Jaeger, J. : 1959, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd édition, Oxford University Press.

Casagrande, L. : 1949, Electro-osmosis in soils, *Géotechnique* **1**(3), 159–177.

Casagrande, L. : 1952, Electro-osmotic stabilization of soils, *Journal of the Boston Society of Civil Engineers* **39**, 51–83.

Casagrande, L. : 1983, Stabilization of soils by means of electro-osmosis : State of the art, *Journal of the Boston Society of Civil Engineers Section, ASCE* **69**, 255–302.

Chammari, A., Naon, B., Cherblanc, F. et Bénet, J.-C. : 2003, Transfert d'eau en sol aride avec changement de phase, *Comptes Rendus Mécanique* **331**, 759–765.

Chapman, D. L. : 1913, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philosophical Magazine and Journal of Science, Ser. 6* **25 (148)**, 475–481.

Chrysochoos, A. et Louche, H. : 2000, An infrared image processing to analyse the calorific effects accompanying strain localisation, *International Journal of Engineering Science* **38**, 1759–1788.

Coirier, J. : 2001, *Mécanique Des Milieux Continus*, 2nd édition, Dunod, Paris.

Coussy, O. : 1991, *Mécanique des milieux poreux*, Editions Technip, Paris.

Coussy, O. : 2004, *Poromechanics*, John Wiley and Sons, Chichester, England.

Cowin, S. C. : 1999, Bone poroelasticity, *Journal of Biomechanics* **32**, 217–238.

Cowin, S. C. : 2002, Mechanosensation and fluid transport in living bone, *J Musculoskel Neuron Interact* **2**, 256–260.

Cowin, S. C. : 2005, Bones have ears, *in* J. M. Huyghe, P. Raats et S. Cowin (eds), *IUTAM-Proceedings on Physicochemical and Electromechanical Interactions in Porous Media*, Kluwer Academics.

Dagan, G. : 1989, *Flow and Transport in Porous Formations*, Springer-Verlag, New-York, NY.

de Groot, S. : 1969, *Non Equilibrium Thermodynamics*, North Holland Publishing Compagny, Amsterdam.

Del Río, J. et Whitaker, S. : 2001, Electrohydrodynamics in porous media, *Transport in Porous Media* **44**, 385–405.

Delahay, P. : 1965, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Publishers, New York.

Devillers, P. : 1998, *Couplages Thermohydromécaniques En Milieux Poreux : Application À la Consolidation D'un Sol Non Saturé*, Thèse de 3ème cycle, Université Montpellier 2.

Dorn, E. : 1878, Ueber die galvanischen ströme, welche beim strömen von flüssigkeiten durch röhren erzeugt werden, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie* **5**, 20–44.

Durand-Vidal, S. et Simonin, J. P. : 2000, *Electrolytes at Interfaces*, Kluwer, London.

Filipcsei, G., Fehér, J. et Zrìnyi, M. : 2000, Electric field sensitive neutral polymer gels, *Journal of Molecular Structure* **2000**, 109–117.

Fourier, J. : 1822, *Théorie Analytique de la Chaleur*, Firmin Didot, Paris.

Fras, G. et Bénet, J.-C. : 1994, Physical approach to averaging theorems on phase interfaces in a dispersed multiphase medium, *Transport in Porous Media* **15**, 209–227.

Garrido, J., Compan, V., Aguilella, V. M. et Mafé, S. : 1990, Thermodynamics of electrokinetic processes - i. formulations, *Electrochimica Acta* **35 (4)**, 705–709.

Gasparoux, J. : 2003, *Changement de phase liquide-vapeur de l'eau dans un sol. etude expérimentale loin de l'équilibre*, Master's thesis, Université Montpellier 2.

Gelhar, L. W. et Axness, C. : 1983, Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers, *Water Resources Research* **19**, 161–180.

Germain, P. : 1986, *Mécanique, Tomes I et II*, Ellipses éditeur, Paris.

Gouy, G. : 1909, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **149**, 654–657.

Gouy, L.-G. : 1910, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **9**, 457–468.

Grahame, D. C. : 1947, The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chemical Review* **41**, 441–510.

Grimaud, P.-O. : 1990, *Ecoulements et Phénomènes Électrocinétiques Dans Les Milieux Poreux*, Thèse de 3ème cycle, Université de Poitiers.

Gu, W., Yao, H., Huang, C. et Cheung, H. : 2003, New insight into deformation-dependent hydraulic permeability of gels and cartilage, and dynamic behavior of agarose gels in confined compression, *Journal of Biomechanics* **36**, 593–598.

Guggenheim, E. A. : 1965, *Thermodynamique*, Dunod, Paris.

Hotta, Y. et Ando, I. : 2002, A study of shrinkage process of a polymer gel under electric field by 1H NMR imaging method using an NMR cell with thin platinum electrodes, *Journal of Molecular Structure* **602-603**, 165–170.

Huyghe, J. M. : 2005, Foreword, *in* J. M. Huyghe, P. Raats et S. Cowin (eds), *IUTAM-Proceedings on Physicochemical and Electromechanical Interactions in Porous Media*, Kluwer Academics.

Johnson, E. M. et Deen, W. M. : 1996, Hydraulic permeability of agarose gels, *AIChE Journal* **42**, 1220–1224.

Kaasschieter, E., Frijns, A. et Huyghe, J. : 2003, Mixed finite element modelling of cartilaginous tissues, *Mathematics and Computers in Simulation* **61**, 549–560.

Khan, F. I., Husain, T. et Hejazi, R. : 2004, An overview and anlysis of site remediation technologies, *Journal of Environmental Management* **71**, 95–122.

Kim, H.-S., Periasamy, P. et Moon, S.-I. : 2005, Electrochemical properties of the li-ion polymer batteries with P(VdF-co-HFP)-based gel polymer electrolyte, *Journal of Power Sources* **141**, 293–297.

Kusukawa, N., Ostrovsky, M. V. et Garner, M. M. : 1999, Effect of gelation conditions on the gel structure and resolving power of agarose-based DNA sequencing gels, *Electrophoresis* **20**, 1455–1461.

Maccari, F. et Volpi, N. : 2003, Detection of submicrogram quantities of escherichia coli lipopolysaccharides by agarose-gel electrophoresis, *Analytical Biochemistry* **322**, 185–189.

Masliyah, J. H. : 1994, *Electrokinetic Transport Phenomena*, 12, Aostra Technical Publications.

Mazur, P. et Prigogine, I. : 1951, Sur l'hydrodynamique des mélanges liquides de He3 et He4, *Physica* **17**(7), 680–693.

Mikkelsen, S. R. et Corton, E. : 2004, *Bioanalytical Chemistry*, John Wiley, Hoboken.

Minerva Garcia, A., Frank, E. H., Grimshaw, P. E. et Grodzinsky, A. J. : 1996, Contributions of fluid convection and electrical migration to transport in cartilage : Relevance to loading, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **333**(2), 317–325.

Minerva Garcia, A., Szasz, N., Trippel, S. B., Morales, T. I., Grodzinsky, A. J. et Frank, E. H. : 2003, Transport and binding of insulin-like growth factor I through articular cartilage, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **415**, 69–79.

Mitchell, J. K. : 1993, *Fundamentals of Soil Behavior*, 2nd édition, John Wiley and Sons, New York.

Mohammed, Z., Hember, M., Richardson, R. et Morris, E. : 1998, Kinetic and equilibrium processes in the formation and melting of agarose gels, *Carbohydrate Polymers* **36**, 15–26.

Moyne, C. et Murad, M. : 2003, Macroscopic behavior of swelling porous media derived from micromechanical analysis, *Transport in Porous Media* **50**, 127–151.

Mrani, I. : 1993, *Transport de Matière En Milieu Biconstituant Élastique*, Thèse de 3ème cycle, USTL Montpellier 2.

Mrani, I., Bénet, J.-C. et Fras, G. : 1995, Transport of water in a biconstituent elastic medium, *Appl. Mech. Rev.* **48**(10), 717–721.

Mrani, I., Bénet, J.-C., Fras, G. et Zrikem, Z. : 1997, Two dimensional simulation of dehydration of a highly deformable gel : Moisture content, stress and strain fields, *Drying Technology* **15**(9), 2165–2193.

Musso, G. : 2000, *Electrokinetic Phenomena in Soils*, Thèse de 3ème cycle, Politecnico di Torino.

Onsager, L. : 1931a, Reciprocal relations in irreversible processus. i., *Physical Review* **37**, 405–426.

Onsager, L. : 1931b, Reciprocal relations in irreversible processus. II., *Physical Review* **38**, 2265–2279.

Overbeek, J. T. G. : 1953, Thermodynamics of electrokinetic phenomena, *Journal of Colloid Science* **8**, 420–427.

Paillat, T. : 1998, *Contribution À L'étude Des Phénomènes Électrocinétiques Dans Les Milieux Poreux. Application Au Stockage Géologique de Déchets et À la Prévention Contre L'électrisation Dans Les Transformateurs.*, Thèse de 3ème cycle, Université de Poitiers.

Perrin, J. : 1904, Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales I, *Journal de Chimie Physique* **2**, 601–651.

Perrin, J. : 1905, Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales II, *Journal de Chimie Physique* **3**, 50–110.

Pomès, V. : 2000, *Etude Du Transport Électrocinétique D'une Espèce Non Réactive Dans un Milieu Poreux Modèle*, Thèse de 3ème cycle, I.N.P. Toulouse.

Pride, S. : 1994, Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Physical Review B* **50 (21)**, 15678–15696.

Prigogine, I. : 1968, *Introduction À la Thermodynamique Des Processus Irréversibles*, Dunod, Paris.

Prigogine, I. et Kondepudi, D. : 1999, *Thermodynamique. Des Moteurs Thermiques Aux Structures Dissipatives*, Editions Odile Jacob, Paris.

Prigogine, I. et Mazur, P. : 1951, Sur deux formulations de l'hydrodynamique et le problème de l'hélium liquide II, *Physica* **17**(7), 661–679.

Puppala, S. K., Alshawabkeh, A. N., Acar, Y. B., Gale, R. J. et Bricka, M. : 1997, Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil, *Journal of Hazardous Materials* **55**, 203–220.

Quincke, G. : 1859, Ueber eine neue art elektrischer ströme, *Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie* **107**, 1–47.

Quincke, G. : 1861, Ueber die fortführung materieller theilchen durch strömende elektricität, *Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie* **113**, 513–598.

Quintard, M. et Whitaker, S. : 1993, Transport in ordered and disordered porous media : Volume-averaged equations, closure problems, and comparison with experiment, *Chemical Engineering Science* **48**, 2537–2564.

Raoult-Wack, A.-L. : 1991, *Les Procédés de Déshydratation-Imprégnation Par Immersion Dans Des Solutions Concentrées (DII) - Etude Expérimentale et Modélisation Des Transferts D'eau et de Soluté sur Gel Modèle*, Thèse de 3ème cycle, Université Montpellier 2.

Reuss, F. : 1809, Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique, *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou* **2**, 327–337.

Richefeu, V. : 2001, *Retrait et gonflement d'une particule biphasique échangeant de la matière avec l'extérieur*, Master's thesis, USTL Montpellier 2.

Richefeu, V., El Youssoufi, M. S. et Bénet, J.-C. : 2002, Saturated porous medium strain under osmotic actions, *Poromechanics II, Auriault et al. (ed.), Balkema, Rotterdam* pp. 533–537.

Ruiz-Cabrera, M., Foucat, L., Bonny, J., Renou, J. et Daudin, J. : 2005, Assessment of water diffusivity in gelatine gel from moisture profiles. i - non-destructive measurement of 1d moisture profiles during drying from 2d nuclear magnetic resonance images, *Journal of Food Engineering* **68**, 209–219.

Ruiz, T. : 1998, *Eléments de Modélisation et Contribution Expérimentale À L'étude Du Transport Réactif Dans un Sol Non Saturé*, Thèse de 3ème cycle, USTL Montpellier 2.

Ruiz, T. et Bénet, J.-C. : 1998, Potentiels de transport d'une solution diluée en milieu poreux, *C. R. Acad. Sci. Paris* **326**, 415–421.

Ruiz, T. et Bénet, J.-C. : 2001, 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.

Sih, G. et Michopoulos, J. : 1986, *Hygrothermoelasticity*, Martinus Nijhoff publishers.

Smit, T. H., Huyghe, J. M. et Cowin, S. C. : 2002, Estimation of the poroelastic parameters of cortical bone, *Journal of Biomechanics* **35**, 829–835.

Smoluchowski, N. V. : 1921, *Handbuch der Electrizität und Des Magnetismus*, L. Graetz, Leipzig. J.A. Barth, 2.

Spiegler, K. S. : 1958, Transport processes in ionic membranes, *Trans. Faraday Soc.* **54(9)**, 1408–1428.

Sposito, G. : 1984, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.

Stern, O. : 1924, Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht, *Z. Elektrochem.* **30**, 508–516.

Tabata, O., Hirasawa, H., Aoki, S., Yoshida, R. et Kokufuta, E. : 2002, Ciliary motion actuator using self-oscillating gel, *Sensors and Actuators A* **95**, 234–238.

Truesdell, C. et Toupin, R. A. : 1960, The classical field theories, *in* S. Flügge (ed.), *Principles of Classical Mechanics and Field Theory, Encyclopedia of Physics, Volume III/1*, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg, pp. 226–858.

Usui, S. : 1984, Electrical double layer, *in* A. Kitahara et A. Watanabe (eds), *Electrical Phenomena at Interfaces, Fundamentals, Measurements and Applications*, Marcel Dekker, INC, New York and Basel, pp. 15–46.

Vidal, C., Dewel, G. et Borckmans, P. : 1994, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, Paris.

Von Helmholtz, H. L. F. : 1879, Studien über electrische grenzschichten, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie* **7**, 337–382.

Whitaker, S. : 1999, *The Method of Volume Averaging*, Vol. 13, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Wiedemann, G. : 1852, Ueber die bewegung von flüssigkeiten im kreise der geschlossenen galvanischen säule, *Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie* **87**, 321–352.

Wiedemann, G. : 1856, Ueber die bewegung der flüssigkeiten im kreise der geschlossenen galvanischen säule und ihre beziehungen zur elektrolyse, *Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie* **99**, 177–233.

Yeung, A. T. : 1990, Coupled flow equations for water, electricity and ionic contaminants through clayey soils under hydraulic, electrical and chemical gradients, *Jounal of Non-Equilibrium Thermodynamics* **15**(3), 247–267.

Yeung, A. T. : 1994, Electrokinetic flow processes in porous media and their applications, *in* M. Corapcioglu (ed.), *Advances in Porous Media*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, chapter 5, pp. 309–395.

Yeung, A. T. et Datla, S. : 1995, Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil, *Canadian Geotechnical Journal* **32**, 569–583.

Zvitov, R. et Nussinovitch, A. : 2001, Weight, mechanical and structural changes induced in alginate gel beads by DC electrical field, *Food Hydrocolloids* **15**, 33–42.

Annexes

Annexe 1 : Justifications numériques de l'hypothèse des vitesses et accélérations faibles

On se propose de justifier l'hypothèse des vitesses et accélérations faibles effectuée au chapitre 2, paragraphe 2.3.4.

Dans le cas de la filtration isotherme de l'eau (masse volumique réelle $\rho_e^* \simeq 1000$ kg.m^{-3}) à travers un milieu poreux de largeur $L = 0,1$ m, si la différence de hauteur d'eau de part et d'autre du milieu est $h = 1$ m, le gradient de pression hydraulique vaut alors :

$$P_{L,k} = \frac{\rho_e^* g h}{L} = 10^5 \text{ Pa.m}^{-1} \tag{6.63}$$

et il vient, d'après la relation (2.94) en conditions isothermes :

$$\mu_{e,k} = \frac{1}{\rho_e^*} P_{L,k} = 10^2 \text{ m.s}^{-2} \tag{6.64}$$

ce qui correspond à une accélération considérable pour un milieu tel qu'un sol ou un gel. Il est donc pertinent de négliger l'accélération des constituants devant leur saut de potentiel chimique dans la dissipation D_D (2.136) :

$$\gamma_e << \mu_{e,k} \tag{6.65}$$

De même, dans le cas d'un changement de phase isotherme de l'eau à $25°C$ avec un rapport de pression partielle d'équilibre de vapeur de 0,8, il vient :

$$\Delta\mu_e = \frac{RT}{M_e} \ln 0,8 \simeq -3.10^4 \text{ m}^2.s^{-2} \tag{6.66}$$

avec $M_e = 0,018$ kg.mol^{-1}. Ce saut de potentiel chimique correspond au carré de vitesses proches de 175 m.s^{-1}, ce qui est très élevé. Pour les milieux étudiés, on peut alors faire l'hypothèse :

$$\Delta\left(v_{\alpha i}^k \left(v_\alpha^k - \frac{1}{2} v_{\alpha i}^k\right)\right) << \Delta\left(\mu_{\alpha i}\right) \tag{6.67}$$

Annexe 2 : Expression du potentiel chimique du solvant

Pour évaluer le potentiel chimique du solvant, on s'inspire d'une expérience proposée par Ruiz et Bénet [1998] et schématisée sur la figure 6.15. On se limite au cas où le milieu est saturé par une phase liquide. Il est alors possible d'assurer la continuité de la phase liquide entre le milieu et un récipient contenant la phase liquide par l'intermédiaire d'une pierre poreuse.

Cette expérience virtuelle s'apparente à une mesure tensiométrique, la cuve du tensiomètre étant scindée en deux sous-compartiments (B et C) par une membrane semi-perméable au solvant contenu dans la phase liquide. Le compartiment A renferme le milieu poreux. Les propriétés de la membrane semi-perméable au solvant et celles de la pierre poreuse conditionnent les équilibres osmotique et hydrostatique entre les compartiments A, B et C. L'équilibre thermodynamique, une fois atteint, se traduit par l'égalité des potentiels chimiques du solvant dans les trois compartiments.

$$\mu_e(A) = \mu_e(B) = \mu_e(C) \tag{6.68}$$

Cette expérience d'équilibre permet d'accéder à une expression du potentiel chimique dans le compartiment A (solvant dans la solution du milieu poreux), en fonction des variables usuelles. En supposant que le solvant pur contenu dans le compartiment C est incompressible, son potentiel chimique massique est donné par :

$$\mu_e(C) = \mu_e^0 + \frac{P_e^*}{\rho_e^*} \tag{6.69}$$

où μ_e^0 est le potentiel chimique standard de référence du solvant à la température T, $\rho_e^* = m_e/V_L$ est la masse volumique réelle du solvant évaluée à l'échelle de la solution et P_e^* est la pression du solvant dans le compartiment C. L'équilibre de membrane réalisé entre les phases liquides présentes dans les compartiments B et C fait apparaître la pression osmotique :

$$\Pi = P_L^*(B) - P_e^* \tag{6.70}$$

avec $P_L^*(B)$ la pression de la solution du compartiment B. La pierre poreuse assure la continuité de la phase liquide entre les compartiments A et B. L'équilibre est atteint lorsque les

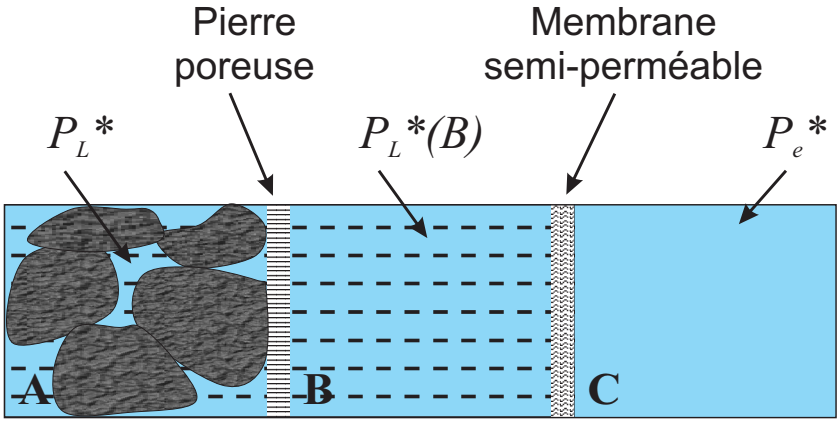

FIG. 6.15 – Schéma de l'expérience donnant accès au potentiel chimique du solvant saturant un milieu poreux, d'après [Ruiz et Bénet 1998].

pressions des phases liquides de ces deux compartiments sont égales :

$$P_L^*(B) = P_L^* \tag{6.71}$$

où P_L^* est la pression à l'échelle des pores de la solution du milieu poreux. La continuité de la phase liquide dans le milieu poreux justifie l'emploi de la pression à l'échelle des pores. Les deux dernière relations donnent une expression du potentiel chimique massique du solvant dans la solution du milieu poreux :

$$\mu_e(A) = \mu_e^0 + \frac{P_L^* - \Pi}{\rho_e^*} \tag{6.72}$$

Annexe 3 : Deuxième essai relatif à la validation de la relation de transfert dans du gel d'agar-agar

On présente ici les principaux résultats pour le second essai mené sur le dispositif expérimental en charge hydraulique variable (chap. 4).

Détermination de la perméabilité intrinsèque

De la même manière que pour la figure 4.20, on porte sur un graphique $\ln(h_0/h_1)$ en fonction de $(t_1 - t_0)$ (fig. 6.16).

La pente correspond à $k_H R^2 \rho_e^* g / r^2 L \mu$, d'où l'on déduit la perméabilité intrinsèque du gel d'agar-agar : $k_H = 1,61.10^{-17}$ m^2.

En considérant que la charge hydraulique est constante, la figure 6.17 représente l'évolution de la vitesse de la phase liquide en fonction du gradient de potentiel hydraulique appliqué. La pente de la courbe vaut k_H/μ ce qui entraîne : $k_H = 1,59.10^{-17}$ m^2.

Détermination de la perméabilité électro-osmotique

Lors de ce deuxième essai d'électro-osmose, les différentes tensions électriques qui sont imposées entre les électrodes en fibre de carbone sont, dans l'ordre : -30V, 30V, 20V, -10V, 10V, -20V (tableau 6.1).

En faisant un calcul analogue à celui du premier essai, il est possible de représenter la vitesse électro-osmotique en fonction du gradient de potentiel électrique (fig. 6.18).

La pente de la droite correspond à k_E, soit : $k_E = 1,02$ m^2.s^{-1}.V^{-1}.

Superposition des deux effets

Les mesures sont résumées dans le tableau 6.2.

Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats théoriques.

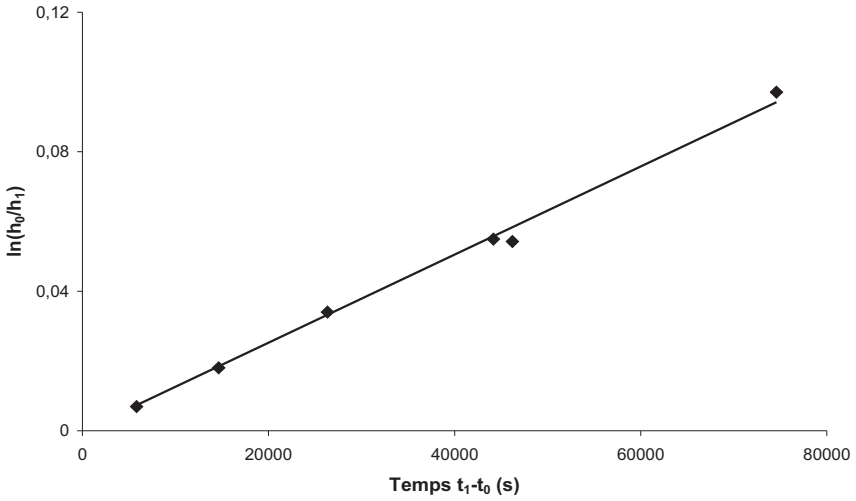

FIG. 6.16 – Evolution de $\ln(h_0/h_1)$ lors d'un essai de conduction hydraulique en charge variable (essai 2).

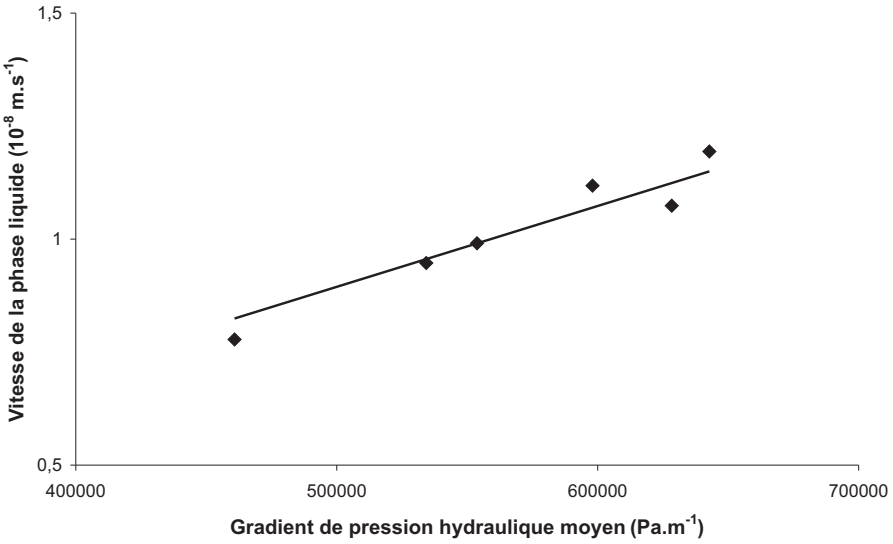

FIG. 6.17 – Variation de la vitesse de la phase liquide en fonction du gradient de pression hydraulique (essai 2).

Tension imposée (V)	Gradient électrique moyen ($V.m^{-1}$)	Vitesse de la phase liquide (10^{-8} $m.s^{-1}$)
-30	-133,98	-15,1
30	157,49	12,9
20	102,02	10,2
-10	-40,71	-5,79
10	54,13	5,05
-20	-78,65	-11,4

TAB. 6.1 – Différentes tensions appliquées entre les électrodes de carbone ; gradient électrique moyen et vitesse de la phase liquide correspondants (essai 2).

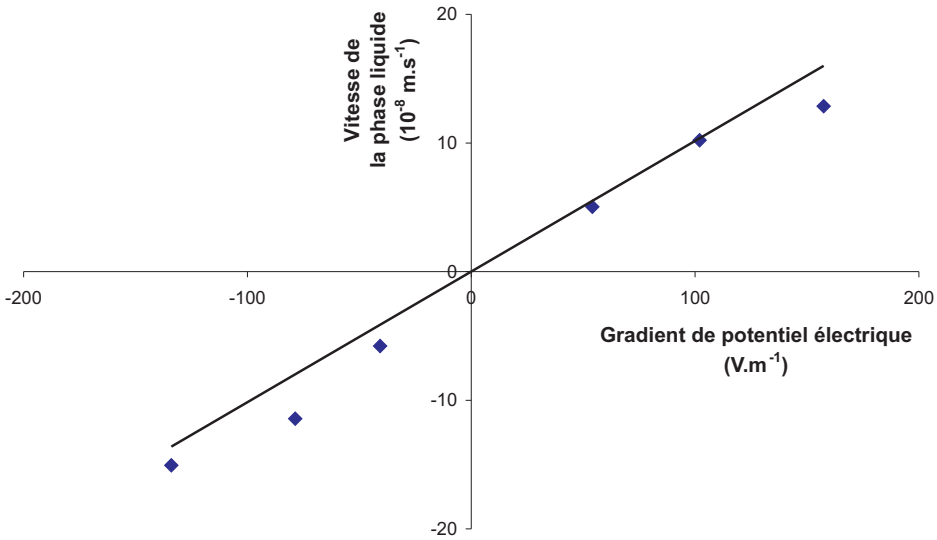

FIG. 6.18 – Variation de la vitesse électro-osmotique de la phase liquide en fonction du gradient de potentiel électrique effectif (essai 2).

Tension imposée (V)	Différence de hauteur d'eau initiale (cm)	Ecart entre les flux (%)
30	236,7	1,86
30	206,3	4,44
30	181,0	4,78
20	234,0	5,13
-20	235,6	4,23
20	213,3	1,36
20	180,4	1,38

TAB. 6.2 – Synthèse des différents essais réalisés pour comparer les flux théorique et expérimental (essai 2).

RESUME

L'électro-osmose, qui consiste à déplacer les constituants de la phase liquide dans un milieu poreux par l'application d'un champ électrique, intervient dans de nombreux domaines : géotechnique, dépollution des sols, biotechnologies... La **partie I** de ce mémoire propose une modélisation de l'électro-osmose en milieu poreux déformable. Elle conduit à l'écriture des dissipations et fait apparaître la contribution des phénomènes de transfert et de la mécanique à la production d'entropie. La **partie II** est consacrée à l'écriture d'une relation générale de transfert d'un électrolyte. Un banc expérimental d'électro-osmose a été réalisé pour examiner les couplages entre phénomènes hydraulique et électrique. Le matériau d'étude est le gel d'Agar, un gel diphasique souvent utilisé comme milieu modèle de tissus biologiques. La **partie III** concerne la prise en compte de la déformation du squelette solide et son couplage avec le transfert électro-osmotique. Certains aspects sont validés par des essais de consolidation œdométrique du gel d'Agar soumis à des sollicitations mécanique et électrique.

TITLE Electro-osmotic transport in deformable porous media, Application to Agar gel

ABSTRACT

The electro-osmosis phenomenon is of great interest in several fields : soil science, site remediation, biotechnology, ... In **part I**, a modelling of electro-osmosis in deformable porous media is proposed. The expressions of dissipations highlight the contribution of transfer phenomena and mechanics to entropy growth. In **part II**, the transport relation of an electrolyte is established. An experimental device was developed in order to analyse the coupling between hydraulic and electric phenomena. The material is Agar gel, a biphasic gel widely used in biomedical engineering as a reference medium for soft tissues. In **part III**, the deformation of the solid skeleton and its coupling with electro-osmotic transport is considered. Some aspects are validated by drained œdometric tests on Agar gel under mechanical end electrical stresses.

DISCIPLINE Mécanique, Génie Mécanique, Génie Civil

MOTS-CLES Milieu hétérogène, thermodynamique des processus irreversibles, électrocinétique, double-couche électrique, consolidation

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Laboratoire de Mécanique et Génie Civil
UMR UMII-CNRS 5508
cc048 Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier Cedex 5