



HAL
open science

Couplage entre poroélasticité et théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'estimation des déformations induites par adsorption dans les matériaux nanoporeux

Youssef Khaldouni

► **To cite this version:**

Youssef Khaldouni. Couplage entre poroélasticité et théorie de la fonctionnelle de la densité pour l'estimation des déformations induites par adsorption dans les matériaux nanoporeux. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2023. Français. NNT : 2023PAUU3013 . tel-04426277

HAL Id: tel-04426277

<https://theses.hal.science/tel-04426277>

Submitted on 30 Jan 2024

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.

THÈSE

**COUPLAGE ENTRE POROÉLASTICITÉ ET
THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ
POUR L'ESTIMATION DES DÉFORMATIONS
INDUITES PAR ADSORPTION DANS LES
MATÉRIAUX NANOPOREUX**

présentée devant

l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

par

YOUSSEF KHALDOUNI

École doctorale :

Sciences Exactes & leurs applications (ED211)

Spécialité :

PHYSIQUE

Doctorat soutenu le 15/05/2023 devant la Commission d'examen

Jury MM.

DJIMÉDO KONDO	Professeur des Universités - Président	IJLRDA - Univ. Pierre et Marie Curie
LAURENT BROCHARD	Maître de conférences HDR - Rapporteur	Lab. Navier, École des Ponts - Univ. Paris Est-Sup
BENOIT COASNE	Directeur de recherche CNRS - Rapporteur	LIPhy - Univ. Grenoble
LAURENT PERRIER	Maître de conférences - Co-encadrant	LFCR - Univ. Pau et des Pays de l'Adour
CHRISTELLE MIQUEU	Maître de conférences HDR - Co-directrice	LFCR - Univ. Pau et des Pays de l'Adour
DAVID GRÉGOIRE	Professeur des Universités - Directeur	LFCR - Univ. Pau et des Pays de l'Adour

Université de Pau et des Pays de l'Adour
LFCR – UPPA – CNRS UMR5150
Campus Montaury, 64600 Anglet, France

Résumé

Ce travail est consacré à la modélisation du comportement poroélastique linéaire des milieux poreux isotropes saturés par un fluide adsorbable. Il comporte le couplage d'un modèle pomécanique avec la théorie fonctionnelle de la densité moléculaire (DFT), ainsi qu'une comparaison avec des mesures expérimentales d'isothermes d'adsorption d'excès de méthane et de dioxyde de carbone et des déformations induites dans un charbon actif.

Dans une première partie, une version récente de DFT non locale couplée à l'équation d'état SAFT-VR-Mie est utilisée pour estimer l'adsorption de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2) dans un charbon actif. Pour ce faire, le matériau est tout d'abord caractérisé par porosimétrie à l'argon à $87K$ afin de déterminer sa distribution en tailles de pore (PSD). Le couplage DFT-SAFT est alors validé dans ces conditions par restitution de l'isotherme d'argon et l'influence de la discrétisation de la PSD est analysée. Par la suite, les quantités adsorbées à l'échelle des pores sont estimées pour le CH_4 et le CO_2 respectivement à $303K$ et $318K$. La mise à l'échelle est réalisée au travers de la PSD et les isothermes d'adsorption déduites sont comparées à des données expérimentales existantes. L'influence de la discrétisation de la PSD est là encore discutée et dans cette partie l'influence des déformations mécaniques n'est pas prise en compte.

Dans une deuxième partie, la théorie de la poroélasticité classique est étendue à la prise en compte d'un nombre quelconque de porosités pour des milieux poreux homogènes et isotropes, saturés par un fluide sans tenir compte des effets d'adsorption. Une méthode d'homogénéisation successive est utilisée pour déterminer le module de rigidité apparent et les coefficients de Biot. En ce qui concerne les modules de Biot, on compare les estimations qui découlent de cette même méthode et celles obtenues par une approche inspirée de la poroélasticité des milieux non saturés.

Dans une dernière partie, un couplage des deux théories précédentes est réalisé afin de déterminer les déformations macroscopiques induites par l'adsorption dans les nanopores. Le couplage est réalisé en estimant par DFT-SAFT les quantités adsorbées qui sont ensuite introduites dans le modèle pomécanique via un coefficient de confinement. Ce dernier est tout d'abord défini localement dans chacune des porosités et il est montré que ce couplage local ne permet pas de rendre compte correctement des déformations macroscopiques induites par adsorption. Dès lors, il est proposé de faire la mise à l'échelle des effets d'adsorption au travers de l'isotherme globale déduite par DFT et de rendre compte des déformations induites par un coefficient de confinement global. Dans ce cadre, les déformations prédites sans aucun paramètre d'ajustement sont cohérentes avec celles mesurées et l'influence de la déformation sur l'isotherme d'adsorption calculée est alors discutée.

Mots-clés : DFT, poroélasticité, milieux poreux, adsorption, déformation.

Abstract

This thesis aims at modelling the linear poroelastic behavior of isotropic porous media saturated with an adsorbable fluid. A poromechanical model is coupled with the molecular density functional theory (DFT) and experimental comparisons are performed in term of excess adsorption isotherms and induced strain in an activated carbon saturated with methane and carbon dioxide.

In a first part, a recent version of non-local DFT coupled with SAFT-VR-Mie state equation is used for the estimation of the adsorption of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) on an activated carbon. For this purpose, the material is firstly characterized by argon porosimetry at $87K$ in order to determine its pore size distribution (PSD). In these conditions, the coupling between DFT and SAFT is validated on the argon isotherm and the influence of the PSD discretization is analyzed. Thereafter, the adsorbed quantities at the pore scale are estimated for CH_4 and CO_2 respectively at $303K$ and $318K$. The upscaling is performed through the PSD, so the adsorption isotherms are obtained and compared to experimental measurements reported in literature. The impact of the PSD discretization is again discussed and the effects of mechanical strain is not taken into account in this part.

In a second part, the classical poroelasticity theory is extended to include any number of porosities for isotropic homogeneous porous materials fully saturated without considering adsorption effects. A method of successive homogenizations is adopted to determine the apparent bulk modulus and the Biot coefficients. As regards Biot moduli, the estimation arising from the latter method is compared to the one obtained by an approach inspired from the poroelasticity of non-saturated media.

In the final part, a coupling of the two previous theories is realized so as to quantify the macroscopic deformation induced by fluid adsorption on nanopores. The coupling is made in a way that DFT-SAFT estimates the adsorbed amounts that are then used into the poromechanical model through a confinement coefficient. This coupling is firstly defined locally at the scale of each porosity and it is showed that the macroscopic deformations induced by adsorption are note reproduced correctly. Thereupon, it is proposed to upscale the adsorption effects through the global isotherm deduced by DFT and estimate the induced deformation using a global confinement coefficient. In this context, the estimated deformation is in agreement with experimental measurements without any fitting parameter and the influence of the deformation on the calculated adsorption isotherm is discussed.

Key words : DFT, poroelasticity, porous media, adsorption, deformation.

Remerciements

Tout d’abord, je tiens à adresser mes remerciements à mes encadrants de thèse, le **Pr. David Grégoire**, le **Dr. Christelle Miqueu** et le **Dr. Laurent Perrier**. Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre soutien inconditionnel, votre expertise et votre dévouement tout au long de mon parcours de recherche. Je suis conscient de l’investissement en temps et en énergie que vous avez consacré à la supervision de ma thèse. Votre disponibilité pour discuter de mes idées, réviser mes écrits et orienter mes recherches a été d’une valeur inestimable. Grâce à vous, j’ai pu bénéficier d’un encadrement de haute qualité. Je suis également reconnaissant de votre capacité à identifier les lacunes dans mes travaux et à proposer des solutions pertinentes. Vos conseils éclairés et votre expertise ont grandement enrichi ma compréhension du sujet. Votre engagement à me pousser à donner le meilleur de moi-même a été une source de motivation constante. Vos encouragements, votre exigence intellectuelle et votre persévérance m’ont aidé à surmonter les obstacles et à persévérer dans mon travail de recherche, même lorsque les défis semblaient insurmontables. En somme, je vous suis profondément reconnaissant pour votre accompagnement tout au long de cette aventure scientifique. Votre présence bienveillante et vos conseils avisés ont été des piliers essentiels de ma réussite. Je suis honoré d’avoir eu la chance de travailler sous votre direction et je suis conscient de la valeur inestimable de cette expérience dans mon développement en tant que chercheur.

Également, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les membres externes du jury, le **Pr. Djémido Kondo**, le **Dr. Laurent Brochard** et le **Dr. Benoît Coasne**. Leur engagement et leur expertise ont été des atouts précieux lors de l’évaluation de ma thèse. Leur présence en tant qu’experts renommés dans leurs domaines respectifs a enrichi le processus de soutenance. Je tiens également à souligner leur disponibilité et leur investissement tout au long du processus de soutenance. Leur présence lors de cette étape cruciale de ma formation académique témoigne de leur intérêt et de leur soutien envers mes recherches. Leur participation active aux délibérations et leur évaluation approfondie ont été essentielles pour établir une évaluation complète et équilibrée de ma thèse. Enfin, je suis profondément reconnaissant d’avoir eu la chance de bénéficier de leurs expertises respectives. Leur contribution a joué un rôle déterminant dans la qualité et la rigueur de ma recherche. Leurs encouragements et leurs éloges dans le rapport de soutenance ont été une source de motivation et de validation pour moi.

Un remerciement très particulier est adressé au **Dr. T. Bernet** pour sa contribution essentielle à mes travaux de thèse en me transmettant une partie de ses recherches, qui ont été exploitées dans le cadre de cette étude. De plus, je tiens à souligner sa disponibilité constante pour répondre à mes questions et partager son expertise, ce qui a été d’une grande aide tout au long de mon projet de recherche. Enfin, je voudrais profiter de cette occasion pour lui souhaiter beaucoup de succès dans son excellent parcours professionnel. Son engagement envers la recherche et son dévouement à l’avancement des connaissances sont inspirants. Je suis convaincu que ses

compétences et sa passion continueront à lui ouvrir de nombreuses opportunités et à contribuer de manière significative à son domaine d'expertise.

Je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire des Fluides Complexes et de leurs Réservoirs (LFCR), en particulier à l'équipe Mécanique et Physique en Milieux Poreux (MPPM) qui a accueilli ma thèse. Tout d'abord, je souhaite remercier le **Pr. G. Pijaudier-Cabot**, le **Dr. P. Mocho** et le **Dr. H. Derluyn** pour leur encouragement et leur soutien lors de mon dernier comité de thèse. Je souhaite également remercier tous mes collègues et mes amis, notamment **A. Barthes**, **V. Okumko**, **A. T. Ndjaka**, **D. E. Boyou-Boyou**, **A. Pennetier**, **T. Hantz**, **B. Mekonnen**, **A. Nouali**, **M. Rachdi**, **Y. Fawaz**, **A. Grim**, **A. Kahlal**, **R. Mallek**, **J. Houry**, **R. Labeyrie**, **T. Danyang**, **O. Nouailletas**, **S. Ziat**, **S. Stitou**, **M. Elismaili**, **N. Lachhab**, et bien d'autres. Votre collaboration, votre expertise et votre esprit d'équipe ont grandement enrichi mon expérience de recherche. Les échanges constructifs, les discussions scientifiques et votre soutien mutuel ont été essentiels pour le développement de mes travaux. Un remerciement spécial à **M. Chraga** et **R. Abdallah** de m'avoir accueilli chez eux en fin de thèse. Leur hospitalité et leur soutien ont été d'un grand réconfort lors de cette période cruciale. Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers **C. Hanin** et **N. Hochman-Lefevre** pour leur dévouement et leur énergie consacrés à l'aide aux étudiants internationaux dans leur installation au Pays Basque. Leur soutien précieux a facilité mon intégration et m'a permis de m'adapter plus facilement à mon nouvel environnement. Je suis profondément reconnaissant envers tous ceux qui ont contribué à mon parcours au sein du Laboratoire LFCR. Leur soutien, leurs conseils et leur collaboration ont été d'une valeur inestimable pour la réalisation de ma thèse.

Je tiens à remercier **Mme Geneviève Pons et son mari** pour leur précieuse bonne humeur et leurs conseils pertinents. Des personnes comme vous deviennent de plus en plus rares et je suis reconnaissant d'avoir pu bénéficier de votre présence et de votre capacité à apporter des conseils judicieux. Je souhaite de tout cœur que vous soyez en bonne santé et comblé de bonheur

Je tiens à dédier ce mémoire à **ma mère** et à **mon père**. Votre amour, votre soutien et vos encouragements ont été les fondements sur lesquels j'ai pu construire ma réussite académique. Votre présence inconditionnelle, vos sacrifices et votre soutien indéfectible ont été des sources d'inspiration tout au long de ce parcours. Également, je dédie ce mémoire à **mes frères Issam, Tariq et Mohamed**. Votre présence et votre encouragement ont été une source constante de motivation pour moi. Vos encouragements sincères, vos paroles d'encouragement et vos gestes de soutien m'ont permis de surmonter les défis et de persévérer dans mes travaux de recherche. Votre soutien fraternel et votre fierté ont été des moteurs importants dans ma quête de réussite. Je suis profondément reconnaissant envers ma famille pour tout ce qu'elle a fait pour moi. Votre soutien indéfectible, votre amour inconditionnel et vos encouragements constants ont été des facteurs essentiels de ma réussite académique. Vous avez été mes piliers solides, mes guides et mes sources d'inspiration.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Remerciements	v
Table des matières	vii
Table des figures	x
Liste des tableaux	xiv
Introduction générale.	1
1 Généralités et état de l'art	5
1.1 Milieu poreux, adsorption et déformation	6
1.1.1 Matériau poreux	6
1.1.2 Isotherme d'adsorption	6
1.1.3 Déformation induite par adsorption	7
1.2 Poromécanique	8
1.2.1 Description d'un milieu poreux	8
1.2.1.1 Porosités de Lagrange et d'Euler	9
1.2.1.2 Tenseur de déformation et sa partition	9
1.2.1.3 Tenseur des contraintes et sa partition	10
1.2.2 Modèle poromécanique classique	12
1.2.2.1 Equations constitutives	12
1.2.2.2 Propriétés poromécaniques	15
1.2.3 Effet de l'adsorption sur les milieux poreux	19
1.2.3.1 Coefficient de confinement	20
1.2.3.2 Autre approche	21
1.2.4 Modèle à double porosité	21
1.2.4.1 Équations constitutives	22
1.2.4.2 Propriétés poromécaniques	22
1.2.4.3 Effet de confinement	24
1.2.4.4 Validation expérimentale du modèle	25
1.2.4.5 Critiques et valeur ajoutée	26
1.2.5 Milieux poreux non saturés ou multiphasique	26
1.3 Modélisation de l'adsorption	28

1.3.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
1.3.1.1	Formalisme général	28
1.3.1.2	Fonctionnelle de la densité	29
	Limite homogène : l'équation SAFT-VR-Mie	29
	Couplage DFT-SAFT-VR-Mie (Bernet et al., *)	30
1.3.1.3	Potentiel extérieur de Steele-Mie	33
1.3.2	Représentation du milieu poreux et passage à l'échelle du matériau	35
1.4	Conclusion	36
1.5	Bibliographie du chapitre	36
2	Adsorption du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif sans prise en compte des déformations	41
2.1	Caractérisation du charbon actif par porosimétrie gaz	43
2.1.1	Détermination de la distribution en tailles de pore	44
2.1.2	Post-traitement de la distribution en tailles de pore	46
2.1.3	Impact de la discrétisation de la PSD	50
2.2	Adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif	51
2.2.1	Profils de densité à l'échelle des micropores	51
2.2.2	Densités et isothermes d'adsorption à l'échelle des micropores	53
2.2.3	Isothermes d'adsorption à l'échelle du milieu poreux	55
2.3	Conclusion	56
2.4	Bibliographie du chapitre	57
3	Modèle poromécanique étendu à n porosités	59
3.1	Représentation du milieu poreux	61
3.2	Equations constitutives	61
3.3	Propriétés poromecaniques	63
3.3.1	Méthode d'homogénéisations successives	63
3.3.2	Détermination des coefficients de Biot b_i	66
3.3.3	Problématique des modules de Biot N_{ij}	67
3.4	Estimations pratiques des modules de Biot N_{ij}	68
3.4.1	Calcul direct issu de l'homogénéisation	68
3.4.2	Calcul inspiré de la problématique des milieux poreux non saturés ou multiphasique	72
	3.4.2.1 Représentation du milieu poreux	72
	3.4.2.2 Equations constitutives	72
	3.4.2.3 Concept de la pression équivalente	73
	3.4.2.4 Détermination des modules de Biot	74
3.5	Bilan des propriétés poromécaniques	76
3.6	Application des formulations de modules de Biot sur le charbon actif saturé par un fluide non-adsorbable	77
3.7	Conclusion	79
3.8	Bibliographie du chapitre	80

4	Application du couplage DFT/poromécanique sur l'adsorption du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif	81
4.1	Matériau poreux	83
4.2	Couplage avec prise en compte d'un confinement local	83
4.2.1	Effet de la discrétisation de la PSD	85
4.2.2	Effet de la déformation sur l'isotherme d'adsorption	85
4.2.3	Comparaison avec l'expérience	86
4.3	Passage d'un confinement local à un confinement global	87
4.4	Couplage avec prise en compte d'un confinement global	87
4.4.1	Effet du pas de discrétisation en pression <i>bulk</i>	89
4.4.2	Effet de la discrétisation de la PSD	89
4.4.3	Effet de l'évolution des porosités	90
4.4.4	Comparaison avec l'expérience	90
4.4.5	Discussion des formulations <i>A</i> et <i>B</i> des modules de Biot	91
4.4.5.1	Partition de la déformation	91
4.4.5.2	Évolution des porosités	95
4.4.5.3	Évolution des propriétés poromécaniques	96
4.5	Conclusion	98
4.6	Bibliographie du chapitre	99
	Conclusion Générale	101
	Perspectives	103
	Bibliographie générale	108

Table des figures

1.1	Classification des isothermes d'adsorption selon les recommandations de l'IUPAC (Thommes et al., 2015).	7
1.2	Mesures expérimentales de la déformation d'un charbon naturel $s = \frac{V^{coal} - V_0^{coal}}{V_0^{coal}}$ sous l'effet de CO_2 , CH_4 et He à 318, 15 K (Ottiger et al., 2008). Les symboles pleins correspondent à la déformation au cours de l'adsorption et ceux vides représentent la déformation au cours de la désorption.	8
1.3	Milieu poreux modélisé macroscopiquement par la superposition de deux milieux poreux en tout point géométrique au même instant selon la description de Coussy (schéma recueilli dans Coussy (1991)).	8
1.4	Définition des forces de surface et de volume agissant sur un sous-domaine Ω_t d'un milieu continu (schéma recueilli dans Coussy (2004)).	10
1.5	Volume élémentaire représentatif (VER) de taille l observé aux échelles microscopique et macroscopique. d et L sont respectivement la taille caractéristique des pores et de l'échantillon.	15
1.6	Evolution de la pression Π_f du méthane confiné dans des pores plans graphitiques en fonction de la taille du pore L . Résultat de modélisation estimés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (Grégoire et al., 2018).	19
1.7	Modélisation d'un milieu poreux à double porosité (schéma recueilli dans Perrier et al. (2018)).	21
1.8	Isothermes d'adsorption du CH_4 et du CO_2 sur un charbon actif, respectivement à 303.15K et 318.15K. ⁽¹⁾ mesures expérimentales obtenues par Perrier et al. (2017b).	26
1.9	Déformation d'un charbon actif induite par adsorption du CH_4 et du CO_2 , respectivement à 303.15K et 318.15K. ⁽¹⁾ Mesures expérimentales obtenues par Perrier et al. (2017b); ⁽²⁾ Perrier et al. (2018).	26
1.10	Interactions fluide-fluide dans le modèle de SAFT.	29
1.11	Interaction d'un mur plan semi-infini avec un monomère de Mie dans l'approximation de Steele (Schéma tiré de Jiménez-Serratos et al. (2019)).	34
1.12	Représentation moléculaire d'un charbon actif avec le modèle CS1000 (Schéma tiré de Brochard et al. (2012a)).	35
2.1	Tailles caractéristiques d'un pore plan de sphères dures. La taille H^{cc} sépare les centres de masse de deux molécules situées sur les surfaces externes opposées du pore. H^{eff} représente la taille effective du pore et H^{acc} désigne la taille accessible au fluide.	43
2.2	Principe de détermination de la distribution en tailles de pore par interprétation d'une isotherme d'adsorption du gaz sonde avec des <i>kernels</i> de DFT (tiré de Landers et al. (2013)).	44

2.3	Isothermes d'adsorption mesurée (Exp.) et recalculée (isotherme-iQ) de l'argon sur le charbon actif à 87, 3K.	45
2.4	Les courbes bleu et orange représentent respectivement le volume cumulé de l'argon en fonction de la taille des pores et la PSD du charbon actif issue de ce volume.	45
2.5	Illustration de la méthode de discrétisation de la PSD en cinq pores représentatifs. Les courbes bleu et orange représentent respectivement l'évolution du volume poreux cumulé et la PSD en fonction de la taille de pore.	46
2.6	PSD discrétisée à 5 pores (PSD5) à partir de la PSD-iQ initiale.	47
2.7	Illustration de la discrétisation d'une PSD à 15 pores à partir de celle à 5 pores. a) Principe d'ajout des tailles supplémentaires au niveau d'un pic <i>i</i> . b) Détermination des volumes associés aux tailles discrétisées.	47
2.8	Distributions en tailles de pore discrétisées à 5, 15, 35 et 75 pores.	48
2.9	Isothermes d'adsorption de l'argon sur un charbon actif à 87, 3K. Les isothermes correspondant aux PSD discrétisées à 5, 15, 35 et 75 pores sont calculées avec la NLDFT-SAFT-VR-Mie. L'isotherme iQ est estimée par le logiciel du porosimètre. La courbe Exp. représente l'isotherme mesurée.	51
2.10	Profils de densité normalisés par la densité <i>bulk</i> du CH_4 et du CO_2 adsorbés dans des pores plans graphiques de tailles effectives a) 0, 43 nm, b) 0.50 nm et b) 1.98 nm. Les conditions de température sont 303, 15 K pour le CH_4 et 318, 15 K pour le CO_2	52
2.11	Evolution des profils de densité, normalisée par la densité <i>bulk</i> , des gaz a) CH_4 et b) CO_2 adsorbés dans un pore plan graphitique de taille effective 0.50 nm en fonction de la pression <i>bulk</i> P_b . Les conditions de température pour le CH_4 et le CO_2 sont respectivement 303, 15 K et 318, 15 K.	53
2.12	densités moyenne du CH_4 adsorbé sur un charbon actif à 303, 15K, cas d'une PSD à 5 pores.	54
2.13	densités moyenne du CO_2 adsorbé sur un charbon actif à 318, 15K, cas d'une PSD à 5 pores.	54
2.14	Isothermes d'adsorption d'excès du CH_4 sur les pores plans de la PSD5 du charbon actif à 303, 15K.	55
2.15	Isothermes d'adsorption d'excès du CO_2 sur les pores plans de la PSD5 du charbon actif à 318, 15K.	55
2.16	Isothermes d'adsorption d'excès du CH_4 sur le charbon actif à 303, 15K, cas des PSD à 5, 15, 35 et 75 pores.	56
2.17	Isothermes d'adsorption d'excès du CO_2 sur le charbon actif à 318, 15K, cas des PSD à 5, 15, 35 et 75 pores.	56
3.1	Milieu poreux à multiple porosité.	61
3.2	Représentation d'un milieu poreux à n porosités, immergé dans un fluide, dans les conditions d'une expérience de pensée d'homogénéisation qui consiste à supposer que les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$ sont inaccessibles au fluide.	63
3.3	Illustration des expériences de pensée d'homogénéisations successives appliquées sur un milieu poreux à n porosités.	66

3.4	Représentation d'un milieu poreux saturé par un mélange de fluides aux pressions $\{P_1, P_2, \dots, P_n\}$	72
3.5	Concept de la pression équivalente.	73
3.6	Comparaison des formulations <i>A</i> et <i>B</i> des modules de Biot. <i>a</i>) Déformation totale ε et <i>b</i>) variations relatives de la porosité totale $\delta_r \phi_{tot} = \frac{\phi_{tot} - \phi_{tot}^0}{\phi_{tot}^0}$ du charbon actif immergé dans un fluide non-adsorbable.	78
3.7	Comparaison des formulations <i>A</i> et <i>B</i> des modules de Biot concernant les variations relatives des porosités $\delta_r \phi_i = \frac{\phi_i - \phi_i^0}{\phi_i^0}$ du charbon actif immergé dans un fluide non-adsorbable.	78
4.1	Effet de la discrétisation de la PSD sur les prédictions du couplage local de DFT avec la poromécanique.	85
4.2	Effet de la déformation sur les isothermes d'adsorption d'excès. Résultat correspondant au couplage local réalisé à travers la distribution en tailles de pore PSD16.	86
4.3	Adsorption du CO_2 sur le charbon actif. Comparaison des prédictions du couplage local DFT/poromécanique avec des mesures expérimentales d'isothermes d'adsorption d'excès et de déformations induites (Perrier et al., 2017). La dispersion du modèle correspond aux incertitudes des propriétés élastiques du squelette $K_s = 7.0 \pm 0.8 MPa$ et $G_s = 4,1 \pm 0.4 MPa$	86
4.4	<i>a</i>) Données expérimentales des isothermes d'adsorption du CH_4 et CO_2 dans un charbon actif, respectivement à 303, 15K et 318, 15K. <i>b</i>) Prédiction des déformations induites avec le modèle à double porosité à l'aide d'un confinement global estimé en utilisant les isothermes d'adsorption mesurées. Les courbes mesurées des isothermes d'adsorption d'excès et des déformations ont été obtenues dans les travaux de Perrier et al. (2017).	88
4.5	Convergence de la déformation en fonction du pas de pression <i>bulk</i> . Adsorption du CO_2 dans le charbon actif à 318, 15 K.	89
4.6	Effet de la discrétisation de la PSD sur les prédictions du couplage global de la DFT avec la poromécanique. Adsorption du CO_2 dans le charbon actif à 318, 15 K.	90
4.7	Effet de l'évolution de porosité sur la déformation. La courbe de déformation tenant compte de l'évolution des porosités est celle obtenue avec une rigidité apparente K , des coefficients de Biot b_i , modules de Biot N_{ij} et un coefficient de confinement $\chi(\phi_i)$ évoluant en fonction de la porosité. La courbe de déformation sans prise en compte de l'évolution de porosité est obtenue avec des propriétés poromécaniques $\{K^0; b_i^0; N_{ij}^0\}$ constantes et un coefficient de confinement indépendant de la variation de la porosité $\chi(\phi_i^0)$	91

4.8	<i>a</i>) Isothermes d'adsorption d'excès du CO_2 dans un charbon actif (318.15K) calculée avec DFT via la distribution en taille de pores PSD16. <i>b</i>) Prédiction des déformations induites avec le couplage global DFT/ poromécanique. La dispersion du modèle correspond aux incertitudes des propriétés élastiques du squelette $K_s = 7.0 \pm 0.8$ et $G_s = 4,1 \pm 0.4$. Les courbes mesurées des isothermes d'adsorption d'excès et des déformations ont été obtenues dans les travaux de Perrier et al. (2017).	92
4.9	Partition de la déformation totale suivant les formulations <i>A</i> et <i>B</i> des modules de Biot. <i>a</i>) Évolution de la déformation totale ε , <i>b</i>) évolution de la déformation du squelette ε_s et <i>c</i>) évolution de la porosité totale ϕ	94
4.10	Évolution relative ($\delta_r \phi_i = \frac{\phi_i - \phi_i^0}{\phi_i^0}$) des porosités de transport ϕ_M , d'adsorption ϕ_μ et totale ϕ . <i>a</i>) Formulation <i>A</i> des modules de Biot ($N_{ij} - A$). <i>b</i>) Formulation <i>B</i> des modules de Biot ($N_{ij} - B$).	95
4.11	Évolution relative des modules d'incompressibilité apparents ($\delta_r K_i = \frac{K_i - K_i^0}{K_i^0}$) suivant les deux formulations des modules de Biot <i>A</i> et <i>B</i> . <i>a</i>) Module d'incompressibilité apparent homogénéisé dans la sous-matrice microporeuse K_μ . <i>b</i>) Module d'incompressibilité apparent homogénéisé dans le milieu poreux K	96
4.12	Évolution relative des coefficients de Biot ($\delta_r b_i = \frac{b_i - b_i^0}{b_i^0}$) selon les deux formulations <i>A</i> et <i>B</i> des modules de Biot. <i>a</i>) Coefficient de Biot associé à la porosité d'adsorption b_μ . <i>b</i>) Coefficient de Biot associé à la porosité de transport b_M	97
4.13	Évolution relative des modules de Biot ($\delta_r N_{ij} = \frac{N_{ij} - N_{ij}^0}{N_{ij}^0}$) suivant les formulations <i>A</i> et <i>B</i> : <i>a</i>) $N_{\mu\mu}$, <i>b</i>) $N_{\mu M} \equiv N_{M\mu}$ et <i>c</i>) N_{MM}	98

Liste des tableaux

2.1	Paramètres du potentiel de Mie pour les gaz Ar , CH_4 et CO_2 (Lafitte et al., 2013; Avendano et al., 2011).	42
2.2	Paramètres du potentiel Steele-Mie pour le graphite (Jiménez-Serratos et al., 2019).	42
2.3	PSD discrétisées, tailles et volumes effectifs de pores dans un charbon actif. . .	48
3.1	Modules de Biot initiaux $(N_{ij})_{1 \leq i \leq 6, 1 \leq j \leq 6}$ en MPa , associés aux porosités du charbon actif à 6 porosités (PSD6), estimés par la formulation A	79
3.2	Modules de Biot initiaux $(\tilde{N}_{ij})_{1 \leq i \leq 6, 1 \leq j \leq 6}$ en MPa , associés aux porosités du charbon actif à 6 porosités (PSD6), estimés par la formulation B	79
4.1	Caractéristiques principales du charbon actif	83
4.2	Propriétés élastiques du squelette du charbon actif	83

Introduction générale

Le présent travail a pour but de construire un modèle prédictif pour l'estimation du gonflement des milieux nanoporeux induit par adsorption de gaz. Les phénomènes mis en jeu dans notre problématique, adsorption des fluides et gonflement des milieux poreux, sont de nature différente et se produisent à des échelles séparées. D'une part, l'adsorption, et plus précisément la physisorption des fluides sur un solide, est un processus microscopique dans lequel les molécules d'un fluide se "disposent" sur une surface solide en formant une phase inhomogène à cause des interactions intermoléculaires faibles. Lorsque l'adsorption a lieu dans un pore, les propriétés de cette phase inhomogène dépendent également de la taille/géométrie de celui-ci. D'autre part, les phases adsorbées dans un milieu poreux exercent des contraintes de pression sur le squelette et induisent un gonflement du matériau à l'échelle macroscopique. L'objectif de ce travail est d'établir un couplage de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité moléculaire (DFT) avec la poromécanique afin de pouvoir quantifier les effets d'adsorption des fluides sur les déformations induites des milieux poreux. La DFT moléculaire permettra de caractériser les propriétés des phases inhomogènes adsorbées dans un pore de taille/géométrie donnée, à partir des interactions moléculaires fluide-fluide et fluide-solide. Concernant la poromécanique, elle nous permettra de prédire la déformation du milieu poreux en connaissant les contraintes de pression exercées sur le squelette. Dans le but de réaliser ce couplage DFT/poromécanique, nous adoptons la stratégie suivante : en premier lieu, nous allons caractériser la distribution en tailles de pore (PSD) du matériau en utilisant la porosimétrie gaz. Cela nous permettra de déterminer les tailles et les volumes de pores à considérer pour modéliser le milieu poreux. Puis, la DFT sera utilisée pour estimer les densités des phases adsorbées dans chaque porosité et par conséquent les isothermes d'adsorption d'excès peuvent-être obtenues. Ensuite, un modèle poromécanique à n porosités, que nous avons eu l'opportunité de développer dans cette thèse, aura pour but d'estimer l'effet mécanique induit par les phases confinées dans les pores en exploitant les isothermes d'adsorption d'excès calculées par DFT et ainsi prédire la déformation macroscopique induite. Notre couplage de la DFT avec le modèle poromécanique à n porosités sera validé par comparaison avec des mesures expérimentales d'adsorption de CH_4 et de CO_2 sur un charbon actif (Perrier et al., 2017).

Le **premier chapitre** est consacré à l'état de l'art et à l'introduction du formalisme de la poromécanique et de la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous allons coupler afin de pouvoir prédire la déformation induite par adsorption dans les milieux poreux. Dans un premier temps, nous allons introduire les équations constitutives de la poromécanique classique (Coussy, 2004) qui régissent le comportement poroélastique linéaire et isotrope des milieux poreux saturés. Ensuite, dans le but de situer notre contribution par rapport à la littérature, nous allons présenter quelques modèles poromécaniques (Brochard et al., 2012; Vermorel and Pijaudier-Cabot, 2014; Perrier et al., 2018) qui peuvent tenir compte des effets d'adsorption dans l'estimation de la déformation des milieux poreux. Dans un deuxième temps, nous allons

exposer les grandes lignes de la DFT moléculaire à travers la version de (Bernet et al., *)¹ qui est basée sur un couplage avec l'équation SAFT-VR-Mie pour un fluide de monomères. Nous allons expliciter l'expression de l'énergie libre d'Helmholtz d'une phase adsorbée qui s'écrit sous la forme d'une fonctionnelle de densité. Puis, nous allons terminer par la discussion du passage de l'échelle du pore à l'échelle du matériau poreux que nous comptons effectuer *via* la distribution en tailles de pore (PSD).

Le **deuxième chapitre** a pour objectif d'estimer les isothermes d'adsorption d'excès du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif en se servant de la DFT. Premièrement, nous allons caractériser la distribution en tailles de pore de ce charbon actif en utilisant la porosimétrie gaz à l'argon à 87,3 K. Cette technique de caractérisation est indirecte ; elle consiste à interpréter avec un modèle thermodynamique une isotherme d'adsorption d'un gaz sonde (ici l'argon) afin de déterminer la PSD d'un matériau nanoporeux. Ensuite, nous allons discuter l'influence de la discrétisation de la PSD ainsi que la cohérence du modèle de DFT utilisé dans cette thèse avec les informations issues de la porosimétrie gaz. Enfin, la DFT sera utilisée pour calculer les profils de densité du CO_2 et du CH_4 au niveau des pores dans les conditions expérimentales et nous en déduisons les isothermes d'adsorption d'excès.

Dans le **troisième chapitre**, nous allons développer un modèle poromécanique étendu à n porosités en se basant essentiellement sur les travaux de Perrier et al. (2018). Dans le cadre des transformations infinitésimales, nous écrirons les équations constitutives permettant de décrire le comportement poroélastique linéaire et isotrope d'un milieu poreux saturé. Ensuite, nous allons procéder à la détermination des propriétés poromécaniques, coefficients et modules de Biot $\{b_i, N_{ij}\}$, en utilisant une méthode d'homogénéisations successives qui réduit la complexité liée à la multiple porosité à l'aide d'un ensemble d'expériences de pensée. Ensuite, nous allons discuter les conditions de ces expériences de pensées et leur impact sur le sens physique des propriétés poromécaniques obtenues, notamment les modules de Biot qui doivent représenter les interactions entre les porosités dans le milieu poreux. Cette discussion va nous conduire à développer une nouvelle approche inspirée des milieux poreux non saturés afin de proposer une formulation des modules de Biot plus cohérente. Enfin, nous allons réaliser une comparaison entre les deux formulations des modules de Biot à travers une application du modèle sur la contraction d'un milieu poreux sous l'effet d'un fluide non-adsorbable.

Le **quatrième chapitre** s'intéressera à l'application de notre couplage DFT/poromécanique sur le cas de l'adsorption du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif. Dans un premier temps, nous allons réaliser un couplage local à l'échelle des porosités dans lequel la DFT contribue par les quantités adsorbées d'excès et la poromécanique actualise les isothermes d'adsorption à travers les variations des porosités. Dans ce contexte, nous allons étudier les effets de la discrétisation de la PSD sur les déformations. De plus, nous allons montrer l'influence de la déformation sur les isothermes d'adsorption. Deuxièmement, un couplage global à l'échelle du milieu poreux est effectué dans le but de montrer les effets du changement d'échelle sur les estimations de notre modèle. Aussi, nous allons discuter les formulations des modules de Biot que nous pro-

1. En cours de préparation

posons et montrer leur impact sur le comportement du milieu poreux lorsque celui-ci est saturé par un fluide adsorbable.

Enfin, nous présenterons la conclusion générale et les perspectives à la fin du manuscrit.

Bibliographie

- Bernet, T., Ravipati, S., Cárdenas, H., Jackson, G., Müller, E. A., *. Beyond the mean field approximation for pair correlations in classical density functional theory : DFT-SAFT-VR-Mie for inhomogeneous monomeric fluids. *En cours de préparation* 00 (00), 00.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R.-M., 2012. Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (4), 606–622.
- Coussy, O., 2004. Poromechanics. John Wiley & Sons.
- Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2018. Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media : Modeling and experimental validation on activated carbon. *International Journal of Solids and Structures* 146, 192–202.
- Perrier, L., Plantier, F., Grégoire, D., 2017. A novel experimental setup for simultaneous adsorption and induced deformation measurements in microporous materials. *Review of Scientific Instruments* 88 (3), 035104.
- Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.

Chapitre 1

Généralités et état de l'art

Sommaire

1.1 Milieu poreux, adsorption et déformation	6
1.1.1 Matériau poreux	6
1.1.2 Isotherme d'adsorption	6
1.1.3 Déformation induite par adsorption	7
1.2 Poromécanique	8
1.2.1 Description d'un milieu poreux	8
1.2.2 Modèle poromécanique classique	12
1.2.3 Effet de l'adsorption sur les milieux poreux	19
1.2.4 Modèle à double porosité	21
1.2.5 Milieux poreux non saturés ou multiphasique	26
1.3 Modélisation de l'adsorption	28
1.3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
1.3.2 Représentation du milieu poreux et passage à l'échelle du matériau	35
1.4 Conclusion	36
1.5 Bibliographie du chapitre	36

1.1 Milieu poreux, adsorption et déformation

1.1.1 Matériau poreux

Un matériau poreux est un solide de forme complexe qui renferme des cavités connectées ou non-connectées appelées pores. D'après l'IUPAC (Sing et al., 1985; Thommes et al., 2015), les pores sont classés en trois catégories selon leur taille : les macropores ont une taille supérieure à $50nm$, les mésopores regroupent les pores de taille comprise entre $50nm$ et $2nm$ et les micropores se caractérisent par une taille inférieure à $2nm$. Dans ce travail, nous allons utiliser également le terme nanopore afin de référer généralement à l'échelle nanométrique qui comprend les pores de taille inférieure à $100nm$. Le volume de l'espace poral V_p normalisé par le volume apparent de l'échantillon V_{ech} désigne la porosité du milieu poreux :

$$\phi = \frac{V_p}{V_{ech}} \quad (1.1)$$

1.1.2 Isotherme d'adsorption

L'adsorption d'un fluide sur un solide est un phénomène dans lequel les molécules d'un fluide se "déposent" sur la surface d'un solide à cause des interactions moléculaires qui se manifestent à l'échelle microscopique. Il existe deux types d'adsorption qui se distinguent par la nature des interactions moléculaires entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans le cas où ces interactions conduisent à la formation de liaisons chimiques covalentes qui modifient la structure électronique des molécules, nous parlons de chimisorption. La physisorption résulte quant à elle des forces d'interaction physiques qui entre les molécules adsorbées et celles du solide. Dans le présent travail, nous nous intéressons uniquement à la physisorption.

L'isotherme d'adsorption décrit l'évolution de la quantité de matière d'un fluide adsorbé dans un matériau, en fonction de sa pression d'équilibre à température constante. D'après les recommandations de l'IUPAC (Thommes et al., 2015), ces isothermes d'adsorption peuvent-être classées en six catégories (figure 1.1). Les isothermes réversibles de type I sont caractéristiques des milieux microporeux, leurs allures sont concaves et se stabilisent à une valeur limite de quantité de matière. La pression à partir de laquelle cette valeur limite est atteinte dépend du volume des micropores accessibles. Leur pente aux faibles pressions dépend des interactions fluide-solide ainsi que de la largeur de la distribution en tailles de pore. Par exemple, dans le cas de l'adsorption de l'argon à $87,3 K$ sur un milieu microporeux qui contient principalement des pores de tailles inférieures à $1 nm$, l'isotherme d'adsorption est de type $I(a)$. En revanche, si le milieu poreux contient des pores plus larges de taille inférieure à $2,5 nm$, l'isotherme d'adsorption est plutôt de type $I(b)$. Les isothermes de type II caractérisent l'adsorption de gaz dans des matériaux macroporeux ou non-poreux. L'allure de ce type d'isotherme est due au très grand nombre de couches qui peuvent-être adsorbées dans les macropores. Le point B correspond à la formation de la première couche moléculaire. L'isotherme de type IV est obtenue pour des milieux poreux contenant essentiellement des mésopores et elle se caractérise par une condensation capillaire qui peut-être accompagnée d'un cycle d'hystérésis. Les isothermes de type III et V correspondent aux cas où les interactions fluide-solide sont très faibles, citons

à titre d'exemple l'adsorption de l'eau dans des matériaux microporeux hydrophobes. Le type *III* est observé dans le cas de milieux macroporeux ou non-poreux alors que le type *V* caractérise plutôt des matériaux microporeux ou mésoporeux. Enfin, l'isotherme de type *VI* est sous forme de marches qui correspondent à la succession des couches moléculaires adsorbées sur une surface non-poreuse.

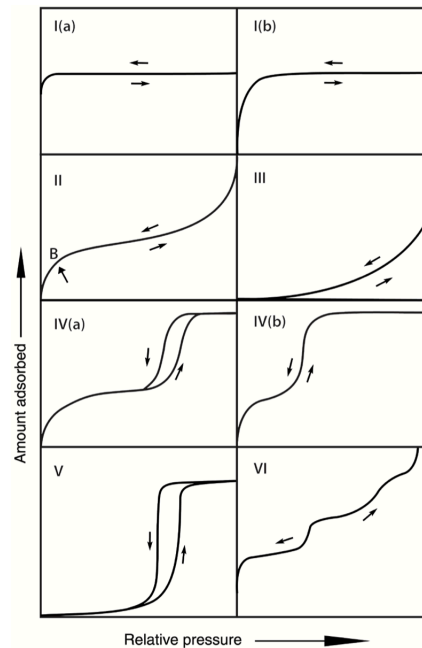


FIGURE 1.1 – Classification des isothermes d'adsorption selon les recommandations de l'IUPAC (Thommes et al., 2015).

1.1.3 Déformation induite par adsorption

Les effets d'adsorption sur les milieux microporeux sont très importants à cause de leur grande surface spécifique qui est de l'ordre de plusieurs centaines de m^2/g et de l'effet de confinement dans les micropores. Lorsqu'un échantillon microporeux est plongé dans un fluide adsorbable sous pression, une grande quantité de molécules de fluide est piégée dans les nanopores. Cette quantité de matière agit sur la matrice solide du milieu poreux en causant une déformation qui peut s'étendre à l'échelle macroscopique et modifier ses propriétés par la suite. Dans les travaux d'Ottiger et al. (2008), il a été observé expérimentalement un gonflement des milieux poreux induit par adsorption. La figure 1.2 représente la déformation d'un charbon naturel sous pression des fluides He , CH_4 et CO_2 . L'hélium représente le cas d'un fluide non-adsorbable, les mesures expérimentales montre que le charbon naturel se contracte. Cependant, en présence d'adsorption comme dans le cas du CH_4 et du CO_2 , un gonflement est obtenu. Concernant la modélisation de ce comportement, la poromécanique classique de Biot (Biot, 1935, 1941) ne permet de quantifier que la contraction des milieux poreux sous l'effet d'un fluide non-adsorbable, mais, par la suite d'autres modèles ont été développés afin de prendre en compte les effets d'adsorption sur les milieux poreux (Brochard et al., 2012b; Vermorel and Pijaudier-Cabot, 2014; Perrier et al., 2018) et ainsi l'évaluation du gonflement induit par

adsorption.

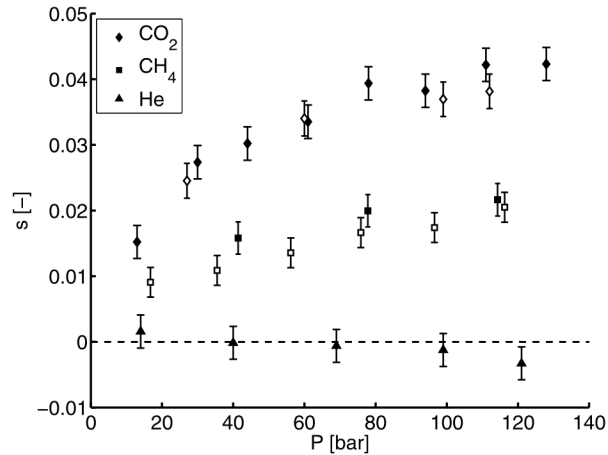


FIGURE 1.2 – Mesures expérimentales de la déformation d'un charbon naturel $s = \frac{V^{coal} - V_0^{coal}}{V_0^{coal}}$ sous l'effet de CO_2 , CH_4 et He à 318, 15 K (Ottiger et al., 2008). Les symboles pleins correspondent à la déformation au cours de l'adsorption et ceux vides représentent la déformation au cours de la désorption.

1.2 Poromécanique

1.2.1 Description d'un milieu poreux

Comme indiqué dans la section précédente, un milieu poreux est un solide qui se compose d'une matrice solide (squelette) et d'un espace poreux connecté à travers lequel peut circuler un fluide. Dans ce travail, nous traitons uniquement le cas où l'espace poral est saturé par un fluide. A ce propos, Biot (Biot, 1935, 1941) et Coussy (Coussy, 1991) ont développé une description macroscopique dans laquelle un milieu poreux saturé est considéré comme un milieu continu qui résulte de la superposition dans l'espace et dans le temps de deux milieux continus représentant le squelette et la phase fluide (voir figure 1.3). Dans un élément de volume du milieu poreux saturé $d\Omega$ repéré par son vecteur position x , les points matériels ou particules du squelette et du fluide coïncident au même instant avec le point géométrique repéré par le vecteur x .

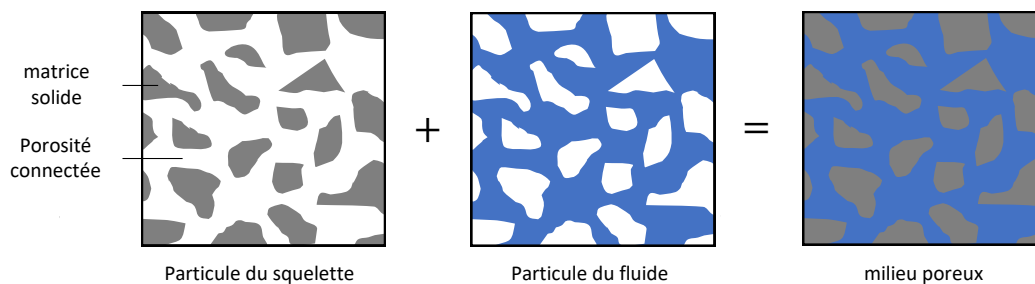


FIGURE 1.3 – Milieu poreux modélisé macroscopiquement par la superposition de deux milieux poreux en tout point géométrique au même instant selon la description de Coussy (schéma recueilli dans Coussy (1991)).

1.2.1.1 Porosités de Lagrange et d'Euler

Considérons un élément de volume du milieu poreux saturé noté $d\Omega_t$ à la configuration actuelle et $d\Omega_0$ dans la configuration de référence. La porosité lagrangienne ϕ capture la variation de l'espace poreux par rapport à la configuration initiale, donc le volume de l'espace poreux dans la configuration actuelle est égal au produit $\phi d\Omega_0$. Cependant la porosité d'Euler n est indépendante de la configuration initiale et elle donne accès directement au volume d'espace saturé par le fluide $nd\Omega_t$. La correspondance entre les deux approches se fait à travers l'égalité suivante :

$$\phi d\Omega_0 = nd\Omega_t \quad (1.2)$$

1.2.1.2 Tenseur de déformation et sa partition

Le milieu poreux se déforme sous l'action des forces extérieures et des gradients de pression. La déformation observée à l'échelle macroscopique est celle correspondant au milieu poreux et c'est la plus adaptée pour décrire la déformation d'un milieu poreux saturé. Le tenseur de déformation de Green-Lagrange quantifie la déformation d'un milieu continu en mesurant l'écart produit entre les positions des points matériels par rapport à une configuration initiale de référence. Quel que soit le vecteur position d'un point matériel noté X dans la configuration initiale, devenant x après déformation, le tenseur des déformations de Green-Lagrange Δ s'exprime en fonction du vecteur déplacement $\xi = x - X$:

$$2\Delta = Grad\xi + {}^t Grad\xi + {}^t Grad\xi \cdot Grad\xi \quad (1.3)$$

Dans le cadre des transformations infinitésimales, définies par : $\forall X, \xi \ll 1$ et $\|Grad\xi\| \ll 1$. Le tenseur de déformation de Green-Lagrange se réduit au tenseur des déformations linéarisé ε :

$$2\varepsilon = Grad\xi + {}^t Grad\xi \quad (1.4)$$

La trace du tenseur de déformation linéarisé représente alors la dilatation volumique ϵ du milieu poreux :

$$\epsilon = \frac{d\Omega_t - d\Omega_0}{d\Omega_0} = tr\varepsilon \quad (1.5)$$

Par analogie avec l'équation (1.5), la dilatation volumique moyenne du squelette ϵ_s peut s'exprimer :

$$\epsilon_s = \frac{d\Omega_t^s - d\Omega_0^s}{d\Omega_0^s} \quad (1.6)$$

où $d\Omega_t^s$ et $d\Omega_0^s$ représentent respectivement les volumes élémentaires avant et après déformation du squelette.

Ces derniers sont liés à ceux du milieu poreux par les relations suivantes :

$$d\Omega_t^s = (1 - n) d\Omega_t = d\Omega_t - \phi d\Omega_0 \quad (1.7)$$

$$d\Omega_0^s = (1 - \phi_0) d\Omega_0 \quad (1.8)$$

En introduisant les relations (1.7) et (1.8) dans la définition (1.6) de la dilatation volumique du squelette ϵ_s , celle-ci peut-être reliée à la dilatation volumique totale ϵ du milieu poreux et à la porosité ϕ :

$$\epsilon = (1 - \phi_0) \epsilon_s + \phi - \phi_0 \quad (1.9)$$

La relation (1.9) représente la partition de la déformation d'un milieu poreux entre ses constituants : la matrice solide et la porosité. Elle est indépendante du comportement poro-mécanique du milieu poreux et elle s'écrit de façon incrémentale :

$$d\epsilon = (1 - \phi) d\epsilon_s + d\phi \quad (1.10)$$

NB : dans le cadre d'une résolution incrémentale, nous considérons une succession d'état de référence ($\phi_0 \equiv \phi$).

1.2.1.3 Tenseur des contraintes et sa partition

En mécanique des milieux continus, tout sous-domaine matériel Ω_t d'un milieu continu est exposé à deux types de forces extérieures : les forces de volume et les forces de surface (figure 1.4).

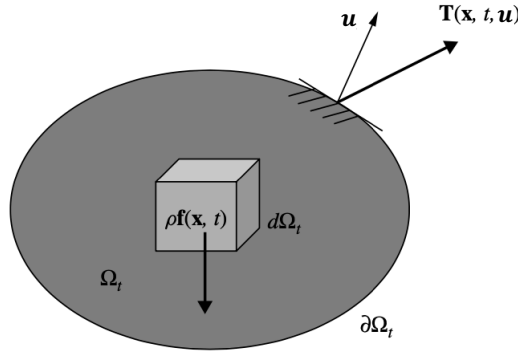


FIGURE 1.4 – Définition des forces de surface et de volume agissant sur un sous-domaine Ω_t d'un milieu continu (schéma recueilli dans Coussy (2004)).

Les forces de volume sont définies à partir de leur densité massique $F(x, t)$ supposée indépendante du sous-domaine considéré. La force de volume infinitésimale δf agissant sur un volume élémentaire $d\Omega_t$ ayant une masse $\rho d\Omega_t$ s'exprime :

$$\delta f = \rho F(x, t) d\Omega_t \quad (1.11)$$

avec ρ la densité volumique actuelle du volume matériel $d\Omega_t$. Comme ce dernier est constitué du squelette et du fluide, sa densité volumique peut se développer :

$$\rho = (1 - n) \rho_s + \rho_f n \quad (1.12)$$

où ρ_s est la masse volumique de la partie matérielle du squelette et ρ_f désigne la masse volumique du fluide.

Les forces de surface sont les forces de cohésion qui s'exercent sur les frontières du sous-domaine Ω_t . La force de surface infinitésimale δT appliquée sur un élément de surface da centré au point x et appartenant à la surface qui délimite le sous-domaine Ω_t , est définie par :

$$\delta T = \sigma \cdot u da \quad (1.13)$$

σ représente le tenseur des contraintes de Cauchy et u désigne le vecteur unitaire normal extérieur à l'élément de surface da .

En tenant compte du bilan des forces de volume et de surface agissant sur le sous-domaine Ω_t d'un milieu poreux saturé, l'équilibre mécanique s'écrit :

$$\int_{\Omega_t} \rho F(x, t) d\Omega_t + \int_{\partial\Omega_t} \sigma \cdot u da = 0 \quad (1.14)$$

En remplaçant dans l'équation (1.14) l'expression (1.12) de la masse volumique ρ et en utilisant le théorème du flux, nous obtenons :

$$\int_{\Omega_t} [\nabla_x \sigma + \rho_s(1 - n)F + \rho_f nF] d\Omega_t = 0 \quad (1.15)$$

La forme locale de l'équation (1.15) s'écrit :

$$\nabla_x \sigma + \rho_s(1 - n)F + \rho_f nF = 0 \quad (1.16)$$

En suivant le même raisonnement développé au-dessus, nous pouvons écrire l'équilibre mécanique entre les éléments constitutifs du milieu poreux (le solide et le fluide) :

$$\nabla_x [(1 - n)\sigma_s] + \rho_s(1 - n)F + f_{int}^{\rightarrow s} = 0 \quad (1.17)$$

$$\nabla_x [n\sigma_f] + \rho_f nF + f_{int}^{\rightarrow f} = 0 \quad (1.18)$$

σ_s et σ_f représentent respectivement les tenseurs des contraintes moyens du solide et du fluide. $f_{int}^{\rightarrow s}$ et $f_{int}^{\rightarrow f}$ sont les forces de réaction entre le fluide et le solide et P représente la pression du fluide.

En sommant les équations (1.17) et (1.18) et en prenant en compte le principe de l'action-réaction appliqué sur le solide et le fluide, c'est-à-dire $f_{int}^{\rightarrow s} + f_{int}^{\rightarrow f} = 0$, nous pouvons aboutir à la partition de la contrainte totale par identification avec l'équation d'équilibre global (1.16) :

$$\sigma = (1 - n)\sigma_s + n\sigma_f \quad (1.19)$$

Si de plus, nous supposons que dans le fluide le tenseur des contraintes moyen σ_f se réduit à un tenseur sphérique hydrostatique $\sigma_f = -P\mathbf{1}$ où P est la pression du fluide, l'équation (1.19) devient :

$$\sigma = (1 - n)\sigma_s - nP\mathbf{1} \quad (1.20)$$

Dans la suite du manuscrit où l'on considère un milieu poreux homogène poroélastique linéaire et isotrope dans le cadre de l'hypothèse des petites perturbations où les porosités lagrangienne et eulérienne peuvent être considérées comme superposées, l'équation (1.20) pourra s'écrire sous forme :

$$\sigma = (1 - \phi_0)\sigma_s - \phi_0 P \quad (1.21)$$

où $\sigma = (\sigma)_{kk}/3$ et $\sigma_s = (\sigma_s)_{kk}/3$ peuvent être réduites respectivement aux tractions moyennes prévalant dans le milieu poreux et dans le squelette.

Dans le cadre d'une résolution incrémentale, la partition de la contrainte totale (équation (1.21)) s'écrira :

$$d\sigma = (1 - \phi)d\sigma_s - \phi dP \quad (1.22)$$

NB : dans le cadre d'une résolution incrémentale, nous considérons une succession d'état de référence ($\phi_0 \equiv \phi$).

1.2.2 Modèle poromécanique classique

La poromécanique classique a été dérivée par Coussy (1991) dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. Le système thermodynamique considéré est un milieu constitué par un squelette déformable et un espace interstitiel saturé par un fluide. Contrairement à la description présentée précédemment, dans laquelle un milieu poreux saturé est traité comme un milieu continu classique que l'on peut qualifier fermé dans le sens où ses sous-volumes matériels n'échangent aucune matière avec l'extérieur, cette approche thermodynamique représente un milieu poreux saturé par un milieu continu ouvert parce qu'il peut échanger de la matière fluide avec le milieu extérieur au cours de la déformation. L'extension de la thermodynamique des milieux continus fermés à celle des milieux continus ouverts a été faite par Coussy à l'aide du postulat de l'état local. Ce postulat stipule que l'état actuel d'un système homogène en évolution quelconque peut-être caractérisé par les mêmes variables qu'à l'équilibre et qu'il est indépendant des vitesses d'évolution. Dans ce chapitre, nous allons établir les lois de comportement poroélastique linéaire d'un milieu poreux isotrope saturé par un fluide.

1.2.2.1 Equations constitutives

Dans les conditions de transformations infinitésimales, réversibles et isothermes, l'énergie libre d'Helmholtz du squelette est exprimée dans la description Lagrangienne sous forme :

$$d\psi_s = \sigma : d\varepsilon + P d\phi \quad (1.23)$$

σ est le tenseur des contraintes de Cauchy et ε représente le tenseur des déformations de Green-Lagrange linéarisé et P réfère à la pression du fluide saturant la porosité ϕ .

L'énergie de Gibbs du squelette est définie par la relation suivante :

$$\tilde{G}_s = \psi_s + P\phi \quad (1.24)$$

En différenciant l'équation (1.24) et en y remplaçant la variation de l'énergie libre de Helmholtz donnée par l'équation (1.23), la variation de l'énergie de Gibbs peut-être exprimée en

fonction des variables d'état $\{\varepsilon_{ij}, P\}$:

$$d\tilde{G}_s = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} - \phi dP \quad (1.25)$$

ε_{ij} sont les éléments du tenseur des déformations.

A partir de l'équation (1.25), nous pouvons déduire les équations d'état sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{ij} = \frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial \varepsilon_{ij}} \\ \phi = -\frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial P} \end{array} \right. \quad (1.26a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{ij} = \frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial \varepsilon_{ij}} \\ \phi = -\frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial P} \end{array} \right. \quad (1.26b)$$

Les égalités de Maxwell s'expriment :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}} \\ \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial P} = -\frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon_{ij}} \end{array} \right. \quad (1.27a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial P} = -\frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon_{ij}} \\ \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}} \end{array} \right. \quad (1.27b)$$

D'autre part, dans la limite poroélastique linéaire, l'énergie de Gibbs du squelette s'écrit sous une forme quadratique :

$$\tilde{G}_s = \frac{1}{2}\varepsilon_{ij}C_{ijkl}\varepsilon_{kl} - b_{ij}\varepsilon_{ij}P - \frac{1}{2}\frac{P^2}{N} \quad (1.28)$$

où les coefficients C_{ijkl} , b_{ij} et N sont des constantes.

Le terme $\frac{1}{2}\varepsilon_{ij}C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$ correspond à la contribution due à l'élasticité effective du milieu poreux. Les modules C_{ijkl} sont des composantes du tenseur d'élasticité C , du quatrième ordre, qui relie linéairement le tenseur des contraintes totales σ au tenseur de la déformation ε à P et T constantes. Ces modules sont définis par :

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (1.29)$$

Les symétries du tenseur C peuvent-être obtenues à partir de la définition de ses composantes donnée par l'équation (1.29), des symétries du tenseur des contraintes totales $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et celles du tenseur des déformations $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$:

$$C_{ijkl} = C_{klij} ; C_{ijkl} = C_{ijlk} ; C_{ijkl} = C_{lkij} \quad (1.30)$$

Le terme $b_{ij}\varepsilon_{ij}P$ résulte du couplage entre le milieu poreux et le fluide saturant. Les coefficients de Biot b_{ij} sont les composantes du tenseur de Biot. Ils sont définis avec les relations

suivantes $b_{ij} = -\frac{\partial^2 \tilde{G}_s}{\partial \varepsilon_{ij} \partial P} = -\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial P} = \frac{\partial \phi}{\partial \varepsilon_{ij}}$. Ce tenseur de Biot est symétrique puisqu'il définit une forme linéaire sur le tenseur symétrique de la déformation :

$$b_{ij} = b_{ji} \quad (1.31)$$

Le terme $\frac{1}{2} \frac{P^2}{N}$ représente la contribution du fluide saturant le milieu poreux. Le module de Biot N relie la variation de la porosité à la variation de la pression P à ε_{ij} et T constantes et il peut-être défini par $\frac{1}{N} = -\frac{\partial^2 \tilde{G}_s}{\partial P^2} = \frac{\partial \phi}{\partial P}$.

En tenant compte de l'expression quadratique de l'énergie de Gibbs du squelette (1.28) et des symétries (1.30), les équations d'état (1.26) peuvent-être exprimées dans la limite poroélastique linéaire :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - b_{ij} P \\ \phi = b_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{P}{N} \end{cases} \quad (1.32a)$$

$$(1.32b)$$

En différenciant les équations (1.32), nous obtenons les équations constitutives dans la limite du comportement poroélastique linéaire :

$$\begin{cases} d\sigma_{ij} = C_{ijkl} d\varepsilon_{kl} - b_{ij} dP \\ d\phi = b_{ij} d\varepsilon_{ij} + \frac{dP}{N} \end{cases} \quad (1.33a)$$

$$(1.33b)$$

Le comportement poroélastique linéaire et isotrope s'écrit dans les conditions des transformations infinitésimales et isothermes :

$$\begin{cases} d\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} d\varepsilon_{ij} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} d\varepsilon_{kk} \delta_{ij} - b \delta_{ij} dP \\ = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \lambda d\varepsilon_{kk} \delta_{ij} - b \delta_{ij} dP \end{cases} \quad (1.34a)$$

$$(1.34b)$$

$$\begin{cases} d\phi = b \delta_{ij} d\varepsilon_{ij} + \frac{dP}{N} \end{cases} \quad (1.34c)$$

où E et ν représentent respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson. μ et λ sont les coefficients de Lamé et δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Dans les conditions d'un milieu isotrope, les coefficients de Biot se simplifient à la forme $b_{ij} = b \delta_{ij}$.

Par la suite, nous notons la traction moyenne macroscopique totale et la déformation volumique respectivement par σ et ε . Dans le cadre des transformations infinitésimales elles s'expriment :

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_{kk}/3 \\ \varepsilon = \varepsilon_{kk} \end{cases} \quad (1.35a)$$

$$(1.35b)$$

En tenant compte des relations (1.35), les équations constitutives (1.33) deviennent :

$$\begin{cases} d\sigma = K d\varepsilon - b dP & (1.36a) \\ d\phi = b d\varepsilon + \frac{dP}{N} & (1.36b) \end{cases}$$

où K est le module d'incompressibilité apparent du matériau poreux. Les modules apparents d'incompressibilité K et de cisaillement G s'expriment en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson à travers les relations (1.37) :

$$\begin{cases} K = \frac{E}{3(1-2\nu)} & (1.37a) \\ G = \frac{E}{2(1+\nu)} & (1.37b) \end{cases}$$

A partir de l'équation (1.36a), nous pouvons déduire la loi de comportement du squelette qui se constitue par une phase solide non-poreuse, de rigidité K_s et de contrainte σ_s :

$$d\sigma_s = K_s d\varepsilon_s \quad (1.38)$$

1.2.2.2 Propriétés poromécaniques

Modules apparents d'incompressibilité $K(\phi)$ et de cisaillement $G(\phi)$

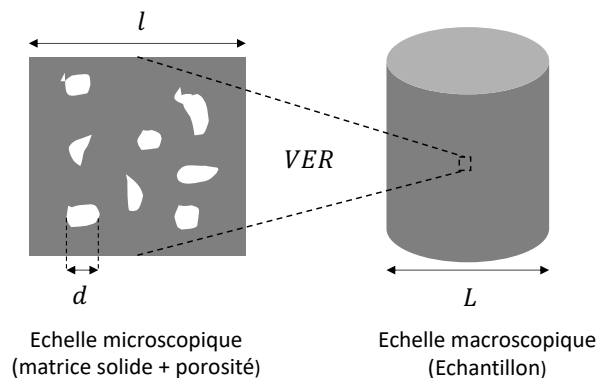


FIGURE 1.5 – Volume élémentaire représentatif (VER) de taille l observé aux échelles microscopique et macroscopique. d et L sont respectivement la taille caractéristique des pores et de l'échantillon.

La présence des pores dans les milieux poreux engendre une hétérogénéité du comportement à l'échelle microscopique. Il existe des méthodes d'homogénéisation dites micromécaniques qui permettent de prédire le comportement macroscopique des milieux hétérogènes à partir de leurs caractéristiques structurales. Le principe de ces méthodes a été introduit par Hill (1963) et Hashin (1965). Il s'agit de faire une correspondance micro-macro à travers un volume élémentaire représentatif (VER) (figure 1.5). Celui-ci devra vérifier deux conditions essentielles. D'une part, il doit être de taille plus grande que la taille des hétérogénéités afin qu'il soit représentatif

du caractère statistique des particules présentes à l'échelle microscopique. D'autre part, sa taille doit être plus petite que les dimensions de l'échantillon de façon à garantir le caractère continu du milieu équivalant homogène défini à l'échelle macroscopique.

Dans ce travail, nous allons estimer les propriétés élastiques apparentes du milieu poreux en utilisant une approche itérative d'homogénéisation développée par Perrier et al. (2018) en se basant sur les travaux de Barboura (2007). Ce processus consiste à homogénéiser successivement des milieux intermédiaires contenant une faible portion incrémentale de porosité jusqu'à atteindre la porosité souhaitée. Cette approche a été conçue sans aucune restriction ni sur le taux de porosité du milieu ni sur le modèle d'homogénéisation utilisé à chaque étape. Considérons un milieu poreux contenant un taux de porosité ϕ et ayant une matrice solide de propriétés élastiques (K_s, G_s) . Le schéma d'homogénéisation itérative (Perrier et al., 2018) donnant les propriétés homogénéisées globales (K, G) est le suivant :

$$(K, G) = \Psi (K_s, G_s, \phi) \quad (1.39)$$

avec

$$\left[\begin{array}{l} K^{(0)} = K_s, \quad G^{(0)} = G_s, \quad \Delta\phi = \frac{\phi}{n}, \quad \phi^{(i)} = \frac{\Delta\phi}{1 - \phi + i\Delta\phi} \end{array} \right. \quad (1.40a)$$

$$\left[\begin{array}{l} K^{(i)} = \Psi_K (\phi^{(i)}, K^{(i-1)}, G^{(i-1)}) \end{array} \right. \quad (1.40b)$$

$$\left[\begin{array}{l} G^{(i)} = \Psi_G (\phi^{(i)}, K^{(i-1)}, G^{(i-1)}) \end{array} \right. \quad (1.40c)$$

$$\left[\begin{array}{l} K_m = K^{(n)}, \quad G_m = G^{(n)} \end{array} \right. \quad (1.40d)$$

où n est un nombre d'incrément donné, $\Delta\phi$ est un faible taux de porosité introduit successivement dans le squelette et $\phi^{(i)}$ représente la porosité du milieu intermédiaire à une itération i .

Ψ_K et Ψ_G sont des fonctions d'homogénéisation définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_K (\phi, K_s, G_s) = K_s - \frac{\phi K_s}{1 - (1 - \phi)A_K} \end{array} \right. \quad (1.41a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_G (\phi, K_s, G_s) = G_s - \frac{\phi G_s}{1 - (1 - \phi)A_G} \end{array} \right. \quad (1.41b)$$

A_K et A_G sont des constantes dépendantes du modèle d'homogénéisation choisi. Comme dans (Perrier et al., 2018), nous choisissons dans ce travail l'approximation de Mori-Tanaka appliquée à une porosité cylindrique :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_K = \frac{K_s}{K_s + G_s} \end{array} \right. \quad (1.42a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_G = \frac{K_s + 2G_s}{2K_s + 2G_s} \end{array} \right. \quad (1.42b)$$

Les modules élastiques K_s et G_s sont reliés au module d'Young E_s et au coefficient de

Poisson ν_s par les relations (1.43) :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_s = \frac{E_s}{3(1-2\nu)} \\ G_s = \frac{E_s}{2(1+\nu)} \end{array} \right. \quad (1.43a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_s = \frac{E_s}{3(1-2\nu)} \\ G_s = \frac{E_s}{2(1+\nu)} \end{array} \right. \quad (1.43b)$$

Coefficient de Biot b

Les propriétés poromécaniques b et N permettent de déterminer le comportement poromécanique d'un milieu poreux. L'influence de la pression interstitielle sur la déformation quasi-statique d'un milieu poreux a été envisagée pour la première fois dans la théorie de consolidation des sols à travers un modèle à une dimension élaboré par von Terzaghi (1923). Dans ce modèle, la matrice solide, formée par des grains, a été supposée incompressible à cause de sa faible dilatation volumique. Dans ce cadre, Terzaghi définit la variation de la contrainte effective σ' par la relation suivante :

$$d\sigma' = K d\varepsilon^{incomp.} = d\sigma + dP \quad (1.44)$$

$\varepsilon^{incomp.}$ est la dilatation volumique totale d'un milieu poreux ayant une matrice solide incompressible, σ désigne la contrainte totale et P représente la pression du fluide interstitiel.

Dans le contexte de la poroélasticité linéaire isotrope, le coefficient de Biot b permet d'étendre la contrainte effective de Terzaghi au cas d'un milieu poreux qui se caractérise par un squelette solide compressible. La variation de la contrainte effective de Biot σ'' s'écrit :

$$d\sigma'' = K d\varepsilon^{comp.} = d\sigma + bdP \quad (1.45)$$

$\varepsilon^{comp.}$ représente la dilatation volumique totale en tenant compte de la dilatation du squelette.

Le coefficient de Biot b peut être identifié en considérant que la dilatation volumique totale d'un milieu poreux ayant un squelette compressible $\varepsilon^{comp.}$ est égale à sa dilatation volumique totale lorsque son squelette est incompressible $\varepsilon^{incomp.}$ à laquelle on ajoute la dilatation volumique du squelette ε_s :

$$d\varepsilon^{comp.} = d\varepsilon^{incomp.} + d\varepsilon_s \quad (1.46)$$

La variation de dilatation volumique du squelette $d\varepsilon_s$ est donnée par l'équation (1.38). Dans le cas d'un milieu où le squelette est immergé dans un fluide, la variation de la contrainte du squelette $d\sigma_s$ est égale à l'opposé de la variation de la pression du fluide dP , $d\sigma_s = -dP$ et :

$$d\varepsilon_s = -\frac{dP}{K_s} \quad (1.47)$$

En utilisant les équations (1.44) et (1.47), l'équation (1.46) devient :

$$d\varepsilon^{comp.} = \frac{d\sigma}{K} + \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{K_s} \right) dP \quad (1.48)$$

Finalement, le coefficient de Biot peut-être obtenu par identification entre les équations (1.45) et (1.48) :

$$b = 1 - \frac{K}{K_s} \quad (1.49)$$

Module de Biot N

Lorsque le squelette est compressible, la porosité peut varier sous l'action de la pression du fluide interstitiel même si la dilatation totale du milieu poreux est nulle. C'est pour cette raison que le module de Biot N a été introduit afin de caractériser la variation de la porosité due à la variation de la pression du fluide lorsque la déformation et la température sont constantes. Celui-ci peut-être relié aux caractéristiques du milieu poreux en combinant les équations constitutives (1.36) avec les partitions de la déformation totale et de la contrainte totale (équations (1.10) et (1.22)).

En tenant compte de la partition de la déformation totale (équation (1.10)), la variation de la porosité s'écrit :

$$d\phi = d\varepsilon - (1 - \phi)d\varepsilon_s \quad (1.50)$$

En utilisant la partition de la contrainte totale (équation (1.22)) et la variation de la contrainte du squelette (équation (1.38)), la déformation du squelette peut-être exprimée sous la forme :

$$(1 - \phi)d\varepsilon_s = \frac{d\sigma}{K_s} + \phi \frac{dP}{K_s} \quad (1.51)$$

En remplaçant l'équation (1.51) dans l'équation (1.50), nous obtenons :

$$d\phi = d\varepsilon - \frac{d\sigma}{K_s} - \phi \frac{dP}{K_s} \quad (1.52)$$

Nous pouvons alors exprimer la variation de la porosité en fonction des variations de la déformation et de la pression en remplaçant la contrainte totale par son expression (1.36a) dans l'équation (1.52) :

$$d\phi = \left(1 - \frac{K}{K_s}\right) d\varepsilon + \left(\frac{b - \phi}{K_s}\right) dP \quad (1.53)$$

Par identification entre les équations (1.36b) et (1.53), nous pouvons retrouver le coefficient de Biot (expression (1.49)) et exprimer le module de Biot sous la forme :

$$\frac{1}{N} = \frac{b - \phi}{K_s} \quad (1.54)$$

Bilan des propriétés poromécaniques

$$\left\{ \begin{array}{l} b = 1 - \frac{K}{K_s} \\ \frac{1}{N} = \frac{b - \phi}{K_s} \end{array} \right. \quad (1.55a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} b = 1 - \frac{K}{K_s} \\ \frac{1}{N} = \frac{b - \phi}{K_s} \end{array} \right. \quad (1.55b)$$

Dans ce travail, nous allons utiliser au chapitre 3 les partitions de la déformation et de la contrainte (Coussy, 2004) pour déterminer le coefficient de Biot sans faire référence au concept de Terzaghi qui illustre son sens physique.

1.2.3 Effet de l'adsorption sur les milieux poreux

Dans les milieux microporeux, les effets d'adsorption modifient considérablement l'état des fluides, en particulier dans les micropores, et créent par la suite une déformation importante observable à l'échelle macroscopique. Le fluide adsorbé occupe un état inhomogène à cause des interactions fluide-fluide et fluide-solide. En plus de ces interactions, la taille du pore est un facteur déterminant dans l'estimation des propriétés du fluide confiné. La dépendance de la pression d'un fluide adsorbé à la taille du pore a fait l'objet de plusieurs travaux de simulation moléculaire et de modélisation. Dans le travail de Grégoire et al. (2018) par exemple, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée pour estimer la pression Π_f d'un fluide adsorbé dans des nanopores parfaitement plans (équation (1.56)).

$$\Pi_f = \int_0^L \rho(z) \frac{\partial V^{ext}(z, L)}{\partial L} dz \quad (1.56)$$

L représente la taille du pore, $\rho(z)$ est le profil de densité et $V^{ext}(z, L)$ désigne le potentiel extérieur qui modélise l'interaction moléculaire du fluide avec les parois solides.

Comme montré sur la figure 1.6, ces pressions sont importantes par rapport à la pression *bulk* et elles peuvent être négatives suivant la taille du pore. A cette occasion, nous précisons que dans notre travail, l'usage de la théorie de la fonctionnelle de la densité se limite à la détermination de la distribution de la matière du fluide adsorbé dans le milieu poreux. Concernant les pressions prédites par la DFT, elles ne sont pas cohérentes avec le modèle poromécanique que nous allons développer dans cette thèse et ne permettent pas de quantifier le gonflement du milieu poreux. D'une part, elles sont très grandes à cause de la représentation idéale des pores du milieu poreux. D'autre part, la pression étant une grandeur intensive, sa mise à l'échelle s'avère difficile.

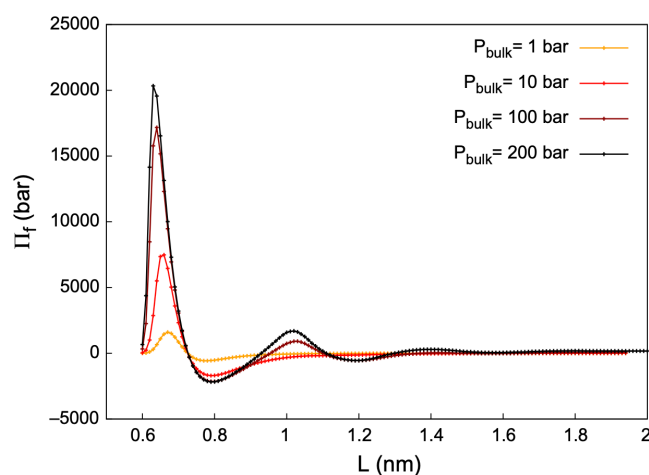


FIGURE 1.6 – Evolution de la pression Π_f du méthane confiné dans des pores plans graphitiques en fonction de la taille du pore L . Résultat de modélisation estimés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (Grégoire et al., 2018).

1.2.3.1 Coefficient de confinement

Dans les travaux de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014), les effets d'adsorption d'un fluide confiné avec un réservoir à une pression *bulk* P_b ont été quantifiés par un coefficient de confinement noté χ . A travers ce coefficient de confinement, la pression effective P d'une phase confinée dans une porosité ϕ est estimée par :

$$dP = \frac{dP_b}{1 - \chi} \quad (1.57)$$

avec

$$\chi = \frac{n^{ex}}{n^{tot}} \quad (1.58)$$

où n^{ex} et n^{tot} représentent respectivement les quantités de matière d'excès et totale du fluide confiné dans la porosité ϕ . Dans le formalisme de Gibbs, n^{tot} peut s'exprimer par :

$$n^{tot} \approx n^{ex} + \frac{\rho_b V_\phi^0}{M} = n^{ex} + \left(\frac{\phi_0}{1 - \phi_0} \right) \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \quad (1.59)$$

V_ϕ^0 est le volume initial de l'espace poreux connecté, ϕ_0 désigne la porosité initiale du milieu poreux, m_s représente la masse de l'échantillon et ρ_s indique la densité du squelette. M et ρ_b sont respectivement la masse molaire du fluide et sa densité *bulk*.

Le coefficient de confinement χ est nul en l'absence d'adsorption et dans ce cas $dP = dP_b$. En présence d'adsorption, il est compris entre 0 et 1, ce qui implique une pression effective plus grande que celle de la phase *bulk*. Ce résultat est intuitivement cohérent avec les observations expérimentales du gonflement des milieux microporeux induit par adsorption.

Dans les conditions isothermes, les effets de l'adsorption sur le comportement poroélastique linéaire et isotrope d'un milieu poreux saturé sont alors quantifiés par l'équation constitutive (1.60) :

$$\sigma = K\varepsilon - b \int_0^{P_b} \frac{1}{1 - \chi} dP_b \quad (1.60)$$

Lorsque le milieu poreux est totalement plongé dans un fluide *bulk*, la contrainte totale σ exercée sur celui-ci est égale à $-P_b$. La variation de la déformation s'écrit alors sous la forme :

$$d\varepsilon = \left(\frac{b}{1 - \chi} - 1 \right) \frac{dP_b}{K} \quad (1.61)$$

Le modèle de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) s'avère cohérent avec les résultats expérimentaux si les caractéristiques du milieu poreux duquel le modèle poromécanique dépend (la porosité ϕ , le module d'incompressibilité apparent K du milieu poreux et celui du squelette K_s) sont ajustées sur les mesures expérimentales de la déformation. Cependant, Perrier et al. (2018) ont montré que ce modèle peut-être amélioré et devenir prédictif sans aucun paramètre d'ajustement.

1.2.3.2 Autre approche

Brochard et al. (2012b) propose une autre approche pour prendre en compte des effets d'adsorption sur les milieux poreux. Il s'agit d'écrire la contrainte totale exercée sur le milieu poreux saturé comme suit :

$$\sigma = K\varepsilon - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\int_0^{P_b} n(\varepsilon, P_b) \bar{V}_b dP_b \right]_{P_b} \quad (1.62)$$

où K est le module d'incompressibilité apparente et \bar{V}_b représente le volume molaire du fluide en phase *bulk*. Ici, n est la concentration lagrangienne du fluide dans le milieu poreux, c'est-à-dire la quantité de matière du fluide adsorbé dans le milieu poreux divisée par le volume de l'échantillon. Elle s'exprime dans l'hypothèse des déformations infinitésimales ($\varepsilon \ll 1$) :

$$n(\varepsilon, P_b) \approx n^0(P_b) (1 + C(P_b)\varepsilon) \quad (1.63)$$

où n^0 est la concentration du fluide dans le milieu lorsque celui-ci est non-déformé et $C(P_b)$ représente un coefficient de couplage. Dans le cas où le milieu poreux est immergé dans un fluide à la pression *bulk* ($\sigma = -P_b$), $C(P_b)$ est défini par Brochard et al. (2012b) :

$$C(P_b) = \frac{1 + K d\varepsilon^u / dP_b}{n^u \bar{V}_b - \varepsilon^u (1 + K d\varepsilon^u / dP_b)} \quad (1.64)$$

n^u et ε^u représentent respectivement l'isotherme d'adsorption et la déformation du milieu poreux induite par adsorption dans les conditions du gonflement libre. Dans cette approche, ces deux grandeurs doivent être déterminées préalablement afin de pouvoir exploiter le modèle proposé.

1.2.4 Modèle à double porosité

La partie poromécanique développée dans le présent travail sera basée essentiellement sur les travaux de Perrier et al. (2018) dans lesquels un modèle poromécanique à double porosité est capable de prédire le comportement poroélastique linéaire et isotrope d'un milieu poreux immergé dans un fluide adsorbable. Ce modèle a été validé expérimentalement sur le cas de l'adsorption de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2 sur un charbon naturel (Perrier et al., 2017b) et sur un charbon actif (Perrier et al., 2018).

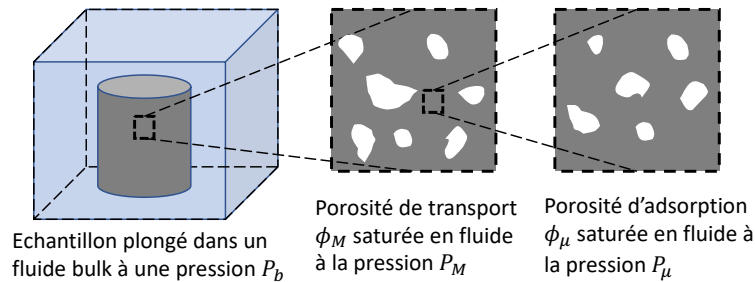


FIGURE 1.7 – Modélisation d'un milieu poreux à double porosité (schéma recueilli dans Perrier et al. (2018)).

Ce modèle suppose qu'un fluide adsorbable saturant les pores occupe deux états : un état *bulk* lorsque le fluide se trouve dans la porosité de transport ϕ_M formée par les pores de taille supérieur à $50nm$ et un état confiné dans la porosité d'adsorption ϕ_μ qui regroupe les pores de taille inférieure à $50nm$. Les pressions du fluide saturant les porosités ϕ_M et ϕ_μ sont respectivement notées P_M et P_μ (figure 1.7).

1.2.4.1 Équations constitutives

Les équations constitutives décrivant le comportement poromécanique linéaire et isotrope d'un milieu poreux à double porosité ont été dérivées dans le cadre de la poroélasticité de Coussy. Dans les conditions isothermes et des transformations infinitésimales, elles s'expriment :

$$\begin{cases} d\sigma = Kd\varepsilon - b_\mu dP_\mu - b_M dP_M & (1.65a) \\ d\phi_\mu = b_\mu d\varepsilon + \frac{dP_\mu}{N_{\mu\mu}} + \frac{dP_M}{N_{\mu M}} & (1.65b) \\ d\phi_M = b_M d\varepsilon + \frac{dP_\mu}{N_{M\mu}} + \frac{dP_M}{N_{MM}} & (1.65c) \end{cases}$$

où :

- b_μ est le coefficient de Biot qui relie linéairement les variations de la porosité d'adsorption à celle de la déformation, à P_M et T constantes.
- b_M est le coefficient de Biot qui relie linéairement les variations de la porosité de transport à celle de la déformation, à P_μ et T constantes.
- $N_{\mu\mu}$ est le module de Biot liant les variations de la porosité d'adsorption à celle de la pression P_μ , à ε , P_M et T constantes.
- $N_{\mu M}$ est le module de Biot liant les variations de la porosité d'adsorption à celle de la pression P_M , à ε , P_μ et T constantes.
- $N_{M\mu}$ est le module de Biot liant les variations de la porosité de transport à celle de la pression P_M , à ε , P_μ et T constantes.
- N_{MM} est le module de Biot liant les variations de la porosité de transport à celle de la pression P_μ , à ε , P_M et T constantes.

1.2.4.2 Propriétés poromécaniques

Dans le modèle de Perrier et al. (2018), les propriétés poromécaniques ont été déterminées en étendant les travaux de Coussy (2004) et Nikoosokhan et al. (2012).

Tout d'abord, les partitions de la déformation et de la contrainte (équation (1.10) et (1.22)) ont été étendues à la double porosité :

$$\begin{cases} d\varepsilon = (1 - \phi)d\varepsilon_s + d\phi_\mu + d\phi_M & (1.66a) \\ d\sigma = (1 - \phi)d\sigma_s - \phi_\mu dP_\mu - \phi_M dP_M & (1.66b) \\ d\sigma_s = K_s d\varepsilon_s & (1.66c) \end{cases}$$

où $d\varepsilon_s$ et $d\sigma_s$ sont respectivement les variations moyennes de la déformation et de la contrainte de la matrice solide supposée homogène et linéairement élastique de module d'incompressibilité K_s . ϕ est la porosité totale $\phi = \phi_\mu + \phi_M$.

En combinant les équations constitutives (1.65) et les partitions de la déformation et de la contrainte (1.66), nous obtenons :

$$\left(\frac{1 - b_\mu - b_M}{K} - \frac{1}{K_s} \right) d\sigma = \left(\frac{\phi_\mu}{K_s} + \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{M\mu}} - (1 - b_\mu + b_M) \frac{b_\mu}{K} \right) dP_\mu + \left(\frac{\phi_M}{K_s} + \frac{1}{N_{\mu M}} + \frac{1}{N_{MM}} - (1 - b_\mu + b_M) \frac{b_M}{K} \right) dP_M \quad (1.67)$$

Dans l'équation (1.67), les variations $d\sigma$, dP_μ et dP_M sont indépendantes. Par conséquent, leurs pré-facteurs doivent être nuls. Ceci conduit aux relations suivantes :

$$\begin{cases} b_\mu + b_M = 1 - \frac{K}{K_s} \end{cases} \quad (1.68a)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{M\mu}} = \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} \end{cases} \quad (1.68b)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{N_{\mu M}} + \frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M - \phi_M}{K_s} \end{cases} \quad (1.68c)$$

A cette étape, la méthode de Nikoosokhan et al. (2012) est adoptée et étendue à la double porosité. Il s'agit de se mettre dans une expérience de pensée dans laquelle la microporosité est supposée inaccessible au fluide. Cette condition mène à deux conséquences fondamentales :

- 1) La pression dans les micropores est nulle $P_\mu = 0$.
- 2) La matrice microporeuse, constituée par la matrice solide de propriétés (K_s, G_s) et la microporosité ϕ_μ inaccessible au fluide, joue le rôle d'un squelette apparent qui peut être considéré linéairement élastique, homogène et isotrope. Les propriétés élastiques de ce dernier sont estimées avec la fonction d'homogénéisation (équation (1.39)) telles que $(K_\mu, G_\mu) = \Psi(K_s, G_s, \phi_\mu)$.

Dans le cadre de cette expérience, le comportement poromécanique du milieu poreux saturé à double porosité devient équivalent au comportement d'un milieu poreux à une porosité ϕ_M saturée par le fluide à la pression P_M et ayant un squelette de rigidité K_μ . Par analogie avec les équations (1.49) et (1.54), les propriétés poromécaniques s'écrivent :

$$b_M = 1 - \frac{K}{K_\mu} ; \quad \frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M - \phi_M}{K_\mu} \quad (1.69)$$

En combinant les relations (1.68a), (1.68c) et (1.69), nous pouvons identifier b_μ et $N_{\mu M}$:

$$b_\mu = K \left(\frac{1}{K_\mu} - \frac{1}{K_s} \right) ; \quad \frac{1}{N_{\mu M}} = (b_M - \phi_M) \left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_\mu} \right) \quad (1.70)$$

Après avoir identifié $N_{\mu M}$, les égalités de Maxwell permettent de déduire $N_{M\mu}$:

$$\frac{1}{N_{M\mu}} = \frac{1}{N_{\mu M}} = (b_M - \phi_M) \left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_\mu} \right) \quad (1.71)$$

A partir des relations (1.68b) et (1.71), nous obtenons l'expression de $N_{\mu\mu}$:

$$\frac{1}{N_{\mu\mu}} = \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} - \frac{1}{N_{\mu M}} = \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} - \frac{b_M - \phi_M}{K_\mu} \quad (1.72)$$

Bilan des propriétés poromécaniques

• Coefficients de Biot :

$$\left\{ \begin{array}{l} b_M = 1 - \frac{K}{K_\mu} \end{array} \right. \quad (1.73a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} b_\mu = K \left(\frac{1}{K_\mu} - \frac{1}{K_s} \right) \end{array} \right. \quad (1.73b)$$

• Modules de Biot :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M - \phi_M}{K_\mu} \end{array} \right. \quad (1.74a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{\mu M}} = (b_M - \phi_M) \left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_\mu} \right) \end{array} \right. \quad (1.74b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{M\mu}} = \frac{1}{N_{\mu M}} \end{array} \right. \quad (1.74c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{\mu\mu}} = \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} - \frac{1}{N_{M\mu}} \end{array} \right. \quad (1.74d)$$

où les rigidités apparentes du milieu poreux K et de la matrice microporeuse K_μ peuvent être déterminées par la fonction d'homogénéisation introduite dans la section 1.2.2.2 : $K = \Psi(K_s, G_s, \phi)$ et $K_\mu = \Psi(K_s, G_s, \phi_\mu)$.

1.2.4.3 Effet de confinement

Dans les travaux de Perrier et al. (2018), les pressions effectives du fluide saturant les porosités de transport ϕ_M et d'adsorption ϕ_μ ont été estimées en étendant l'approche de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) :

$$\left\{ \begin{array}{l} dP_\mu = \frac{dP_b}{1 - \chi_\mu} \end{array} \right. \quad (1.75a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dP_M = \frac{dP_b}{1 - \chi_M} \end{array} \right. \quad (1.75b)$$

dP_μ et dP_M sont les variations de la pression effective respectivement dans la porosité de transport et la porosité d'adsorption. Les coefficients de confinement associés χ_μ et χ_M s'expriment :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_\mu = \frac{n_\mu^{ex}}{n_\mu^{tot}} \end{array} \right. \quad (1.76a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_M = \frac{n_M^{ex}}{n_M^{tot}} \end{array} \right. \quad (1.76b)$$

La détermination des coefficients de confinement nécessite la connaissance des quantités de matière d'excès dans les porosités de transport et d'adsorption. Dans Perrier et al. (2018), les effets de confinement sur l'état de fluide dans la macroporosité ont été négligés et la quantité adsorbée d'excès est considérée nulle $n_M^{ex} \approx 0$. Par conséquent, la quantité adsorbée d'excès du fluide confiné dans la porosité d'adsorption peut-être supposée égale à la quantité d'excès totale adsorbée dans le milieu poreux $n_\mu^{ex} \approx n_{tot}^{ex}$. Celle-ci peut par exemple être déterminée expérimentalement avec une technique de manométrie (Perrier et al., 2017b). Dans le cadre de cette approximation, les coefficients de confinement deviennent :

$$\begin{cases} \chi_\mu \approx \frac{n_{tot}^{ex}}{n_\mu^{tot}} & (1.77a) \\ \chi_M \approx 0 & (1.77b) \end{cases}$$

En tenant compte des définitions des pressions effectives (1.75), les équations constitutives (1.65) deviennent :

$$\begin{cases} d\sigma = Kd\varepsilon - \left[\frac{b_\mu}{1 - \chi_\mu} + b_M \right] dP_b & (1.78a) \\ d\phi_\mu = b_\mu d\varepsilon - \left[\frac{1}{N_{\mu\mu}(1 - \chi_\mu)} + \frac{1}{N_{\mu M}} \right] dP_b & (1.78b) \\ d\phi_M = b_M d\varepsilon - \left[\frac{1}{N_{M\mu}(1 - \chi_\mu)} + \frac{1}{N_{MM}} \right] dP_b & (1.78c) \end{cases}$$

1.2.4.4 Validation expérimentale du modèle

Dans les travaux de Perrier et al. (2018), le modèle à double porosité a été appliqué et validé expérimentalement sur le cas du gonflement d'un charbon actif induit par adsorption du méthane CH_4 et du dioxyde de carbone CO_2 .

Les entrées du modèle à double porosité comportent les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat. L'adsorbant est un solide qui se caractérise par une masse m_s , une densité de la matrice solide ρ_s ainsi que ses modules d'incompressibilité K_s et de cisaillement G_s , et les porosités de transport ϕ_M et d'adsorption ϕ_μ . Concernant le fluide adsorbé, il se caractérise par son isotherme d'adsorption d'excès n^{ex} .

Les mesures expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès (figure 1.8) et de la déformation induite par adsorption (courbes (1) sur la figure 1.9) ont été obtenues simultanément grâce à une technique de manométrie couplée à une technique d'imagerie numérique (Perrier et al., 2017a). En effet, à chaque point mesuré sur l'isotherme d'adsorption, une camera capture une image de l'échantillon pour en déduire le champ de déplacements et puis la déformation, en la comparant avec une image de référence par une technique de corrélation d'images. La figure 1.9 montre une comparaison entre les mesures expérimentales (courbes (1)) et les prédictions du modèle à double porosité ainsi que sa dispersion correspondant aux incertitudes sur les propriétés élastiques du squelette $K_s = 7.0 \pm 0.8$ et $G_s = 4.1 \pm 0.4$ (courbes (2)). Le modèle à

double porosité fournit une très bonne estimation de la déformation du charbon actif induite par adsorption du CH_4 et du CO_2 .

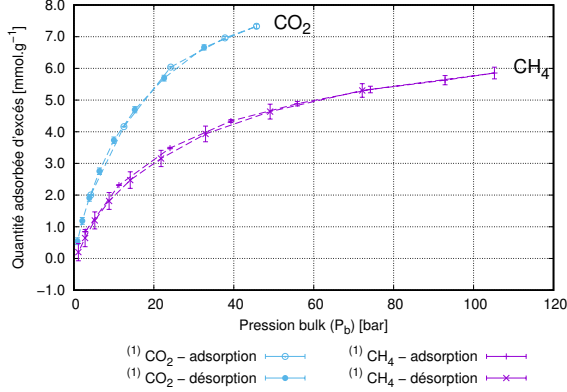


FIGURE 1.8 – Isothermes d'adsorption du CH_4 et du CO_2 sur un charbon actif, respectivement à 303.15K et 318.15K. (1) mesures expérimentales obtenues par Perrier et al. (2017b).

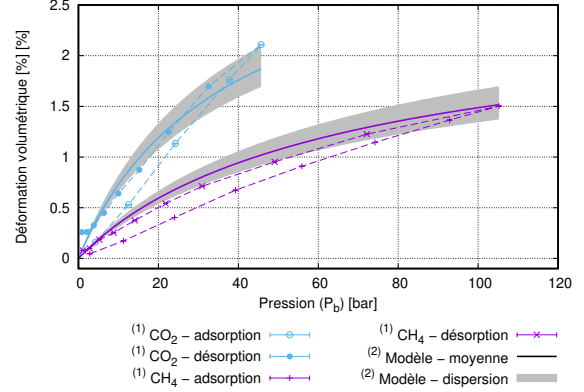


FIGURE 1.9 – Déformation d'un charbon actif induite par adsorption du CH_4 et du CO_2 , respectivement à 303.15K et 318.15K. (1) Mesures expérimentales obtenues par Perrier et al. (2017b); (2) Perrier et al. (2018).

1.2.4.5 Critiques et valeur ajoutée

Le modèle pomomécanique à double porosité de Perrier et al. (2018), permet de prédire la déformation induite par adsorption avec une très bonne précision par rapport à l'expérience. Il est en outre plus prédictif que le modèle de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) parce qu'il ne nécessite aucun ajustement sur les mesures de la déformation. Toutefois, l'entrée principale du modèle est l'isotherme d'adsorption d'excès mesurée expérimentalement. Par conséquent, ce modèle ne peut pas être considéré comme purement prédictif. Dans notre travail, nous allons tenter d'améliorer deux points essentiels dans le modèle de Perrier et al. (2018). D'abord, nous allons l'étendre à n porosités qui comprennent une macroporosité et plusieurs porosités d'adsorption qui constituent l'origine du gonflement du milieu poreux. De plus, nous allons prédire les isothermes d'adsorption à l'échelle des porosités en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce couplage avec la DFT rend notre modèle pomomécanique à multiple porosité plus prédictif dans le sens où il ne nécessite pas de mesures expérimentales liées au couplage fluide-solide.

1.2.5 Milieux poreux non saturés ou multiphasique

Un milieu poreux non saturé désigne ici un milieu poreux dont l'espace interstitiel est saturé par plusieurs phases fluides $i = 1, 2, \dots$. Il est dit non saturé par rapport à une phase fluide de référence. Nous notons une fraction de la porosité occupée par une phase donnée $\tilde{\phi}_i$ et la porosité totale est $\phi = \sum_i \tilde{\phi}_i$. Le degré de saturation relatif à une phase i est alors défini par :

$$S_i = \frac{\tilde{\phi}_i}{\phi} ; \quad \sum_i S_i = 1 \quad (1.79)$$

Il est important de noter qu'ici la porosité $\tilde{\phi}_i$ occupée par une phase i n'est pas liée à une taille de pore donnée, ce qui explique le changement de notation des porosités par rapport à celles utilisées dans le cas d'un fluide adsorbable dans milieu à double porosité, notées ϕ_i dans la section (1.2.4).

Concernant les équations constitutives décrivant le comportement poroélastique d'un milieu poreux non-saturé, elles peuvent être établies en étendant celles de la poromécanique classique à plusieurs porosités. Par exemple, dans le cas d'un milieu poreux saturé par un mélange de deux fluides, les équations constitutives 1.65 peuvent-être utilisées en adoptant la notation suivante :

$$\begin{cases} d\sigma = Kd\varepsilon - \tilde{b}_1dP_1 - \tilde{b}_2dP_2 & (1.80a) \\ d\tilde{\phi}_1 = \tilde{b}_1d\varepsilon + \frac{dP_1}{\tilde{N}_{11}} + \frac{dP_2}{\tilde{N}_{12}} & (1.80b) \\ d\tilde{\phi}_2 = \tilde{b}_2d\varepsilon + \frac{dP_1}{\tilde{N}_{21}} + \frac{dP_2}{\tilde{N}_{22}} & (1.80c) \end{cases}$$

$\{\tilde{b}_i\}_{i=1,2}$ et $\{\tilde{N}_{ij}\}_{i=1,2 \text{ et } j=1,2}$ sont respectivement les coefficients et les modules de Biot.

Dans ce contexte des milieux poreux non saturés, une pression équivalente a été introduite pour désigner la pression d'un mélange de fluides. Dans le cas où les contraintes des tensions superficielles agissant sur les interfaces sont négligées, cette pression équivalente s'exprime sous forme (Coussy, 2004) :

$$dP^* = \sum_i S_i dP_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.81)$$

En tenant compte de cette notation de pression équivalente, les équations constitutives d'un milieu poreux non saturé peuvent s'exprimer en fonction de P^* en suivant la même démarche développée dans la section 1.2.2 :

$$\begin{cases} d\sigma = Kd\varepsilon - b dP^* & (1.82a) \\ d\phi = b d\varepsilon + \frac{dP^*}{N} & (1.82b) \end{cases}$$

où b et N sont le coefficient et le module de Biot totaux définis respectivement par les équations (1.55).

En considérant l'équation (1.81) et par identification entre les équations constitutives (1.80a) et (1.82a), nous obtenons les coefficients de Biot :

$$\tilde{b}_i = S_i b \quad (1.83)$$

De plus, en sommant les équations constitutives (1.80b) et (1.80c), puis en égalisant la somme avec l'équation constitutive (1.82b), nous obtenons :

$$0 = \left(\frac{1}{\tilde{N}_{11}} + \frac{1}{\tilde{N}_{21}} - \frac{S_1}{N} \right) dP_1 + \left(\frac{1}{\tilde{N}_{12}} + \frac{1}{\tilde{N}_{22}} - \frac{S_2}{N} \right) dP_2 \quad (1.84)$$

Comme les variations des pressions P_1 et P_2 sont indépendantes, nous aboutissons aux relations suivantes entre les modules de Biot :

$$\begin{cases} \frac{1}{\tilde{N}_{11}} + \frac{1}{\tilde{N}_{21}} = \frac{S_1}{N} \\ \frac{1}{\tilde{N}_{12}} + \frac{1}{\tilde{N}_{22}} = \frac{S_2}{N} \end{cases} \quad (1.85a)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{\tilde{N}_{11}} + \frac{1}{\tilde{N}_{21}} = \frac{S_1}{N} \\ \frac{1}{\tilde{N}_{12}} + \frac{1}{\tilde{N}_{22}} = \frac{S_2}{N} \end{cases} \quad (1.85b)$$

Au troisième chapitre, nous allons nous inspirer de la poromécanique des milieux poreux non saturés et plus particulièrement du concept de la pression équivalente pour introduire une nouvelle formulation des modules de Biot dans le cas d'un milieu poreux à n porosités.

1.3 Modélisation de l'adsorption

Dans cette section, nous allons présenter les grandes lignes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utiliserons pour la détermination des densités des phases adsorbées dans les nanopores. Ensuite, nous allons introduire le passage de l'échelle des pores à l'échelle du matériau afin d'estimer les quantités de fluide adsorbées à l'échelle du matériau (isothermes d'adsorption).

1.3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

1.3.1.1 Formalisme général

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a été développée et appliquée, initialement, à un gaz inhomogène d'électrons (Hohenberg and Kohn, 1964). La DFT a été réservée aux systèmes quantiques jusqu'à ce que Ebner et al. (1976), Ebner and Saam (1977) et Evans (1979) ont étendu son champ d'application aux fluides classiques moléculaires.

Dans ce travail, nous allons utiliser la DFT classique pour modéliser un fluide adsorbé dans un pore de volume fixé, à température constante et en équilibre chimique avec une phase *bulk* (ensemble grand canonique). La fonctionnelle du Grand Potentiel thermodynamique, fonction d'état adaptée à cet ensemble, s'écrit dans le formalisme de la DFT :

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = \mathcal{F}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})(V^{ext}(\vec{r}) - \mu_b) d\vec{r} \quad (1.86)$$

où \mathcal{F} est la fonctionnelle de l'énergie libre d'Helmholtz, $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité du fluide à la position \vec{r} , μ_b est le potentiel chimique *bulk* et $V^{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel extérieur.

A l'équilibre thermodynamique, la minimisation du Grand Potentiel conduit à l'équation permettant d'obtenir le profil de densité du fluide adsorbé :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_b \exp\left(\beta\mu_b^{ex} - \frac{\delta\beta\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\vec{r})} - \beta V^{ext}(\vec{r})\right) \quad (1.87)$$

où ρ_b et μ_b^{ex} sont respectivement la densité et le potentiel chimique d'excès de la phase *bulk*, c'est-à-dire du fluide homogène. β est la fameuse "température inverse" définie par $1/(k_B T)$ avec k_B la constante de Boltzmann.

1.3.1.2 Fonctionnelle de la densité

Limite homogène : l'équation SAFT-VR-Mie

Une phase homogène *bulk* peut-être décrite par n'importe quelle équation d'état. La seule contrainte étant que cette équation doit représenter la limite homogène $\rho(\vec{r}) \rightarrow \rho_b$ de la fonctionnelle choisie \mathcal{F} et donc la limite homogène de la fonctionnelle elle-même.

L'équation SAFT-VR-Mie (Statistical Associating Fluid Theory - Variable Range), proposée par Lafitte et al. (2013) en se basant principalement sur la théorie des perturbations de Wertheim (1987), est une équation d'état moléculaire qui permet de prédire les propriétés thermodynamiques de fluides complexes homogènes constitués par des chaînes moléculaires associatives. Dans cette version de SAFT, l'interaction monomère-monomère, la plus petite unité composant le fluide ou les chaînes moléculaires, est décrite par le potentiel de Mie qui est une version généralisée du potentiel de Lennard-Jones :

$$u^{Mie}(r) = C\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right) ; C = \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\frac{\lambda_a}{\lambda_r - \lambda_a}} \quad (1.88)$$

r est la distance entre les centres des monomères supposés sphériques, σ est le diamètre des monomères, ε représente la profondeur du puits de potentiel de Mie et $\{\lambda_r, \lambda_a\}$ sont respectivement les exposants de répulsion et d'attraction.

Dans le cadre de cette théorie, l'énergie libre d'Helmholtz a été explicitée sous la forme suivante :

$$F = F^{ideal} + F^{mono} + F^{chaîne} + F^{assoc} \quad (1.89)$$

F^{ideal} est la contribution idéale, F^{mono} représente le terme de monomères, $F^{chaîne}$ correspond à l'énergie de formation des chaînes de monomères et F^{assoc} représente l'association de type liaison hydrogène entre les monomères appartenant aux différentes chaînes (figure 1.10).

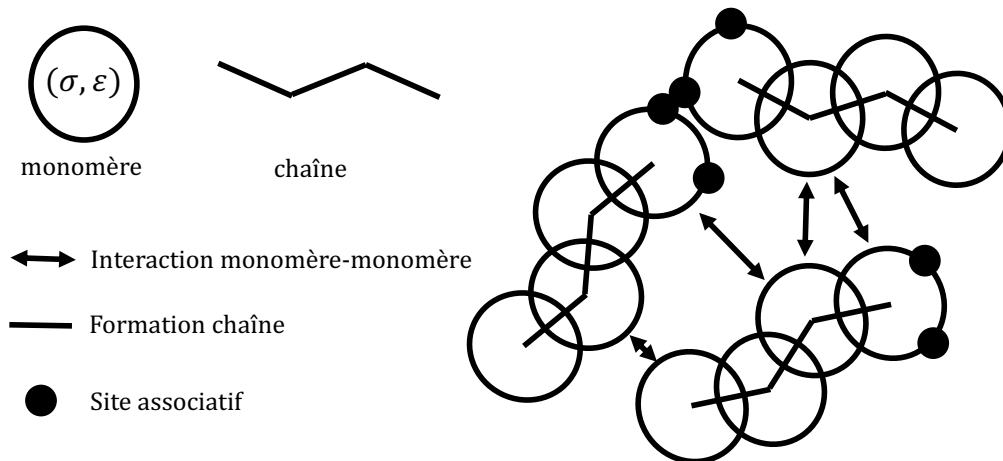


FIGURE 1.10 – Interactions fluide-fluide dans le modèle de SAFT.

Dans le cas d'un fluide de monomères non-associatifs, l'énergie libre d'Helmholtz d'excès se réduit au terme de monomères. Celui-ci peut-être défini dans le cadre de la théorie des perturbations en décomposant le potentiel de Mie en un terme de référence $u_0(r)$ et un terme de perturbations $u_1(r)$:

$$u^{Mie}(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (1.90)$$

avec

$$u_0(r) = \begin{cases} u^{Mie}(r) & ; r \leq \sigma \\ 0 & ; r > \sigma \end{cases} \quad (1.91)$$

et

$$u_1(r) = \begin{cases} 0 & ; r \leq \sigma \\ u^{Mie}(r) & ; r > \sigma \end{cases} \quad (1.92)$$

Comme la fonction de distribution radiale du terme de référence est généralement inconnue, Barker and Henderson (1967a) ont tout d'abord décomposé l'énergie libre d'Helmholtz d'excès sous la forme :

$$f^{res} = f^{HS} + \beta f^{att1} + \beta^2 f^{att2} + \beta^3 f^{att3} + \dots \quad (1.93)$$

où $f^{res} = F^{res}/k_B T$.

Le terme de référence f^{HS} correspond alors à un système de sphères dures "effectifs" de diamètre d dépendant de la température T :

$$2R_d(T) = \int_0^\sigma (1 - \exp(-\beta u^{Mie}(r))) dr \quad (1.94)$$

Les termes f^{att} correspondent à l'attraction des monomères à différentes ordres de perturbation. Les détails sur ces termes jusqu'à l'ordre 3, les hypothèses faites et les justifications, peuvent-être trouvées dans la référence (Lafitte et al., 2013).

Couplage DFT-SAFT-VR-Mie (Bernet et al., *)

Dans le présent travail, nous allons caractériser l'état des phases adsorbées inhomogènes en utilisant un couplage de la DFT classique avec SAFT-VR-Mie, réalisé par Bernet et al. (*). Ce couplage consiste à reformuler le terme de monomères de l'énergie libre, équation (1.93), jusqu'à l'ordre 3. La fonctionnelle de l'énergie libre de Helmholtz d'excès d'un fluide de monomères inhomogène comporte alors deux contributions :

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{F}^{HS}[\rho(\vec{r})] + \mathcal{F}^{att}[\rho(\vec{r})] \quad (1.95)$$

\mathcal{F}^{HS} et \mathcal{F}^{att} correspondent respectivement aux contributions inhomogènes répulsive et attractive des monomères.

Contribution répulsive

Dans le cas des fluides inhomogènes, il est plus pratique d'exprimer l'énergie libre de Helmholtz en fonction de sa densité volumique $\Phi(\vec{r})$, du fait de la variation spatiale de cette dernière. Dans le cas de la contribution répulsive, on a :

$$\beta\mathcal{F}^{HS}[\rho(\vec{r})] = \int \Phi^{HS}(\vec{r})d^3r \quad (1.96)$$

A ce niveau, nous allons rappeler les deux catégories de DFT, locale et non-locale, qui proposent une expression du terme de sphères dures selon deux approches différentes. Dans le cas d'un système qui se caractérise par une faible variation de densité dans l'espace, l'approximation locale consiste à modéliser ce système inhomogène par un ensemble de sous-systèmes locaux indépendants et supposés quasi-homogènes. Autrement dit, l'énergie en un point de l'espace ne dépend que de la densité en ce point. La DFT locale est valide uniquement lorsque le champ extérieur qui cause l'inhomogénéité est très faible, comme à titre d'exemple les forces de gravitation et donc le cas des interfaces fluides. Dans notre cas, fluide adsorbé sur un solide, la DFT non-locale est indispensable parce que les densités subissent de très fortes variations. La DFT non-locale permet d'estimer la densité d'un fluide inhomogène en tout point en tenant compte de ses variations autour du point considéré à travers des poids de pondération. Elle comporte deux versions principales qui utilisent des poids de pondération différents : une version basée sur l'approche du gros-grain développée par Tarazona (1985) et celle basée sur la Théorie de la Mesure Fondamentale (*Fundamental Measure Theory* : FMT) introduite par Rosenfeld (1989) et qui a montré une meilleure efficacité dans le cas de fort confinement. Dans ce travail, nous allons utiliser la FMT de Rosenfeld (1989) et plus particulièrement la version *White-Bear II* (WBII) développée par (Hansen-Goos and Roth, 2006a). Dans ce cadre, la densité volumique de l'énergie libre d'Helmholtz s'écrit (Rosenfeld, 1989; Roth, 2010) :

$$\Phi_{Rosenfeld}^{HS} = \varphi_1(n_3)n_0 + \varphi_2(n_3)(n_1n_2 - \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2) + \varphi_3(n_3) \frac{n_2^2 - 3n_2\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2}{24\pi} \quad (1.97)$$

$\{n_\alpha\}_{\alpha=0,1,2,3}$ et $\{\vec{v}_\alpha\}_{\alpha=1,2}$ sont respectivement les densités pondérées scalaires et vectorielles. Elles représentent la densité moyenne dans une région non-locale définie par un poids noté p_α et s'expriment :

$$n_\alpha(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}')p_\alpha(\vec{r} - \vec{r}')d^3r' ; \quad v_{a,\alpha}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}')p_{a,\alpha}(\vec{r} - \vec{r}')d^3r' \quad (1.98)$$

Les poids scalaires p_α et vectoriels $p_{a,\alpha}$ sont détaillés dans la référence (Bernet et al., *). Prenons par exemple, le poids scalaire $p_3(\vec{r}) = \Theta(R_d - |\vec{r}|)$ avec Θ la fonction de Heaviside. Ce poids représente un volume sphérique de rayon R_d autour du centre d'une molécule considérée, et permet ainsi de considérer une densité moyenne dans un volume de rayon R_d centré autour d'un point.

Les fonctions $\{\varphi_i\}_{i=1,2,3}$ dans l'équation (1.97) dépendent du choix de l'équation d'état pour représenter la limite *bulk* d'un fluide de sphères dures homogènes. Dans la version WBII (Hansen-Goos and Roth, 2006a) de la FMT, l'équation d'état de Hansen-Goos and Roth (2006b)

a été utilisée pour dériver ces fonctions :

$$\begin{cases} \varphi_1(n_3) = -\ln(1 - n_3) & (1.99a) \\ \varphi_2(n_3) = \frac{\frac{5}{3} - \frac{n_3}{3} + \frac{2(1-n_3)}{3n_3} \ln(1 - n_3)}{1 - n_3} & (1.99b) \\ \varphi_3(n_3) = \frac{-\frac{2}{3n_3} + 2 - \frac{2n_3}{3} - \frac{2(1-n_3)^2}{3n_3^2} \ln(1 - n_3)}{1 - n_3} & (1.99c) \end{cases}$$

Dans le cas des systèmes très fortement inhomogènes, il a été démontré qu'il était nécessaire de rajouter une contribution tensorielle (Tarazona, 2000; Schmidt et al., 2000) à la densité d'énergie libre des sphères dures :

$$\Phi_{tensors}^{HS} = \frac{3\varphi_3(n_3)}{16\pi} (\vec{v}_2 \cdot \mathbf{T} \cdot \vec{v}_2 - \text{Tr} [\mathbf{T}^3]) \quad (1.100)$$

où \mathbf{T} est la densité pondérée tensorielle. Ses composantes sont définies par :

$$T_{ab}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') p_{ab}(\vec{r} - \vec{r}') d^3 r' \quad (1.101)$$

p_{ab} sont des poids tensoriels détaillés dans la référence (Bernet et al., *).

Dans ce formalisme classique de la FMT, la pondération de la densité se fait dans une région sphérique de rayon égal à celui des monomères. De plus, les poids de pondération sont déterminés par la FMT en exploitant la symétrie sphérique de la région de pondération. Par conséquent, ils dépendent uniquement du rayon des monomères. Dans le travail de Bernet et al. (*), le rayon de pondération considéré n'est pas celui classiquement utilisé des sphères dures, c'est-à-dire $\sigma/2$, mais plutôt celui de Barker and Henderson (1967a) qui permet de tenir compte de la répulsion de Mie entre les sphères dures (équation (1.94)).

Contribution attractive (Bernet et al., *)

Dans le formalisme DFT, la contribution attractive de la fonctionnelle de l'énergie libre d'Helmholtz d'excès est définie par :

$$\beta \mathcal{F}^{att} = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \beta u^{att}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.102)$$

Dans notre cas, $u^{att}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u^{Mie}(r_{12}) \Theta(r_{12} - \sigma)$ correspond à la partie attractive du potentiel intermoléculaire où $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ et Θ représente la fonction de Heaviside. $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la fonction de distribution de paires. Plusieurs approximations peuvent-être choisies pour la calculer. Bernet et al. (2018) ont étendu les approximations de SAFT-VR-Mie au cas d'un fluide inhomogène de monomères. Ainsi, ils ont décomposé le terme attractif comme dans l'équation (1.93) :

$$\mathcal{F}^{att}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{F}_1^{att}[\rho(\vec{r})] + \mathcal{F}_2^{att}[\rho(\vec{r})] + \mathcal{F}_3^{att}[\rho(\vec{r})] \quad (1.103)$$

1.3. Modélisation de l'adsorption

et ont complété cette approche en proposant l'expression suivante pour la fonction de la distribution de paires :

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{g(\vec{r}_1) + g(\vec{r}_2)}{2} \quad (1.104)$$

Au 1^{er} ordre elle se réduit à celle de la sphère dure dans le cadre homogène SAFT-VR-Mie. Le 1^{er} ordre de la fonctionnelle d'énergie libre est donné par :

$$\beta \mathcal{F}_1^{att} = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) g^{HS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \beta u^{Mie}(r_{12}) \Theta(r_{12} - \sigma) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.105)$$

où $g^{HS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la fonction de distribution entre une paire de sphères dures occupant les positions \vec{r}_1 et \vec{r}_2 .

Le terme attractif du second ordre correspond aux fluctuations de la perturbation totale, en faisant intervenir les corrélations triple et quadruple entre les monomères. Barker and Henderson (1967b) avaient proposé dans un premier temps l'approximation de la compressibilité macroscopique (MCA) qui permet de réduire le degré de corrélation à une paire de monomères, puis sa version modifiée connue comme l'approximation de la compressibilité locale (LCA). La version modifiée LCA fournit un bon résultat par rapport à l'approximation MCA mais les deux divergent à haute densité. Par la suite, Zhang (1999) a amélioré ces approximations en introduisant un coefficient correcteur χ . (Bernet et al., *) ont utilisé ce dernier pour définir le 2^{ème} ordre de \mathcal{F}^{att} :

$$\beta \mathcal{F}_2^{att} = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \left[-\frac{1}{2} (1 + \chi) K^{HS} g^{HS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \beta u^{att}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \beta u^{att}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.106)$$

où K^{HS} représente la compressibilité isotherme du fluide de référence des sphères dures. Bernet et al. (*) proposent des versions inhomogènes de K^{HS} et χ .

Le terme attractif du troisième ordre fait intervenir la corrélation à six corps entre monomères qui est très difficile à décrire analytiquement. Des solutions pratiques consistent à introduire des fonctions d'ajustement. Une expression empirique a été proposée par Lafitte et al. (2013) pour SAFT-VR-Mie et reprise ensuite par Bernet et al. (*) en version inhomogène :

$$\beta \mathcal{F}_3^{att} = -(\beta \varepsilon)^3 \int \rho(\vec{r}_1) f_4(\alpha) \eta_\sigma(\vec{r}_1) \exp(f_5(\alpha) \eta_\sigma(\vec{r}_1) + f_6(\alpha) (\eta_\sigma(\vec{r}_1))^2) d\vec{r}_1 \quad (1.107)$$

où $\eta_\sigma(r_1) = \int \rho(\vec{r}_1) \frac{\Theta(2R-r_{12})}{2} d\vec{r}_2$ est une densité pondérée, f_i est une fonction d'ajustement avec $\alpha = C \left(\frac{1}{1-\lambda_a} - \frac{1}{1-\lambda_r} \right)$.

La DFT couplée à SAFT-VR-Mie de Bernet et al. (*) a été validée par confrontation avec des simulations moléculaires dans le cas de l'adsorption sur un mur de sphères dures. Dans ce travail, nous aurons l'occasion de l'appliquer à l'adsorption du méthane CH_4 et du dioxyde de carbone CO_2 dans un charbon actif et comparer ses prédictions avec l'expérience.

1.3.1.3 Potentiel extérieur de Steele-Mie

Le potentiel extérieur dans le formalisme DFT représente par exemple l'interaction fluide-solide qui constitue l'origine de l'inhomogénéité des phases adsorbées dans un pore à l'échelle microscopique. Dans notre travail, nous allons utiliser le potentiel extérieur de Steele-Mie développé par Jiménez-Serratos et al. (2019) qui permet de décrire l'interaction entre un mur plan 3D semi-infini et un monomère de Mie situé à une distance perpendiculaire au mur D . Dans cette version du potentiel extérieur, le solide est également composé par des monomères sphériques de Mie et sa structure plane 3D semi-infinie est définie dans l'approximation de Steele (1973), c'est-à-dire celle d'un solide composé par des feuillets plans distants de Δ . Cette distance inter-feuillets n'étant considérée qu'au niveau du premier feuillet en contact avec le fluide et le reste du solide étant "intégré". Ce premier feuillet se place à une distance $\alpha\Delta$ ($\alpha = 0.63$ est un paramètre ajusté par Steele) par rapport aux autres feuillets qui constituent par hypothèse un volume continu (figure 1.11).

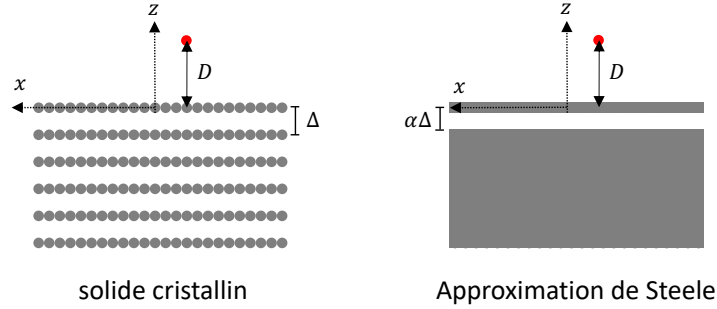


FIGURE 1.11 – Interaction d'un mur plan semi-infini avec un monomère de Mie dans l'approximation de Steele (Schéma tiré de Jiménez-Serratos et al. (2019)).

Le potentiel extérieur de Steele-Mie s'exprime par (Jiménez-Serratos et al., 2019) :

$$V^{ext}(D) = 2\pi\rho_s C_{fs} \epsilon_{fs} \sigma_{fs}^2 \Delta \left[\frac{1}{(\lambda_{fs}^r - 2)} \left(\frac{\sigma_{fs}}{D} \right)^{\lambda_{fs}^r - 2} - \frac{1}{(\lambda_{fs}^a - 2)} \left(\frac{\sigma_{fs}}{D} \right)^{\lambda_{fs}^a - 2} - \frac{\sigma_f^{\lambda_{fs}^r - 2} s}{(\lambda_{fs}^a - 2)(\lambda_{fs}^a - 3)\Delta(D + \alpha\Delta)^{\lambda_{fs}^a - 3}} \right] \quad (1.108)$$

avec

$$C_{fs} = \frac{\lambda_{fs}^r}{\lambda_{fs}^r - \lambda_{fs}^a} \left(\frac{\lambda_{fs}^r}{\lambda_{fs}^a} \right)^{\frac{\lambda_{fs}^a}{\lambda_{fs}^r - \lambda_{fs}^a}} \quad (1.109)$$

où les indices f et s réfèrent respectivement aux monomères sphériques de Mie du fluide et du solide et ρ_s représente la masse volumique du solide.

Les règles de mélange pour les différents paramètres sont :

$$\sigma_{fs} = \frac{\sigma_{ff} + \sigma_{ss}}{2} \quad (1.110)$$

$$\lambda_{fs}^{(r,a)} - 3 = \left[(\lambda_{ff}^{(r,a)} - 3)(\lambda_{ss}^{(r,a)} - 3) \right]^{1/2} \quad (1.111)$$

et

$$\epsilon_{fs} = (1 - k_{fs}) \frac{\sqrt{\sigma_{ff}^3 \sigma_{ss}^3}}{\sigma_{fs}^3} \sqrt{\epsilon_{ff} \epsilon_{ss}} \quad (1.112)$$

où k_{fs} est un paramètre d'ajustement qui transcrit l'écart à l'idéalité.

1.3.2 Représentation du milieu poreux et passage à l'échelle du matériau

Un charbon actif est un milieu poreux désordonné contenant des pores connectés entre eux. Il existe des modèles moléculaires qui peuvent représenter, à petite échelle, la structure complexe du charbon actif par un réseau d'atomes. Citons par exemple le modèle CS1000 (Jain et al., 2006) qui permet de prédire une distribution spatiale stable, minimisant l'énergie des atomes constituant le matériau carboné, en se basant sur un algorithme de Monte-Carlo inverse. La figure 1.12 montre un exemple de la structure microscopique du modèle CS1000 constitué par des atomes de carbone reliés avec des liaisons covalentes et contenant des impuretés d'hydrogène (Brochard et al., 2012a).

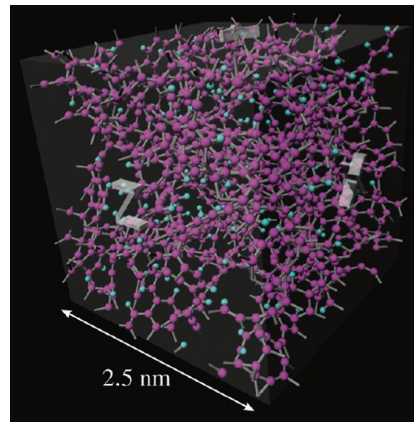


FIGURE 1.12 – Représentation moléculaire d'un charbon actif avec le modèle CS1000 (Schéma tiré de Brochard et al. (2012a)).

Une vision plus simple consiste à négliger l'effet des connexions et considérer le charbon actif comme une somme de pores de géométrie donnée. Cette modélisation du milieu poreux est adoptée en porosimétrie gaz. Or, c'est la technique expérimentale qui sera utilisée dans cette thèse pour caractériser le charbon actif. Celle-ci est une méthode indirecte qui consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption d'un gaz sonde sur l'échantillon poreux, puis à l'interpréter avec un modèle thermodynamique (de DFT par exemple) afin de déterminer une distribution en tailles de pore dont la géométrie est choisie préalablement. Dès lors, dans ce travail, le milieu poreux sera représenté par un ensemble de pores de géométrie donnée dont on néglige la connectivité mais restant accessibles aux fluides, les tailles et volumes de ces pores étant déterminés par

porosimétrie gaz.

Après avoir caractérisé le milieu poreux, nous pouvons calculer avec la DFT les profils de densité du fluide adsorbé à l'échelle des pores pour les tailles identifiées par porosimétrie, puis en déduire la quantité adsorbée dans chaque famille de pores de taille donnée via l'équation (1.113) :

$$n_i^{tot} = \int_{V_i} \rho_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.113)$$

avec $\rho_i(\vec{r})$ le profil de densité du fluide adsorbé dans le pore de taille H_i et de volume V_i . L'isotherme d'adsorption totale à l'échelle du milieu poreux peut être obtenue par une sommation directe des contributions de chacun des pores :

$$n^{tot} = \sum_i^{N_p} n_i^{tot} \quad (1.114)$$

où N_p est le nombre de tailles de pores sélectionné pour représenter le milieu poreux.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit notre problématique qui s'intéresse au couplage de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité avec le formalisme poromécanique pour l'estimation du gonflement des milieux poreux induit par adsorption et présenté l'état de l'art correspondant. Dans un premier temps, nous avons présenté le formalisme poromécanique et plus particulièrement la poroélasticité linéaire des milieux homogènes et isotropes. Ensuite, nous avons exposé trois modèles poromécaniques permettant de quantifier le gonflement d'un milieu poreux sous l'effet de l'adsorption, contrairement à la poromécanique classique établie par Biot (1941) qui prédit une contraction du milieu poreux. Les modèles de Brochard et al. (2012b) et Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) nécessitent un ajustement sur des courbes mesurées de déformation, alors que celui à double porosité de Perrier et al. (2018) peut-être considéré comme plus prédictif pour le gonflement. Dans le modèle de Perrier et al. (2018), les effets de confinement sont estimés à partir d'une isotherme d'adsorption mesurée expérimentalement. Dans un deuxième temps, nous avons rappelé brièvement la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité classique, à travers la version de Bernet et al. (*), qui permet de prédire les isothermes d'adsorption des fluides à l'échelle des nanopores en modélisant les interactions moléculaires fluide-fluide et fluide-solide. Dans un troisième temps, nous avons présenté la description des milieux poreux en porosimétrie. Il s'agit d'une représentation simplifiée qui permet de mettre à l'échelle du matériau les isothermes d'adsorption par pore, calculées avec la DFT.

1.5 Bibliographie du chapitre

Barboura, S. S., 2007. Modélisation micromécanique du comportement de milieux poreux non linéaires : Applications aux argiles compactées. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

-
- Barker, J. A., Henderson, D., 1967a. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *The Journal of chemical physics* 47 (11), 4714–4721.
- Barker, J. A., Henderson, D., 1967b. Perturbation theory and equation of state for fluids : the square-well potential. *The Journal of Chemical Physics* 47 (8), 2856–2861.
- Bernet, T., Piñeiro, M. M., Plantier, F., Miqueu, C., 2018. Effect of structural considerations on the development of free energy functionals for the square-well fluid. *Molecular Physics* 116 (15-16), 1977–1989.
- Bernet, T., Ravipati, S., Cárdenas, H., Jackson, G., Müller, E. A., *. Beyond the mean field approximation for pair correlations in classical density functional theory : DFT-SAFT-VR-Mie for inhomogeneous monomeric fluids. *En cours de préparation* 00 (00), 00.
- Biot, M. A., 1935. Le problem de la consolidation des matieres argileuses sous une charge. *Annaies de la Societe Scientifique de Bruxelles*, 110–113.
- Biot, M. A., 1941. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of applied physics* 12 (2), 155–164.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R. J.-M., Fen-Chong, T., 2012a. Adsorption-induced deformation of microporous materials : coal swelling induced by CO₂–CH₄ competitive adsorption. *Langmuir* 28 (5), 2659–2670.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R.-M., 2012b. Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (4), 606–622.
- Coussy, O., 1991. Mécanique des milieux poreux. Editions Technip.
- Coussy, O., 2004. Poromechanics. John Wiley & Sons.
- Ebner, C., Saam, W., 1977. New phase-transition phenomena in thin argon films. *Physical Review Letters* 38 (25), 1486.
- Ebner, C., Saam, W., Stroud, D., 1976. Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces. *Physical Review A* 14 (6), 2264.
- Evans, R., 1979. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Advances in physics* 28 (2), 143–200.
- Grégoire, D., Malheiro, C., Miqueu, C., 2018. Estimation of adsorption-induced pore pressure and confinement in a nanoscopic slit pore by a density functional theory. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 30 (2), 347–363.
- Hansen-Goos, H., Roth, R., 2006a. Density functional theory for hard-sphere mixtures : the White Bear version mark II. *Journal of Physics : Condensed Matter* 18 (37), 8413.
- Hansen-Goos, H., Roth, R., 2006b. A new generalization of the Carnahan-Starling equation of state to additive mixtures of hard spheres. *The Journal of chemical physics* 124 (15), 154506.

-
- Hashin, Z., 1965. On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13 (3), 119–134.
- Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (5), 357–372.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* 136 (3B), B864.
- Jain, S. K., Pellenq, R. J.-M., Pikunic, J. P., Gubbins, K. E., 2006. Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse Monte Carlo method. *Langmuir* 22 (24), 9942–9948.
- Jiménez-Serratos, G., Cárdenas, H., Müller, E. A., 2019. Extension of the effective solid-fluid Steele potential for Mie force fields. *Molecular Physics* 117 (23-24), 3840–3851.
- Lafitte, T., Apostolakou, A., Avendaño, C., Galindo, A., Adjiman, C. S., Müller, E. A., Jackson, G., 2013. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *The Journal of chemical physics* 139 (15), 154504.
- Nikoosokhan, S., Vandamme, M., Dangla, P., 2012. A poromechanical model for coal seams injected with carbon dioxide : from an isotherm of adsorption to a swelling of the reservoir. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles* 67 (5), 777–786.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4), 539–556.
- Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2018. Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media : Modeling and experimental validation on activated carbon. *International Journal of Solids and Structures* 146, 192–202.
- Perrier, L., Plantier, F., Grégoire, D., 2017a. A novel experimental setup for simultaneous adsorption and induced deformation measurements in microporous materials. *Review of Scientific Instruments* 88 (3), 035104.
- Perrier, L., Plantier, F., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2017b. Swelling Due to Adsorption in Porous Media Presenting Different and Distinct Porosities : Model and Experimental Validation. In : *Poromechanics VI*. pp. 539–546.
- Rosenfeld, Y., 1989. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Physical review letters* 63 (9), 980.
- Roth, R., 2010. Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures : a review. *Journal of Physics : Condensed Matter* 22 (6), 063102.
- Schmidt, M., Löwen, H., Brader, J. M., Evans, R., 2000. Density functional for a model colloid-polymer mixture. *Physical review letters* 85 (9), 1934.
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. IUPAC (Recommendations 1984), Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem* 57 (4), 603–619.

-
- Steele, W. A., 1973. The physical interaction of gases with crystalline solids : I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science* 36 (1), 317–352.
- Tarazona, P., 1985. Free-energy density functional for hard spheres. *Physical Review A* 31 (4), 2672.
- Tarazona, P., 2000. Density functional for hard sphere crystals : A fundamental measure approach. *Physical Review Letters* 84 (4), 694.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry* 87 (9-10), 1051–1069.
- Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.
- von Terzaghi, K., 1923. Die Berechnung der Durchlässigkeit des Tones aus dem Verlauf der hydromechanischen Spannungserscheinungen. *Sitzungsber. Akad. Wiss.(Wien). Math.-Naturwiss. Kl., Abt. Iia* 132, 125–138.
- Wertheim, M., 1987. Thermodynamic perturbation theory of polymerization. *The Journal of chemical physics* 87 (12), 7323–7331.
- Zhang, B.-J., 1999. Calculating thermodynamic properties from perturbation theory : I. An analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory. *Fluid phase equilibria* 154 (1), 1–10.

Chapitre 2

Adsorption du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif sans prise en compte des déformations

Sommaire

2.1	Caractérisation du charbon actif par porosimétrie gaz	43
2.1.1	Détermination de la distribution en tailles de pore	44
2.1.2	Post-traitement de la distribution en tailles de pore	46
2.1.3	Impact de la discrétisation de la PSD	50
2.2	Adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif	51
2.2.1	Profils de densité à l'échelle des micropores	51
2.2.2	Densités et isothermes d'adsorption à l'échelle des micropores	53
2.2.3	Isothermes d'adsorption à l'échelle du milieu poreux	55
2.3	Conclusion	56
2.4	Bibliographie du chapitre	57

Dans ce chapitre nous allons utiliser la version de DFT de Bernet et al. (*) pour l'estimation de l'adsorption du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif sans tenir compte de la déformation des pores. Pour cela, le matériau est tout d'abord caractérisé par porosimétrie à l'argon à 87,3K afin de déterminer sa distribution en tailles de pore (PSD). Une validation de la cohérence de cette PSD par rapport à la version de DFT présentée dans le chapitre précédent est proposée en restituant par le couplage DFT-SAFT-VR-Mie l'isotherme d'adsorption de l'argon dans les conditions de la caractérisation. Dans le même contexte les effets de la discrétisation de la PSD sont analysés. Dans un deuxième temps, dans des conditions de plus hautes pressions et températures, une estimation des profils de densités du CH_4 et du CO_2 adsorbés dans les pores est effectuée et les isothermes d'adsorption d'excès sont obtenues en utilisant la PSD.

Comme expliqué dans le chapitre précédent, la DFT modélise les interactions intermoléculaires fluide-fluide et fluide-solide afin de prédire l'adsorption. Dans la version NLDFT-SAFT-VR-Mie que nous adoptons ici, les interactions fluide-fluide sont celles entre les monomères de Mie. Les paramètres du modèle pour les fluides considérés sont résumés au tableau 2.1. Comme indiqué à la section 1.3.1.3, les interactions fluide-solide sont représentées dans ce travail par le potentiel extérieur de Steele-Mie (Jiménez-Serratos et al., 2019). Le squelette solide du charbon actif sera ici assimilé à du graphite dont les paramètres sont indiqués dans le tableau 2.2.

TABLE 2.1 – Paramètres du potentiel de Mie pour les gaz Ar , CH_4 et CO_2 (Lafitte et al., 2013; Avendano et al., 2011).

Molecule	σ_{ff} (Å)	$\epsilon_{ff}/k_b(K)$	λ_{ff}^a	λ_{ff}^r
Ar	3,404	117,84	6,00	12,085
CH_4	3,741	153,36	6,00	12,65
CO_2	3,741	353,55	6,66	23,00

TABLE 2.2 – Paramètres du potentiel Steele-Mie pour le graphite (Jiménez-Serratos et al., 2019).

substrat	σ_{ss} (Å)	$\epsilon_{ss}/k_b(K)$	λ_{ss}^a	λ_{ss}^r	ρ_s (atoms/nm ³)	Δ (nm)
graphite	0,3400	28,00	6	12	114,0	0,335

2.1 Caractérisation du charbon actif par porosimétrie gaz

Dans le présent travail, nous allons caractériser uniquement les pores d'adsorption, c'est-à-dire les micro- et mésopores de taille inférieure à 50 nm, avec la porosimétrie gaz. Concernant la porosité de transport, nous reprenons les mesures d'intrusion de mercure réalisées par Perrier et al. (2018) sur le même charbon actif, et elle ne sera pas exploitée dans le présent chapitre puisque nous négligeons l'adsorption dans les macropores.

A l'échelle microscopique, les pores peuvent-être caractérisés par trois tailles liées en partie à la forme sphérique des monomères du fluide et du solide. Prenons l'exemple des pores plans illustrés sur la figure 2.1. H^{cc} est la distance qui sépare les centres de deux molécules situées sur les surfaces externes opposées du pore et elle est généralement utilisée en DFT et en simulation moléculaire car on repère les particules par leurs centres de masse. H^{acc} représente la taille accessible aux centres des molécules du gaz sonde. Elle est considérée comme la taille la plus adaptée pour une comparaison avec l'expérience puisqu'elle permet d'accéder au véritable volume occupé par le fluide. En revanche, l'information utilisée classiquement en porosimétrie gaz est la taille effective H^{eff} définie par la distance entre les plans tangents aux murs. Par conséquent, nous devons prendre en compte cette grandeur afin de pouvoir utiliser le volume cumulé déterminé par la porosimétrie gaz.

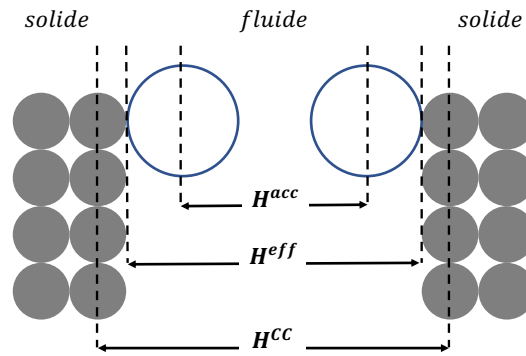


FIGURE 2.1 – Tailles caractéristiques d'un pore plan de sphères dures. La taille H^{cc} sépare les centres de masse de deux molécules situées sur les surfaces externes opposées du pore. H^{eff} représente la taille effective du pore et H^{acc} désigne la taille accessible au fluide.

Dans le cas d'un pore plan, nous exprimons la densité moyenne d'une phase adsorbée en fonction de la taille effective H_i^{eff} , à combiner au volume de pores déterminés par porosimétrie gaz comme :

$$\bar{\rho}_i(P_b) = \langle \rho_i(z; P_b) \rangle_z = \frac{1}{H_i^{eff}} \int_0^{H_i^{eff}} \rho_i(z) dz \quad (2.1)$$

où ρ_i représente le profil de densité du fluide adsorbé.

2.1.1 Détermination de la distribution en tailles de pore

Nous allons nous servir de la porosimétrie gaz afin de déterminer les tailles et les volumes des micro- et mésopores du charbon actif considéré ici. La porosimétrie est une méthode qui consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption d'un gaz sonde, puis l'interpréter avec un modèle thermodynamique afin d'obtenir le volume cumulé en fonction des tailles de pore, pour ensuite en dériver la distribution en tailles de pore définie par la variation du volume cumulé par rapport à la taille de pore. La figure 2.2 montre le principe d'interprétation d'une isotherme expérimentale N_{exp} d'un gaz sonde (figure 2.2.a)) par analyse avec une DFT. L'azote à 77.4 K est le gaz le plus conventionnel dans la caractérisation par adsorption, mais le CO_2 à 273 K et l'argon à 87.3 K sont plus adaptés dans le cas des milieux microporeux (Landers et al., 2013). L'interprétation de l'isotherme d'adsorption de caractérisation se fait à travers des *kernels* de DFT qui sont les isothermes d'adsorption théoriques dans des pores de géométrie donnée N_{DFT} (figure 2.2.b)), et l'équation intégrale d'adsorption (figure 2.2.c)) qui exprime l'isotherme expérimentale en fonction des *kernels* de DFT et de la distribution en tailles de pore. A l'aide d'un algorithme de minimisation, cette équation permet d'obtenir la PSD (figure 2.2.d)).

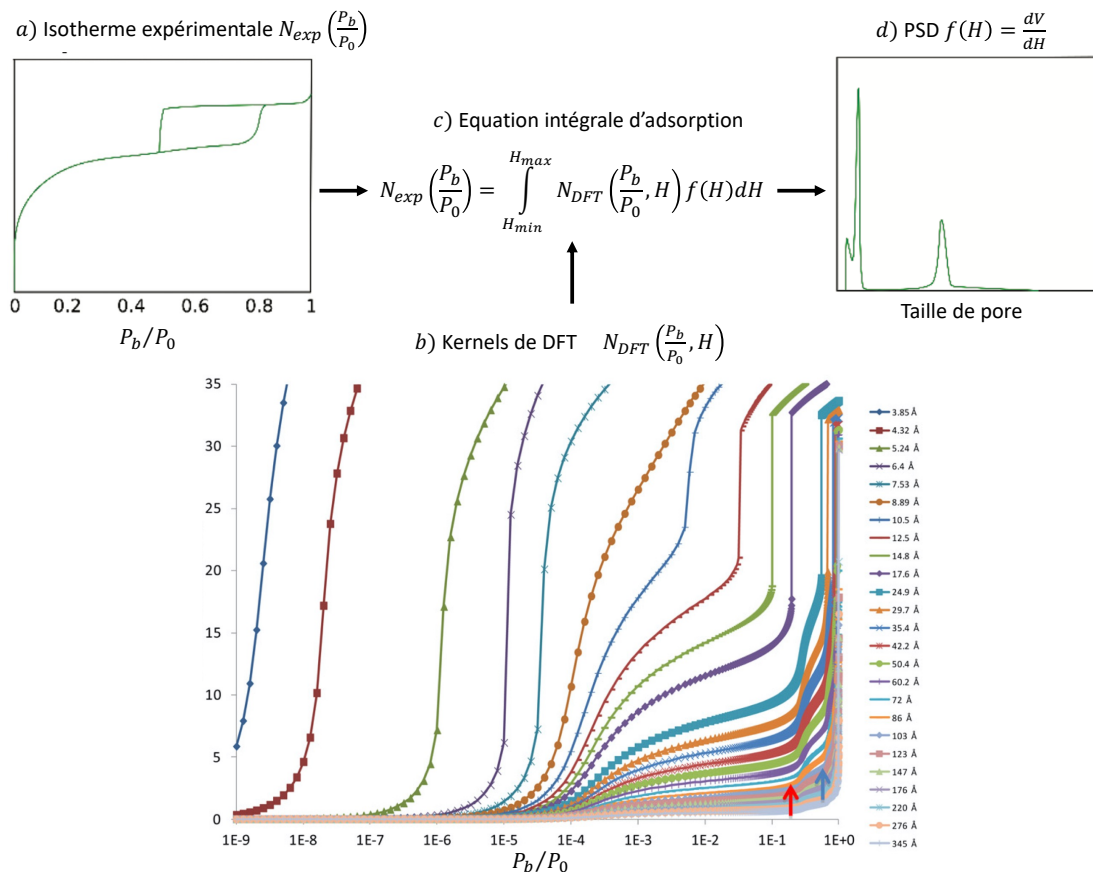


FIGURE 2.2 – Principe de détermination de la distribution en tailles de pore par interprétation d'une isotherme d'adsorption du gaz sonde avec des *kernels* de DFT (tiré de Landers et al. (2013)).

Dans notre cas, nous avons utilisé le porosimètre iQ de Quantachrome (Anton-Paar) et mesuré l'isotherme d'adsorption de l'argon à 87,3 K. Dans la littérature, les modèles de DFT

2.1. Caractérisation du charbon actif par porosimétrie gaz

recommandés pour la caractérisation des milieux poreux carbonés tels que les charbons actifs sont les modèles les plus récents qui tiennent compte la rugosité de surface comme la "Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) (Neimark et al., 2009) ou la 2D-NLDFT (Jagiello and Olivier, 2013). Par exemple, la QSDFT prend en compte la rugosité de la surface du solide en la modélisant par une zone d'épaisseur bien définie, ajustée sur des mesures expérimentales, où la densité du solide varie linéairement. Dans ce cas, la PSD issue de l'isotherme d'adsorption avec la QSDFT ne présente pas les artefacts observés classiquement par les NLDFT.

Cependant, dans le présent travail, nous avons choisi d'interpréter l'isotherme d'adsorption expérimentale de l'argon sur le charbon actif qui fait l'objet de notre étude avec les *kernels* de Ravikovitch et al. (2000). Ces *kernels* sont estimés par une DFT non-locale basée sur la version de Tarazona (Tarazona, 1985; Tarazona et al., 1987) et pour laquelle les pores sont plan-plan et lisses. Ce choix a été réalisé dans le but d'assurer une certaine cohérence avec la version de DFT (NLDFT-SAFT-VR-Mie (Bernet et al., *)) que nous adoptons pour étudier l'adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif. Les *kernels* de DFT cités au-dessus ont été produits en modélisant les interactions fluide-fluide par un potentiel de Lennard-Jones (Andersen et al., 1971) et les interactions fluide-solide ont été représentées par un potentiel 10-4-3 de Steele (1978).

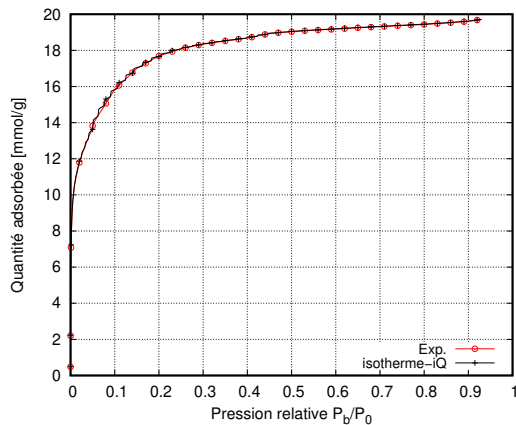


FIGURE 2.3 – Isothermes d'adsorption mesurée (Exp.) et recalculée (isotherme-iQ) de l'argon sur le charbon actif à 87,3K.

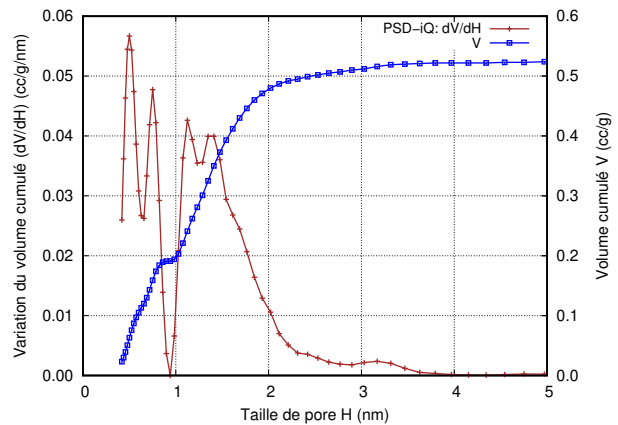


FIGURE 2.4 – Les courbes bleu et orange représentent respectivement le volume cumulé de l'argon en fonction de la taille des pores et la PSD du charbon actif issue de ce volume.

La figure 2.3 représente l'isotherme d'adsorption de l'argon sur le charbon actif à 87,3K. C'est une isotherme expérimentale de type I caractéristique des adsorbants microporeux qui se distingue par une montée brutale à basse pression suivie d'un plateau horizontal. La courbe (isotherme-iQ) est recalculée par la version de NLDFT du logiciel choisie pour interpréter l'isotherme expérimentale. On peut noter sur cette courbe une succession de petites "marches" correspondant à la saturation successive des pores plan-plan idéaux.

La figure 2.4 montre l'évolution du volume cumulé V de l'argon adsorbé dans le charbon

actif, ainsi que la distribution en tailles de pore dV/dH correspondante. Nous observons que pour une taille supérieure 4 nm le volume cumulé reste quasi-constante, ce qui signifie que les pores de cette région ne contribuent pas à l'isotherme d'adsorption, donc ils n'existent pas dans le charbon actif du point de vue de cette méthode de caractérisation par porosimétrie. Dans la région $[0, 42 \text{ nm}; 4 \text{ nm}]$, la PSD-iQ interprétée montre la présence d'une distribution continue de micropores et de petits mésopores. Le point $dV/dH = 0$ constitue un artéfact qui apparaît lorsqu'une DFT non-locale est utilisée dans l'interprétation de la PSD avec des pores plan-plan.

2.1.2 Post-traitement de la distribution en tailles de pore

Dans cette section, nous allons réaliser des discrétisations plus ou moins fines de la PSD afin d'étudier par la suite leur influence sur les prédictions de l'adsorption. L'intérêt de cette étude concernera principalement le coût numérique de simulation qui augmente en fonction du nombre de pores pris en compte dans la PSD. Nous allons présenter le principe de sélection des pores représentatifs de la PSD caractérisée et la détermination de leurs volumes associés.

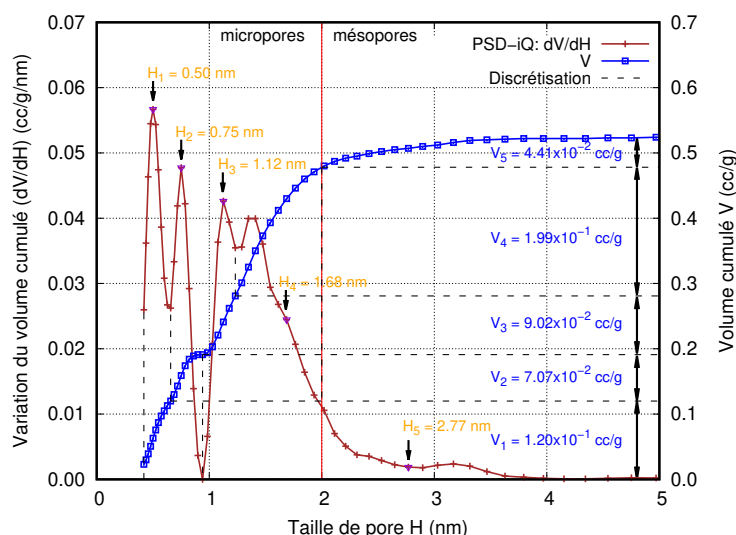


FIGURE 2.5 – Illustration de la méthode de discrétisation de la PSD en cinq pores représentatifs. Les courbes bleu et orange représentent respectivement l'évolution du volume poreux cumulé et la PSD en fonction de la taille de pore.

La figure 2.5 illustre le principe de discrétisation de la PSD que nous avons choisi. Dans un premier temps, nous choisissons cinq pores représentatifs de telle sorte que chaque pore représente tous les pores appartenant à un pic de la PSD. Pour les pics symétriques ou fins de la PSD (pics 1, 2 et 3 sur la figure 2.5), la taille correspondant au maximum est le choix le plus naturel pour caractériser le pore représentatif du pic. Concernant les pics larges et asymétriques (pics 4 et 5 sur la figure 2.5), la taille du pore représentatif choisie, correspond à peu près à la taille moyenne du pic. Le volume associé à chaque pore représentatif est déduit directement de la courbe du volume cumulé comme montré sur la figure 2.5. Finalement, nous obtenons la PSD discrétisée à 5 pores représentatifs que nous notons PSD5 (figure 2.6). Le tableau 2.3 donne les valeurs des tailles représentatives et le volume poreux associé à chaque taille.

2.1. Caractérisation du charbon actif par porosimétrie gaz

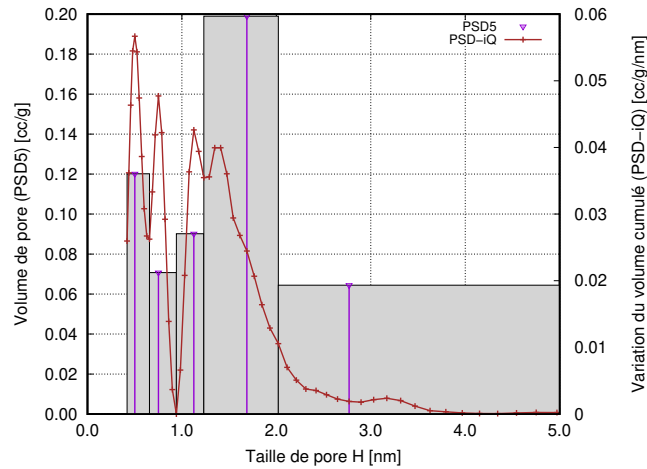


FIGURE 2.6 – PSD discrétisée à 5 pores (PSD5) à partir de la PSD-iQ initiale.

Par la suite, nous optons pour des discrétisations plus fines, en prenant en compte des pores supplémentaires en plus de ceux qui ont été déjà sélectionnés. La méthodologie est détaillée ci-après.

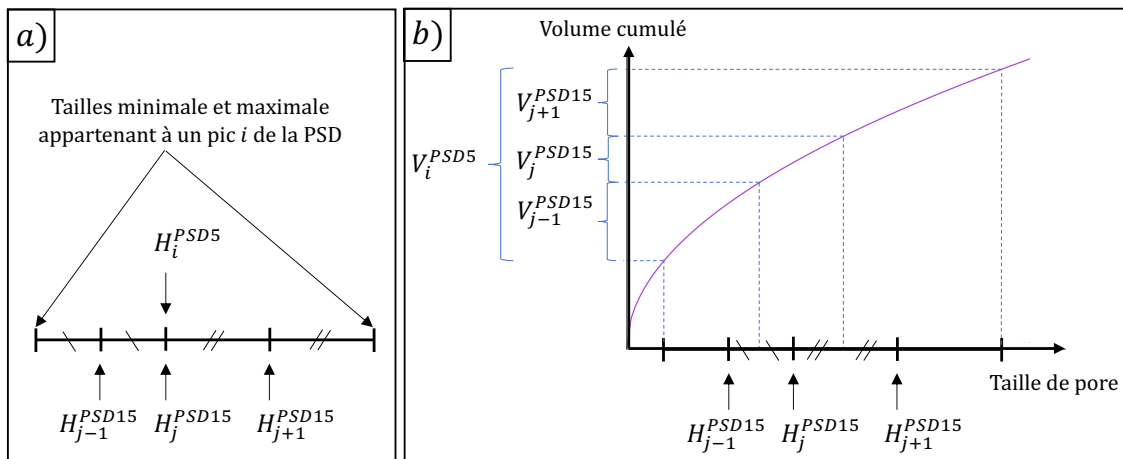


FIGURE 2.7 – Illustration de la discrétisation d'une PSD à 15 pores à partir de celle à 5 pores. a) Principe d'ajout des tailles supplémentaires au niveau d'un pic i . b) Détermination des volumes associés aux tailles discrétisées.

- PSD15 : nous conservons les pores de la PSD5 de tailles $\{H_i^{PSD5}\}$ et nous considérons deux pores supplémentaires dans chaque pic i de la PSD. Sur la figure 2.7.a) nous donnons un exemple illustratif d'un pore i qui peut-être généralement asymétrique. La conservation des tailles de la PSD5 se traduit par l'équivalence suivante $H_j^{PSD15} \equiv H_i^{PSD5}$. Ensuite, en prenant la position de la taille H_j^{PSD15} comme référence, nous faisons correspondre aux centres des segments gauche et droite respectivement les tailles ajoutées H_{j-1}^{PSD15} et H_{j+1}^{PSD15} . Comme nous avons cinq pics et nous considérons trois tailles par pic $\{H_{j-1}^{PSD15}; H_j^{PSD15}; H_{j+1}^{PSD15}\}$, nous obtenons un bilan total de $3 * 5 = 15$ pores représentatifs dans la PSD discrétisée (PSD15). Puis, nous affectons les volumes poreux associés d'après la courbe du volume cumulé (voir schéma illustratif 2.7.b)).

• PSD35 : de la même façon que dans le cas précédent, nous conservons les pores de la PSD15 et nous rajoutons 4 pores supplémentaires par pic. Le bilan par pic devient trois pores de référence provenant de la PSD15 auxquels s'ajoutent quatre pores supplémentaires. Nous obtenons donc sept pores par pic, soient $7 * 5 = 35$ pores représentatifs au total.

• PSD75 : de même, nous conservons les pores déterminés au niveau de la PSD35 et nous rajoutons 8 pores supplémentaires par pic. Nous obtenons $7 + 8 = 15$ pores par pics, soit un bilan total de $15 * 5 = 75$ pores représentatifs.

NB : les volumes associés aux pores doivent être mis à jour pour chaque discrétisation comme montré sur la courbe illustrative du volume par taille de pore (figure 2.7.b)). Finalement, nous pouvons regroupons sur la figure 2.8 les différentes distributions en tailles de pore discrétisées.

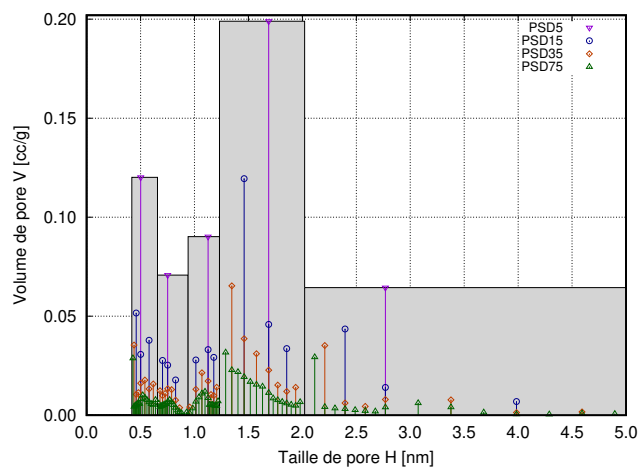


FIGURE 2.8 – Distributions en tailles de pore discrétisées à 5, 15, 35 et 75 pores.

Le tableau 2.3 donne les différentes tailles de pore et les volumes associés selon les quatre discrétisations de la PSD : PSD5, PSD15, PSD35 et PSD75.

TABLE 2.3 – PSD discrétisées, tailles et volumes effectifs de pores dans un charbon actif.

PSD5		PSD15		PSD35		PSD75	
Taille [m]	Volume [cc/g]	Taille [m]	Volume [cc/g]	Taille [m]	Volume [cc/g]	Taille [m]	Volume [cc/g]
						4,29E-10	2,87E-02
				4,40E-10	3,54E-02	4,40E-10	4,31E-03
						4,50E-10	4,83E-03
		4,60E-10	5,16E-02	4,60E-10	1,05E-02	4,60E-10	5,25E-03
						4,70E-10	5,60E-03
				4,80E-10	1,14E-02	4,80E-10	5,71E-03
						4,91E-10	5,81E-03
5,01E-10	1,20E-01	5,01E-10	3,07E-02	5,01E-10	1,61E-02	5,01E-10	8,20E-03
						5,21E-10	1,00E-02
				5,40E-10	1,77E-02	5,40E-10	8,86E-03
						5,59E-10	7,69E-03

2.1. Caractérisation du charbon actif par porosimétrie gaz

		5,79E-10	3,78E-02	5,79E-10	1,32E-02	5,79E-10	6,58E-03
						5,99E-10	5,64E-03
				6,18E-10	1,57E-02	6,18E-10	5,22E-03
						6,38E-10	7,70E-03
						6,69E-10	5,87E-03
				6,80E-10	1,23E-02	6,80E-10	4,14E-03
						6,92E-10	4,64E-03
		7,04E-10	2,77E-02	7,04E-10	9,84E-03	7,04E-10	4,92E-03
						7,16E-10	5,20E-03
				7,28E-10	1,10E-02	7,28E-10	5,55E-03
						7,39E-10	5,61E-03
7,51E-10	7,07E-02	7,51E-10	2,53E-02	7,51E-10	1,34E-02	7,51E-10	6,71E-03
						7,70E-10	7,68E-03
				7,88E-10	1,29E-02	7,88E-10	6,48E-03
						8,06E-10	5,18E-03
		8,25E-10	1,78E-02	8,25E-10	7,58E-03	8,25E-10	3,76E-03
						8,44E-10	2,46E-03
				8,62E-10	3,77E-03	8,62E-10	1,52E-03
						8,81E-10	1,02E-03
						9,27E-10	1,42E-03
				9,56E-10	4,10E-03	9,56E-10	9,59E-04
						9,84E-10	3,44E-03
		1,01E-09	2,79E-02	1,01E-09	1,31E-02	1,01E-09	6,82E-03
						1,04E-09	9,03E-03
				1,07E-09	2,14E-02	1,07E-09	1,10E-02
						1,10E-09	1,19E-02
1,13E-09	9,02E-02	1,13E-09	3,31E-02	1,13E-09	1,72E-02	1,13E-09	8,66E-03
						1,14E-09	5,22E-03
				1,15E-09	1,04E-02	1,15E-09	5,22E-03
						1,17E-09	5,20E-03
		1,18E-09	2,92E-02	1,18E-09	9,89E-03	1,18E-09	4,94E-03
						1,19E-09	4,70E-03
				1,21E-09	1,41E-02	1,21E-09	4,70E-03
						1,22E-09	7,05E-03
						1,29E-09	3,17E-02
				1,35E-09	6,53E-02	1,35E-09	2,28E-02
						1,40E-09	2,18E-02
		1,46E-09	1,19E-01	1,46E-09	3,86E-02	1,46E-09	1,93E-02
						1,52E-09	1,69E-02
				1,57E-09	3,11E-02	1,57E-09	1,54E-02
						1,63E-09	1,44E-02
1,69E-09	1,99E-01	1,69E-09	4,59E-02	1,69E-09	2,27E-02	1,69E-09	1,13E-02

						1,73E-09	8,50E-03
				1,77E-09	1,52E-02	1,77E-09	7,61E-03
						1,81E-09	6,70E-03
		1,85E-09	3,36E-02	1,85E-09	1,20E-02	1,85E-09	5,97E-03
						1,90E-09	5,30E-03
				1,94E-09	1,41E-02	1,94E-09	4,82E-03
						1,98E-09	6,59E-03
						2,11E-09	2,93E-02
				2,21E-09	3,52E-02	2,21E-09	4,16E-03
						2,30E-09	3,45E-03
		2,40E-09	4,35E-02	2,40E-09	6,13E-03	2,40E-09	3,10E-03
						2,49E-09	2,62E-03
				2,58E-09	4,43E-03	2,58E-09	2,18E-03
						2,68E-09	1,88E-03
2,77E-09	6,44E-02	2,77E-09	1,40E-02	2,77E-09	7,94E-03	2,77E-09	3,97E-03
						3,07E-09	6,07E-03
				3,38E-09	7,74E-03	3,38E-09	4,02E-03
						3,68E-09	1,38E-03
		3,99E-09	6,88E-03	3,99E-09	1,34E-03	3,99E-09	4,66E-04
						4,29E-09	3,68E-04
				4,59E-09	1,67E-03	4,59E-09	8,65E-04
						4,90E-09	6,20E-04

2.1.3 Impact de la discrétisation de la PSD

Dans cette section, nous allons analyser la cohérence des PSD présentées dans le paragraphe précédent, avec l'utilisation du modèle NLDFT-SAFT-VR-Mie. De plus, nous allons quantifier la perte d'informations due à la discrétisation. La stratégie que nous allons suivre consiste à reproduire l'isotherme d'adsorption du gaz sonde, l'argon à $87,3K$, sur le charbon actif en utilisant la version de DFT que nous adoptons dans cette thèse et les différentes PSD discrétisées : PSD5, PSD15, PSD35 et PSD75. Dans un premier temps, nous allons calculer les profils de densité de l'argon dans les pores considérés pour ensuite en déduire l'isotherme d'adsorption totale définie par :

$$n_{tot}^{ads}(P_b) = \sum_{i=1}^{N_p} \bar{\rho}_i V_i^{eff} \quad (2.2)$$

N_p est le nombre de tailles de pore dans la PSD discrétisée et V_i^{eff} représente le volume effectif associé à un pore de taille H_i^{eff} . La figure 2.9 montre l'isotherme d'adsorption de l'argon sur le charbon actif à $87,3K$. La comparaison de l'isotherme expérimentale et celle recalculée par la DFT du logiciel de porosimétrie (isotherme-iQ) a été discutée dans le paragraphe 2.1.1 (figure 2.3). Concernant l'isotherme d'adsorption prédite par le modèle NLDFT-SAFT-VR-Mie *via* la distribution en tailles de pore la plus fine PSD75, nous observons qu'elle présente un léger

2.2. Adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif

écart par rapport à l'isotherme expérimentale. La légère surestimation de la quantité adsorbée aux faibles pressions relatives (figure 2.9a)) vient du fait que les versions de DFT dans les deux modèles, ainsi que les potentiels d'interaction fluide-fluide et fluide-solide sont différents. Concernant les effets de la discrétisation de la PSD sur l'isotherme d'adsorption, plus la PSD est grossièrement discrétisée, plus les "sauts" de condensation capillaire dans les une taille de pore donné deviennent remarquables, mais la tendance générale de l'isotherme est reproduite de façon tout à fait satisfaisante si la discrétisation est suffisamment fine.

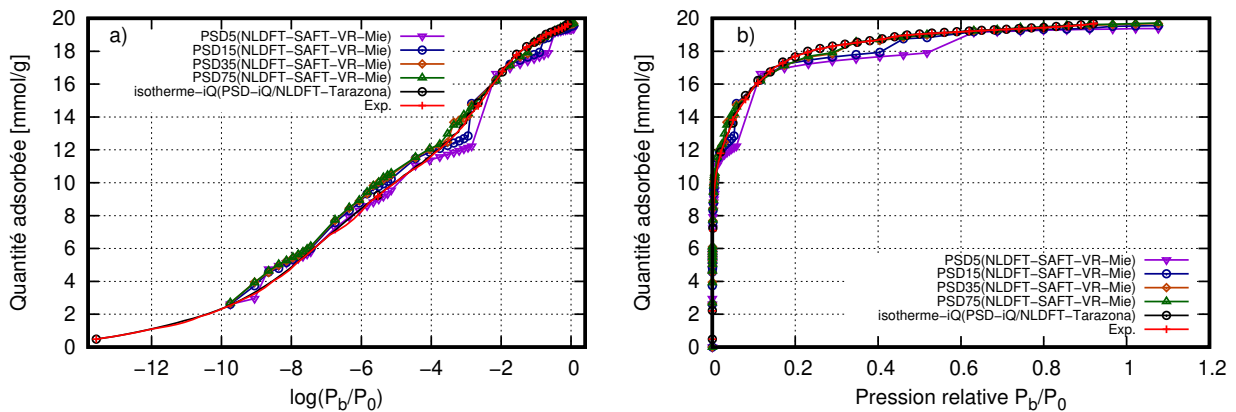


FIGURE 2.9 – Isothermes d'adsorption de l'argon sur un charbon actif à 87,3 K. Les isothermes correspondant aux PSD discrétisées à 5, 15, 35 et 75 pores sont calculées avec la NLDFT-SAFT-VR-Mie. L'isotherme iQ est estimée par le logiciel du porosimètre. La courbe Exp. représente l'isotherme mesurée.

2.2 Adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif

Après avoir caractérisé la distribution en tailles de pore du charbon actif, nous pouvons estimer avec la NLDFT-SAFT-VR-Mie, dans les conditions de plus hautes pressions et températures, les profils de densité des gaz CH_4 et CO_2 adsorbés dans des pores plans graphitiques identifiés dans la PSD. Ces profils de densité peuvent être exploités pour calculer les isothermes d'adsorption au niveau des pores ainsi qu'à l'échelle du milieu poreux. Les températures dans ce chapitre sont choisies afin de pouvoir comparer nos prédictions avec les mesures expérimentales réalisées par Perrier et al. (2017) où les isothermes d'adsorption d'excès ont été mesurées pour les gaz CH_4 et CO_2 respectivement aux températures 303, 15 K et 318, 15 K.

2.2.1 Profils de densité à l'échelle des micropores

A l'échelle des micropores, la répartition des fluides est fortement inhomogène. La figure 2.10 montre un exemple de profils de densité du CH_4 et du CO_2 dans des pores identifiés dans la PSD du charbon actif. Ils se caractérisent par un nombre de pics qui correspond au nombre de couches moléculaires formées dans le pore, une amplitude qui indique principalement l'intensité de l'impact des effets d'attraction du solide sur le fluide et une zone d'exclusion au voisinage des murs où les centres de gravité des molécules de fluide ne peuvent pas accéder à cause de

la répulsion. Dans le pore de taille $0,43\text{ nm}$, la plus petite taille que nous avons pu caractériser dans le charbon actif avec la porosimétrie gaz, une seule couche moléculaire de CH_4 et de CO_2 est formée. Dans le pore de taille $0,50\text{ nm}$ nous obtenons deux couches qui se chevauchent, alors que dans le pore de taille $1,98\text{ nm}$ deux couches distinctes bien localisées sont observées. Il s'agit d'un comportement classique d'adsorption sur des surfaces idéalisées homogènes déjà observé dans la littérature. Nous remarquons également que le CO_2 s'adsorbe plus que le CH_4 sur ces surfaces graphitiques, parce que l'amplitude des pics de densité atteint des valeurs plus élevées et que la zone accessible au centre de ses molécules est légèrement plus petite que celle du CH_4 bien qu'ils soient représentés par des monomères de même diamètre. Cela s'explique par un exposant de répulsion plus élevé pour le CO_2 dans le modèle SAFT-VR-Mie.

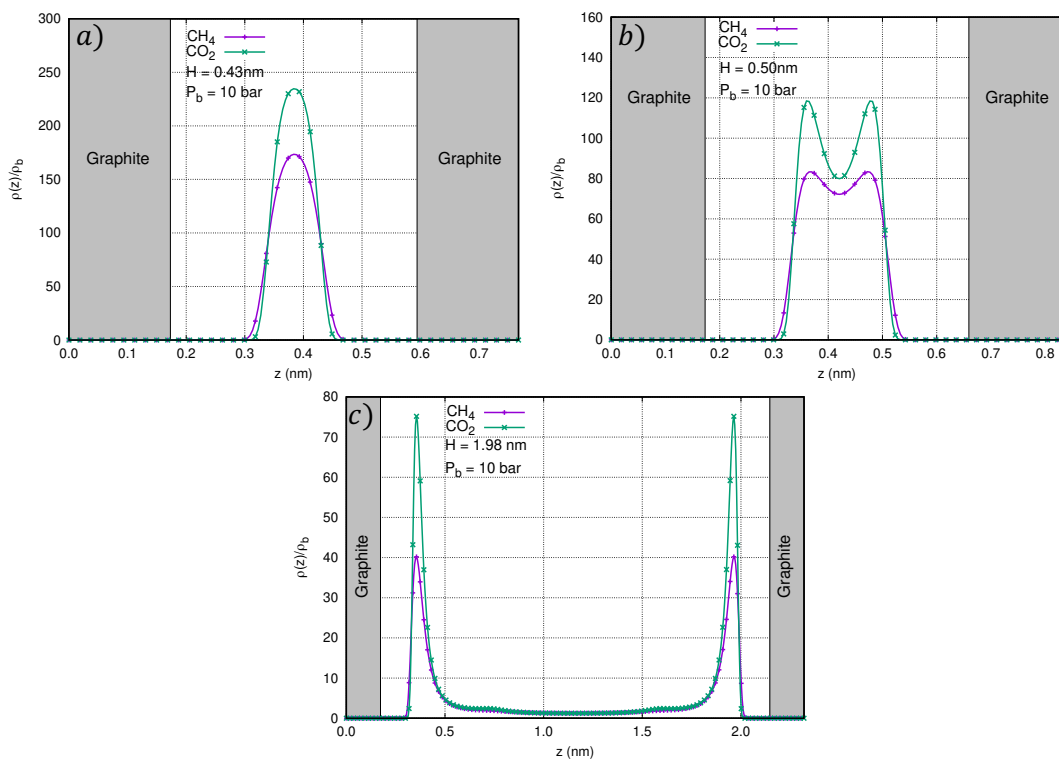


FIGURE 2.10 – Profils de densité normalisés par la densité *bulk* du CH_4 et du CO_2 adsorbés dans des pores plans graphitiques de tailles effectives a) $0,43\text{ nm}$, b) $0,50\text{ nm}$ et b) $1,98\text{ nm}$. Les conditions de température sont $303,15\text{ K}$ pour le CH_4 et $318,15\text{ K}$ pour le CO_2 .

La figure 2.11 illustre l'influence de la pression sur les profils de densité pour les deux gaz considérés pour la plus petite taille de pore présente dans les différentes PSD. L'intervalle de pression illustré est celui correspondant aux données expérimentale des isothermes d'adsorption de Perrier et al. (2017), auxquelles les isothermes calculées seront confrontées. Les densités normalisées par rapport à la densité *bulk* à la même pression sont représentées de façon à prendre en compte l'effet de la pression sur l'augmentation de ρ_b . On constate que, logiquement, l'effet des interactions fluide-solide est prépondérant à basse pression. Par exemple, à 5 bar , la densité moyenne en chaque point du pore est au moins 100 fois supérieure à la densité *bulk* pour les deux gaz. Au fur et à mesure que la pression augmente cet écart entre les densités dans le pore et la densité *bulk* diminue, traduisant la saturation du pore par le fluide. Cet effet sera visible

2.2. Adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif

sur l'évolution des densités moyennes par pore ainsi que sur les isothermes du charbon actif qui tendront vers un plateau de saturation.

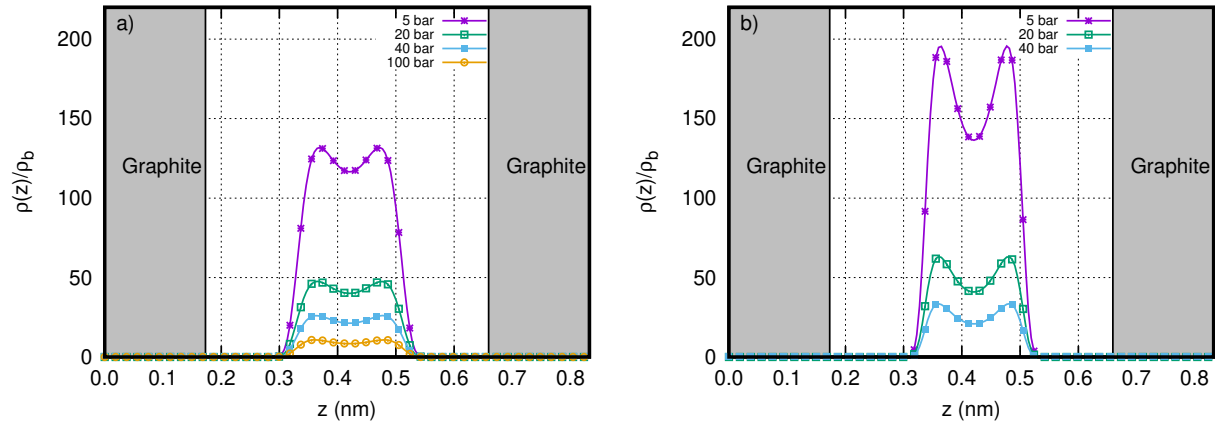


FIGURE 2.11 – Evolution des profils de densité, normalisée par la densité *bulk*, des gaz a) CH_4 et b) CO_2 adsorbés dans un pore plan graphitique de taille effective 0.50 nm en fonction de la pression *bulk* P_b . Les conditions de température pour le CH_4 et le CO_2 sont respectivement $303, 15 \text{ K}$ et $318, 15 \text{ K}$.

Il est important de noter que dans cette thèse la molécule de CO_2 est décrite par un monomère sphérique de Mie (Avendano et al., 2011) même si cette molécule est linéaire avec un moment quadripolaire. Cette représentation simplifiée a été adoptée car la version de DFT que nous utilisons n'est utilisable actuellement que pour les fluides de monomères sphériques. Cependant, les propriétés *bulk* du CO_2 telles que la pression de saturation, les densités à saturation, la densité du CO_2 supercritique, l'enthalpie de vaporisation, etc. sont bien reproduites avec cette modélisation du CO_2 par SAFT-VR-Mie. Nous allons montrer par la suite que cette description fournit aussi des résultats en bon accord avec l'expérience dans le cas du couplage NLDFT-SAFT-VR-Mie pour le CO_2 adsorbé dans un charbon actif.

2.2.2 Densités et isothermes d'adsorption à l'échelle des micropores

Densités moyennes par pore

Les densités moyennes par pore peuvent être déduites à partir des profils de densités en utilisant l'équation (2.1). Les figures 2.12 et 2.13 représentent respectivement l'évolution de la densité moyenne par pore du CH_4 et du CO_2 adsorbés dans les cinq pores majeurs identifiés dans la PSD du charbon actif. Dans le cas des deux gaz, l'augmentation de la densité moyenne en fonction de la pression *bulk* est quasi-linéaire dans le mésopore et elle devient de plus en plus précoce aux basses pressions au fur et à mesure que la taille de pore diminue. De plus, on note qu'on arrive quasiment à la saturation du pore de taille 0.50 nm pour les deux gaz sur l'intervalle de pression considéré. En outre, nous remarquons que les effets de confinement ont une grande influence sur la densité des fluides et par conséquent sur la quantité de gaz captées par adsorption dans les micropores. Prenons l'exemple des densités moyennes des deux gaz à une pression de 40 bar . Lorsqu'ils sont adsorbés dans le pore de taille 0.50 nm , leur densité moyenne est environ

neuf fois plus importante que les densités à l'état *bulk*. De plus, nous observons que la densité moyenne des phases adsorbées varie considérablement d'un micropore à un autre en fonction de la taille, ce qui supporte l'intérêt d'étudier les effets d'adsorption sur les milieux poreux en tenant compte de la contribution individuelle de chacune de ces porosités. Enfin, la comparaison des figures 2.12 et 2.13 confirme l'adsorption supérieure du CO_2 par rapport à celle du CH_4 quelle que soit la pression.

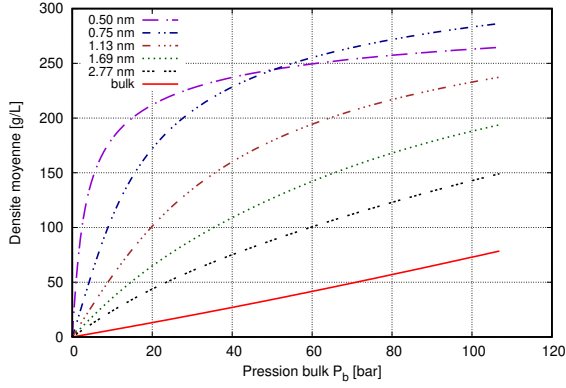


FIGURE 2.12 – densités moyenne du CH_4 adsorbé sur un charbon actif à 303, 15K, cas d'une PSD à 5 pores.

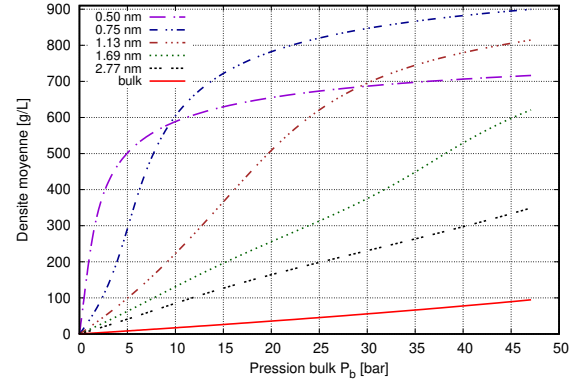


FIGURE 2.13 – densités moyenne du CO_2 adsorbé sur un charbon actif à 318, 15K, cas d'une PSD à 5 pores.

Isothermes d'adsorption par pore

La quantité adsorbée d'excès par pore peut-être calculée après avoir déterminé les densités moyennes des phases adsorbées. A travers la PSD, La DFT permet de calculer les quantités adsorbées totales par pore, mais cette information n'est pas accessible expérimentalement car ce sont des quantités adsorbées d'excès qui peuvent-être mesurées. Toute la difficulté ici, consiste alors à convertir la quantité de matière absolue en une quantité d'excès cohérente avec celle déterminée par la procédure expérimentale. Dans notre cas, les mesures sont réalisées à l'aide d'une technique manométrique avec calibration des volumes accessibles faites avec de l'hélium. Dès lors, la définition qui s'impose pour la quantité d'excès totale n_{tot}^{ex} est :

$$n_{tot}^{ex} = \sum_{i=1}^{N_p} n_i^{ex} = \sum_i \left(\bar{\rho}_i V_i^{eff} - \rho_b V_i^{acc,He} \right) \quad (2.3)$$

Ce point de vue a été déjà adopté dans la littérature (Talu and Myers, 2001) et discuté par Brandani et al. (2016). Cela revient à définir la quantité d'excès au niveau du pore par la différence entre la quantité de matière totale $\bar{\rho}_i V_i^{eff}$ du fluide adsorbé et la quantité de matière qui occuperait la phase *bulk* dans le volume accessible $\rho_b V_i^{acc,He}$. Ainsi, nous utilisons le volume effectif V_i^{eff} caractérisé par la porosimétrie à l'argon, dans le terme de la quantité de matière totale de la phase adsorbée afin d'assurer la cohérence du produit $\bar{\rho}_i V_i^{eff}$ avec la surface du pore considéré $\frac{V_i^{eff}}{H_i^{eff}}$. Concernant le terme de la phase *bulk*, le choix du volume accessible à l'hélium $V_i^{acc,He}$ provient du fait que le volume poreux du charbon actif a été calibré à l'hélium.

$$n_i^{ex} = \left(\bar{\rho}_i V_i^{eff} - \rho_b V_i^{acc,He} \right) \quad (2.4)$$

2.2. Adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif

Nous pouvons estimer la taille accessible aux centres des molécules de l'hélium par la relation suivante $H_i^{acc,He} = H_i^{eff} + \sigma_{C-C} - 0,71(\sigma_{C-C} + \sigma_{He-He})$ ou la déterminer à partir d'une modélisation de l'hélium dans un pore de taille donnée par NLDFT-SAFT-VR-Mie. Le volume accessible à l'hélium $V_i^{acc,He}$ dans un pore peut alors s'exprimer en fonction du volume effectif V_i^{eff} et de la taille effective H_i^{eff} en s'appuyant sur la surface du pore. Celle-ci peut s'écrire sous forme de l'égalité suivante $S_i = \frac{V_i^{eff}}{H_i^{eff}} = \frac{V_i^{acc,He}}{H_i^{acc,He}}$. Nous pouvons en déduire l'expression du volume accessible de l'hélium $V_i^{acc,He} = \frac{H_i^{acc,He}}{H_i^{eff}} V_i^{eff}$.

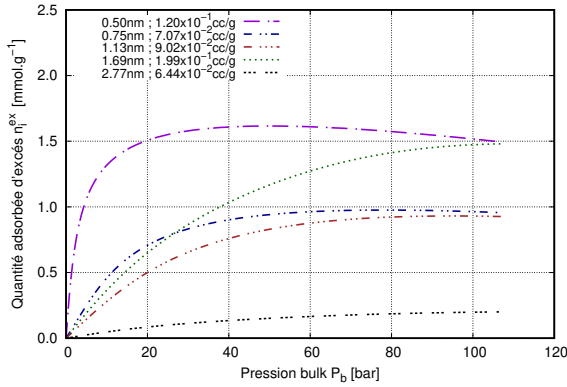


FIGURE 2.14 – Isothermes d'adsorption d'excès du CH_4 sur les pores plans de la PSD5 du charbon actif à 303, 15K.

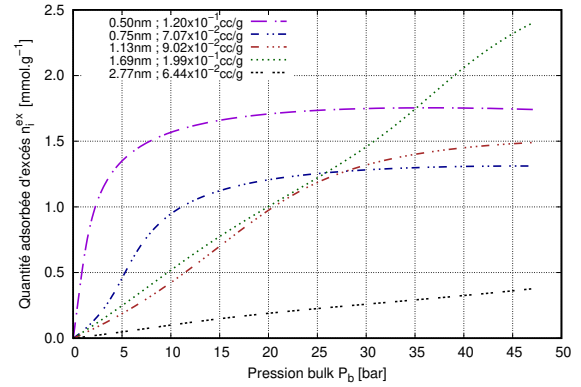


FIGURE 2.15 – Isothermes d'adsorption d'excès du CO_2 sur les pores plans de la PSD5 du charbon actif à 318, 15K.

Les figures 2.14 et 2.15 représentent les isothermes d'adsorption d'excès du CH_4 et du CO_2 sur les cinq pores plans de la PSD du charbon actif. Il faut noter que, contrairement à la densité moyenne par pore qui ne tient compte que des effets d'adsorption selon la taille du pore et les conditions thermodynamiques, l'isotherme d'adsorption dépend également du volume affecté à chacun des pores dans le matériau. Dans la région de basses pressions, $[0; 10bar]$ et $[0; 5bar]$ respectivement pour le CH_4 et le CO_2 , nous remarquons que les allures de la quantité adsorbée d'excès par pore sont similaires à celles des densités moyennes car la contribution du terme $\rho_b V_i^{acc,He}$ est faible voire négligeable. A plus haute pression, pour le CH_4 , ce terme devient plus important et son poids peut aller jusqu'à induire une décroissance de la quantité adsorbée d'excès en fonction de la pression, comme c'est le cas dans le pore de taille 0,50 nm qui est presque saturé en CH_4 à partir de 50 bar. Concernant le CO_2 , le terme absolu $\bar{\rho}_i V_i^{eff}$ l'emporte sur la contribution *bulk* parce que les densités moyennes des phases adsorbées sont bien supérieures à celle de la phase *bulk* (figure 2.13) et que les pressions investiguées sont plus faibles que pour le CH_4 .

2.2.3 Isothermes d'adsorption à l'échelle du milieu poreux

La quantité adsorbée d'excès totale à l'échelle du milieu poreux peut s'obtenir en sommant la contribution de chacun des pores avec l'équation (1.114).

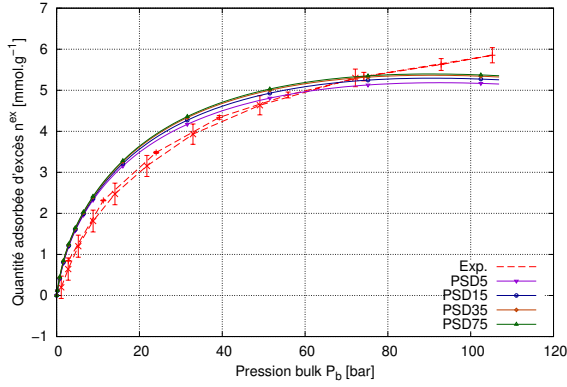


FIGURE 2.16 – Isothermes d'adsorption d'excès du CH_4 sur le charbon actif à 303,15 K, cas des PSD à 5, 15, 35 et 75 pores.

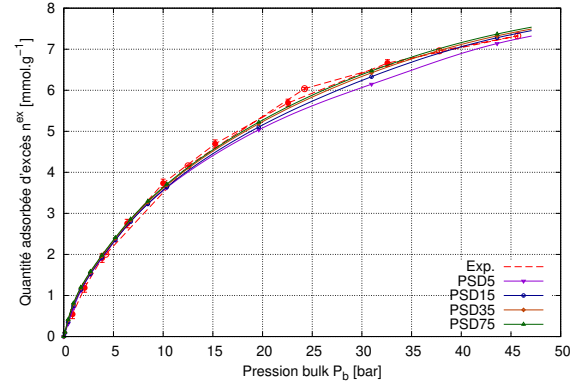


FIGURE 2.17 – Isothermes d'adsorption d'excès du CO_2 sur le charbon actif à 318,15 K, cas des PSD à 5, 15, 35 et 75 pores.

Les figures 2.16 et 2.17 représentent les isothermes d'adsorption d'excès expérimentales du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif, et celles prédites avec la DFT en utilisant les différentes PSD discrétisées. A cette étape, nous avons déterminé le paramètre d'interaction fluide-solide ε_{fs} pour chaque fluide (CH_4 et CO_2) interagissant avec le charbon actif. Un ajustement des prédictions du couplage NLDFT-SAFT-VR-Mie sur les mesures expérimentales des isothermes d'adsorption d'excès des gaz CH_4 et CO_2 a été fait avec la PSD à 5 pores a montré que le paramètre mesurant l'écart par rapport à l'idéalité dans l'expression (1.112) de ε_{fs} peut prendre la valeur $k_{sf} = 0,15$ pour les deux gaz. Par conséquent nous obtenons $\varepsilon_{CH_4-CA} = 55,51 K$ et $\varepsilon_{CO_2-CA} = 84,28 K$. Ce paramètre permet de prendre en compte le fait que le charbon actif n'est pas composé du pur graphite.

En comparant l'isotherme d'adsorption d'excès totale du CH_4 avec l'expérience, une légère surestimation est observée aux basses pressions, alors qu'aux hautes pressions, nous obtenons une sous-estimation à cause de la saturation des micropores qui a lieu à plus basse pression que dans l'expérience. Dans le cas du CO_2 , notre prédiction de l'isotherme d'adsorption d'excès est en très bon accord avec l'expérience. Concernant les différentes discrétisations de la PSD, nous remarquons que les isothermes d'adsorption d'excès convergent vers celles correspondant à la PSD la plus finement discrétisée à 75 pores. Cependant, l'écart entre les estimations faites avec la PSD la plus grossière à 5 pores et celle à 75 est relativement faible. Cette conclusion est intéressante pour des méthodes plus coûteuses en temps de calcul comme les simulations moléculaires, car elle montre que ces dernières peuvent se baser sur un nombre de pores plus restreint.

2.3 Conclusion

Dans cette section nous avons caractérisé la distribution en tailles de pore du charbon actif considéré dans cette thèse avec la porosimétrie à l'argon à 87,3 K. Puis nous avons représenté cette PSD plus ou moins finement afin d'analyser l'impact de sa discrétisation sur les

isothermes d'adsorption modélisées. Une validation de la cohérence de cette PSD avec le modèle NLDFT-SAFT-VR-Mie a été faite en restituant l'isotherme d'adsorption de l'argon dans les conditions de la caractérisation. En outre, dans le cas de l'adsorption du CH_4 et du CO_2 sur le charbon actif, nous avons montré que le formalisme DFT introduit dans le chapitre précédent permet d'estimer correctement l'isotherme d'adsorption d'excès du CH_4 et de façon satisfaisante celle de CO_2 . Toutefois, nous avons pour l'instant négligé les effets de la déformation du milieu poreux et considéré les volumes poreux constants quelle que la pression et égaux à ceux déterminés par porosimétrie à l'argon. Au 4^{ème} chapitre, nous allons actualiser les isothermes d'adsorption d'excès en tenant compte de la variation des volumes de pores grâce au couplage DFT/poromécanique.

2.4 Bibliographie du chapitre

Andersen, H. C., Weeks, J. D., Chandler, D., 1971. Relationship between the hard-sphere fluid and fluids with realistic repulsive forces. *Physical Review A* 4 (4), 1597.

Avendano, C., Lafitte, T., Galindo, A., Adjiman, C. S., Jackson, G., Müller, E. A., 2011. SAFT- γ force field for the simulation of molecular fluids. 1. A single-site coarse grained model of carbon dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (38), 11154–11169.

Bernet, T., Ravipati, S., Cárdenas, H., Jackson, G., Müller, E. A., *. Beyond the mean field approximation for pair correlations in classical density functional theory : DFT-SAFT-VR-Mie for inhomogeneous monomeric fluids. *En cours de préparation* 00 (00), 00.

Brandani, S., Mangano, E., Sarkisov, L., 2016. Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium. *Adsorption* 22 (2), 261–276.

Jagiello, J., Olivier, J. P., 2013. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon* 55, 70–80.

Jiménez-Serratos, G., Cárdenas, H., Müller, E. A., 2019. Extension of the effective solid-fluid Steele potential for Mie force fields. *Molecular Physics* 117 (23-24), 3840–3851.

Lafitte, T., Apostolakou, A., Avendaño, C., Galindo, A., Adjiman, C. S., Müller, E. A., Jackson, G., 2013. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *The Journal of chemical physics* 139 (15), 154504.

Landers, J., Gor, G. Y., Neimark, A. V., 2013. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 437, 3–32.

Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I., Thommes, M., 2009. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 47 (7), 1617–1628.

-
- Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2018. Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media : Modeling and experimental validation on activated carbon. *International Journal of Solids and Structures* 146, 192–202.
- Perrier, L., Plantier, F., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2017. Swelling Due to Adsorption in Porous Media Presenting Different and Distinct Porosities : Model and Experimental Validation. In : *Poromechanics VI*. pp. 539–546.
- Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., Neimark, A. V., 2000. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir* 16 (5), 2311–2320.
- Steele, W. A., 1978. The interaction of rare gas atoms with graphitized carbon black. *The Journal of Physical Chemistry* 82 (7), 817–821.
- Talu, O., Myers, A. L., 2001. Molecular simulation of adsorption : Gibbs dividing surface and comparison with experiment. *AIChE journal* 47 (5), 1160–1168.
- Tarazona, P., 1985. Free-energy density functional for hard spheres. *Physical Review A* 31 (4), 2672.
- Tarazona, P., Marconi, U. M. B., Evans, R., 1987. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids : non-local versus local density functionals. *Molecular Physics* 60 (3), 573–595.

Chapitre 3

Modèle poromécanique étendu à n porosités

Sommaire

3.1	Représentation du milieu poreux	61
3.2	Equations constitutives	61
3.3	Propriétés poromécaniques	63
3.3.1	Méthode d'homogénéisations successives	63
3.3.2	Détermination des coefficients de Biot b_i	66
3.3.3	Problématique des modules de Biot N_{ij}	67
3.4	Estimations pratiques des modules de Biot N_{ij}	68
3.4.1	Calcul direct issu de l'homogénéisation	68
3.4.2	Calcul inspiré de la problématique des milieux poreux non saturés ou multiphasique	72
3.5	Bilan des propriétés poromécaniques	76
3.6	Application des formulations de modules de Biot sur le charbon actif saturé par un fluide non-adsorbable	77
3.7	Conclusion	79
3.8	Bibliographie du chapitre	80

Dans ce chapitre, nous allons construire un modèle poromécanique permettant l'étude du comportement poroélastique linéaire et isotrope d'un milieu poreux à n porosités saturé par un fluide. Dans un premier temps, nous allons proposer une extension à n porosités en se basant sur le modèle poromécanique à double porosité de Perrier et al. (2018). Après avoir introduit la représentation du milieu poreux que nous adoptons, nous allons établir les équations constitutives. Ensuite, nous procédons à la détermination des propriétés poromécaniques, coefficients et modules de Biot $\{b_i, N_{ij}\}$, en utilisant une méthode d'homogénéisations successives qui consiste à appliquer un ensemble d'expériences de pensée sur le milieu poreux. Dans un deuxième temps, nous allons discuter ces expériences de pensée, notamment leur cohérence avec le sens physique des modules de Biot $\{N_{ij}\}$ qui devraient représenter les interactions entre les porosités dans le milieu poreux. Par la suite, une nouvelle méthode inspirée de la poroélasticité des milieux poreux non saturés sera développée afin de proposer une nouvelle formulation des modules de Biot $\{\tilde{N}_{ij}\}$. Enfin, nous allons effectuer une comparaison entre les deux approches donnant les modules de Biot à travers une application sur le cas d'un milieu poreux saturé par un fluide non-adsorbable.

3.1 Représentation du milieu poreux

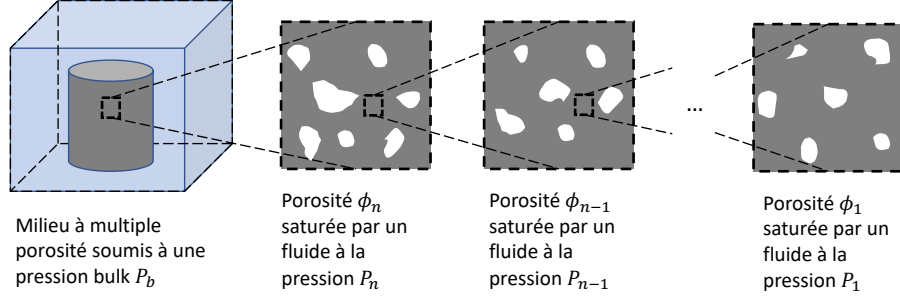


FIGURE 3.1 – Milieu poreux à multiple porosité.

Nous considérons un milieu poreux contenant n porosités $\{\phi_i\}_{i=1,2,\dots,n}$ immergé dans un fluide *bulk* à une pression P_b pour lequel règne une pression P_i dans chacune de des porosités (figure 3.1). Nous supposons que ces porosités sont imbriquées et séparées dans l'échelle de façon à ce que le volume élémentaire représentatif VER défini à chaque niveau de porosité remplisse les conditions d'homogénéisation développées dans la section 1.2.2.2. Prenons l'exemple d'un VER adapté à l'échelle de la porosité ϕ_n , la taille de celui-ci doit être plus petite que la taille de la porosité ϕ_n et en même temps plus grande que les tailles des porosités $\{\phi_{n-1}, \phi_{n-2}, \dots, \phi_1\}$. Ces conditions du VER sont supposées satisfaites à tout niveau de porosité impliquant une hiérarchisation des porosités de la plus petite en taille ϕ_1 à la plus grande en taille ϕ_n .

3.2 Equations constitutives

Dans ce paragraphe, nous allons dériver les équations constitutives d'un milieu poreux à n porosités en étendant le modèle de Perrier et al. (2018).

Dans les conditions isothermes et de transformations infinitésimales ($\xi \ll 1$ et $\|Grad\xi\| \ll 1$ avec ξ le vecteur de déplacement), l'énergie libre d'Helmholtz du squelette est donnée par l'expression suivante (Coussy, 2004) :

$$d\psi_s = \sigma_{kl}d\varepsilon_{kl} + \sum_{i=1}^n P_i d\phi_i \quad (3.1)$$

où σ_{kl} et ε_{kl} sont respectivement les composantes du tenseur des contraintes de Cauchy et celles du tenseur des déformations linéarisé. P_i est la pression du fluide saturant la porosité ϕ_i .

Par définition, l'énergie libre de Gibbs \tilde{G}_s est la somme de l'énergie libre d'Helmholtz et le travail mécanique du squelette W_s :

$$\tilde{G}_s = \Psi_s + W_s \quad (3.2)$$

De plus, le travail mécanique du squelette peut s'exprimer :

$$W_s = \sum_{i=1}^n (-P_i \phi_i) \quad (3.3)$$

En différenciant les équations (3.2) et (3.3) et en considérant l'équation (3.1), l'énergie libre de Gibbs de la phase solide peut être obtenue dans les conditions isothermes :

$$d\tilde{G}_s = \sigma_{kl} d\varepsilon_{kl} - \sum_{i=1}^n \phi_i dP_i \quad (3.4)$$

Par conséquent, nous obtenons les équations d'état sous la forme :

$$\begin{cases} \sigma_{kl} = \frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial \varepsilon_{kl}} \\ \phi_i = -\frac{\partial \tilde{G}_s}{\partial P_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (3.5)$$

Dans les conditions de transformations infinitésimales, le comportement poroélastique linéaire et réversible d'un milieu poreux (Coussy, 2004) peut s'écrire :

$$\begin{cases} d\sigma_{kl} = C_{klms} d\varepsilon_{ms} - \sum_{i=1}^n b_{kl}^{(i)} dP_i \\ d\phi_i = b_{kl}^{(i)} d\varepsilon_{kl} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{N_{ij}} dP_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (3.6a)$$

$$\quad (3.6b)$$

où C_{klms} sont les composantes du tenseur des modules d'élasticité. $b_{kl}^{(i)}$ sont les composantes du tenseur de Biot et N_{ij} sont les modules de Biot.

Les équations constitutives (3.6) se simplifient dans le cas des milieux poreux isotropes :

$$\begin{cases} d\sigma_{kl} = 2\mu d\varepsilon_{kl} + \lambda d\varepsilon_{ms} \delta_{kl} - \delta_{kl} \sum_{i=1}^n b_i dP_i \\ d\phi_i = b_i d\varepsilon_{kl} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{N_{ij}} dP_j, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (3.7a)$$

$$\quad (3.7b)$$

En tenant compte des relations (1.35), les équations constitutives (3.7) d'un milieu poreux à n porosités deviennent :

$$\begin{cases} d\sigma = K d\varepsilon - \sum_{i=1}^n b_i dP_i \\ d\phi_i = b_i d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \frac{dP_j}{N_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (3.8a)$$

$$\quad (3.8b)$$

Ces équations constitutives dépendent des propriétés poromecaniques suivantes :

- module d'élasticité apparente du milieu poreux : K
- n coefficients de Biot $\{b_i\}$:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

- n^2 modules de Biot $\{N_{ij}\}$:

$$\begin{pmatrix} N_{11} & N_{12} & \cdots & N_{1n} \\ N_{21} & N_{22} & \cdots & N_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ N_{n1} & N_{n(n-1)} & \cdots & N_{nn} \end{pmatrix}$$

3.3 Propriétés poromecaniques

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer les propriétés poromecaniques d'un milieu poreux à n porosités par extension de la méthode d'homogénéisations successives de Perrier et al. (2018). Une discussion de cette méthode sera effectuée au niveau de la détermination des modules de Biot.

3.3.1 Méthode d'homogénéisations successives

Milieu poreux à n porosités dans les conditions d'une expérience de pensée.

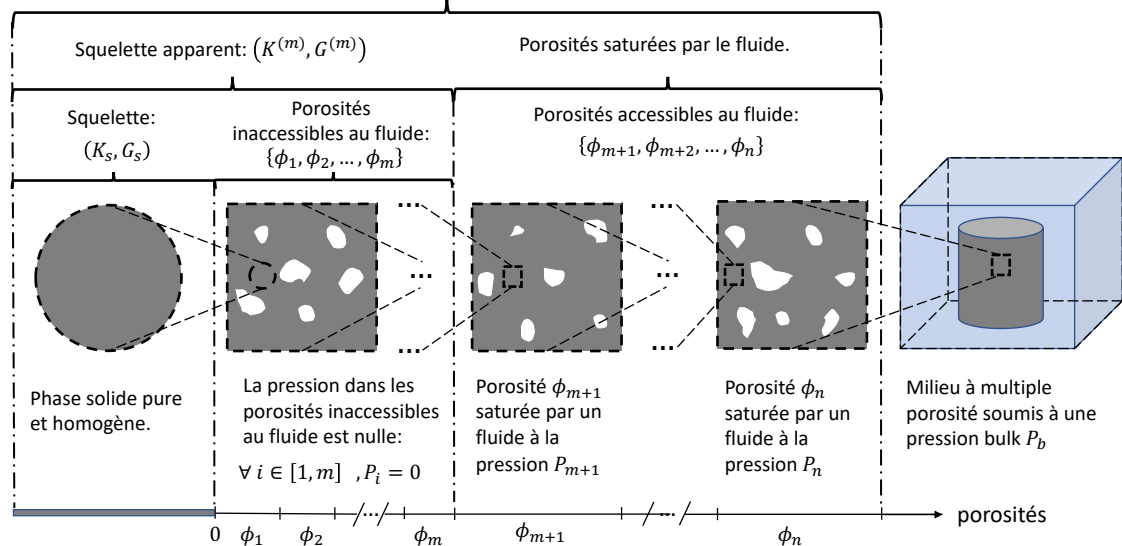


FIGURE 3.2 – Représentation d'un milieu poreux à n porosités, immergé dans un fluide, dans les conditions d'une expérience de pensée d'homogénéisation qui consiste à supposer que les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$ sont inaccessibles au fluide.

La méthode que nous allons utiliser consiste à appliquer un ensemble d'expériences de pensée sur un milieu poreux à n porosités saturées par un fluide. Il s'agit de se mettre dans des conditions où les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$ sont inaccessibles au fluide et seulement les porosités $\{\phi_{m+1}, \phi_{m+2}, \dots, \phi_n\}$ peuvent-être saturées (figure 3.2). Dans ces conditions, les pressions dans les porosités inaccessibles au fluide sont supposées nulles. De plus, nous assumons que ces porosités forment une sous-matrice poreuse qui se comporte comme un squelette apparent homogène, linéairement élastique et isotrope. En effet, grâce à notre représentation du milieu poreux, en supposant que l'on respecte les critères du VER (voir section 3.1), les tailles des porosités supposées inaccessibles au fluide sont plus petites que celles des porosités saturées. Par conséquent, nous pouvons homogénéiser les propriétés élastiques de cette sous-matrice inaccessible au fluide en utilisant la fonction d'homogénéisation donnée par l'équation (1.39) :

$$(K^{(m)}, G^{(m)}) = \Psi(K_s, G_s, \sum_{i=1}^m \phi_i) \quad (3.9)$$

Dans les conditions de cette expérience de pensée, les équations constitutives s'écrivent :

$$\begin{cases} d\sigma = K d\varepsilon - \sum_{i=m+1}^n b_i dP_i & (3.10a) \\ d\phi_i = b_i d\varepsilon + \sum_{j=m+1}^n \frac{dP_j}{N_{ij}}, \quad i = m+1, m+2, \dots, n & (3.10b) \end{cases}$$

où m représente le nombre de porosités inaccessibles au fluide.

De plus, les partitions de la déformation et de la contrainte totale s'expriment :

$$\begin{cases} d\varepsilon = \left(1 - \sum_{k=m+1}^n \phi_k\right) d\varepsilon_m + \sum_{k=m+1}^n d\phi_k & (3.11a) \\ d\sigma = \left(1 - \sum_{k=m+1}^n \phi_k\right) d\sigma_m - \sum_{k=m+1}^n \phi_k dP_k & (3.11b) \\ d\sigma_m = K^{(m)} d\varepsilon_m & (3.11c) \end{cases}$$

où $d\varepsilon_m$ et $d\sigma_m$ sont respectivement les variations moyennes de la déformation et de la contrainte du squelette apparent et $K^{(m)}$ représente son module de rigidité.

Les équations (3.11) peuvent être réarrangées en remplaçant (3.11c) dans (3.11b) puis (3.11b) dans (3.11a). Nous obtenons :

$$d\varepsilon = \frac{d\sigma}{K^{(m)}} + \sum_{k=m+1}^n \phi_k \frac{dP_k}{K^{(m)}} + \sum_{k=m+1}^n d\phi_k \quad (3.12)$$

En tenant compte de l'équation constitutive (3.10b) liée aux variations des porosités, l'équation (3.12) devient :

3.3. Propriétés poromecaniques

$$\left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) d\varepsilon = \frac{d\sigma}{K^{(m)}} + \sum_{k=m+1}^n \left[\sum_{j=m+1}^n \frac{1}{N_{jk}} + \frac{\phi_k}{K^{(m)}} \right] dP_k \quad (3.13)$$

En multipliant l'équation (3.10a) par $(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k) \frac{1}{K}$, puis en la combinant avec l'équation (3.13), nous aboutissons à l'équation (3.17) :

$$\left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \frac{1}{K} d\sigma = \left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) d\varepsilon - \left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \frac{1}{K} \sum_{i=m+1}^n b_i dP_i \quad (3.14)$$

$$\left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \frac{d\sigma}{K} = \frac{d\sigma}{K^{(m)}} + \sum_{k=m+1}^n \left[\sum_{j=m+1}^n \frac{1}{N_{jk}} + \frac{\phi_k}{K^{(m)}} \right] dP_k - \left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \sum_{i=m+1}^n \frac{b_i}{K} dP_i \quad (3.15)$$

$$\left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \frac{d\sigma}{K} = \frac{d\sigma}{K^{(m)}} + \sum_{i=m+1}^n \left[\sum_{j=m+1}^n \frac{1}{N_{ji}} + \frac{\phi_i}{K^{(m)}} - \left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \frac{b_i}{K} \right] dP_i \quad (3.16)$$

$$0 = \left[\frac{1}{K^{(m)}} - \left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \frac{1}{K} \right] d\sigma + \sum_{i=m+1}^n \left[\sum_{j=m+1}^n \frac{1}{N_{ji}} + \frac{\phi_i}{K^{(m)}} - \left(1 - \sum_{k=m+1}^n b_k\right) \frac{b_i}{K} \right] dP_i \quad (3.17)$$

Comme les variations de la contrainte totale $d\sigma$ et des pressions dP_i au sein des porosités sont indépendantes, leurs pré-facteurs dans l'équation (3.17) doivent être nuls. Par conséquent, nous déduisons les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{k=m+1}^n b_k = 1 - \frac{K}{K^{(m)}} \end{array} \right. \quad (3.18a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=m+1}^n \frac{1}{N_{ji}} = \frac{b_i - \phi_i}{K^{(m)}} ; i = m+1, m+2, \dots, n \end{array} \right. \quad (3.18b)$$

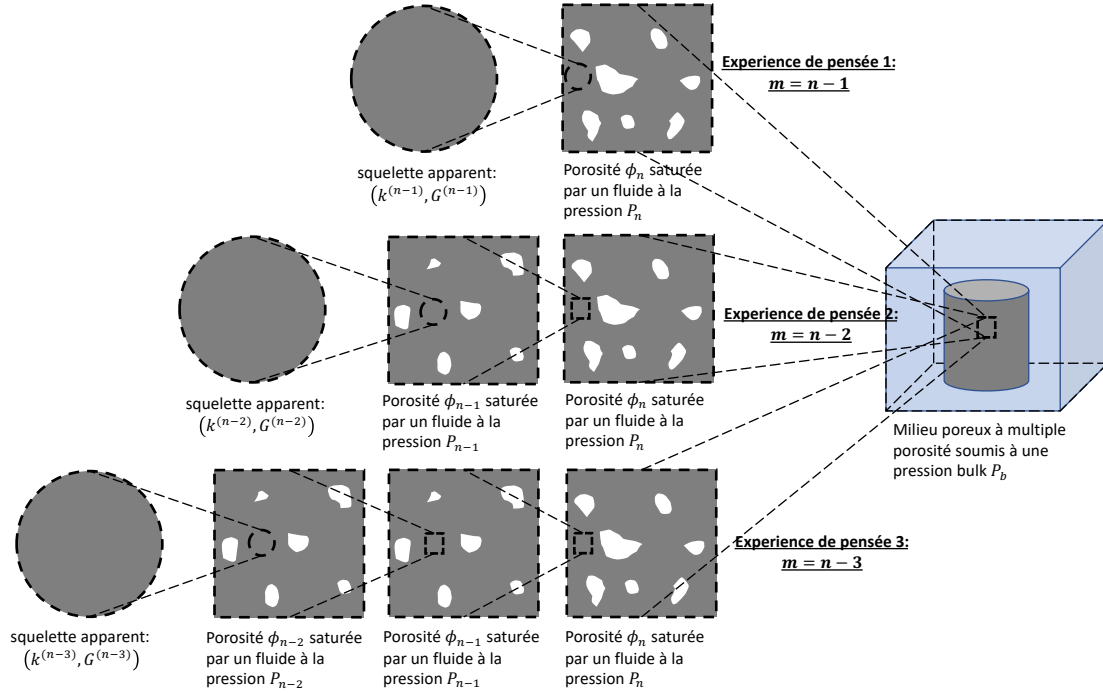


FIGURE 3.3 – Illustration des expériences de pensée d'homogénéisations successives appliquées sur un milieu poreux à n porosités.

3.3.2 Détermination des coefficients de Biot b_i

Les relations (3.18) sont obtenues dans les conditions d'une expérience de pensée où nous supposons qu'un nombre m de porosités sont supposées inaccessible au fluide. Afin de pouvoir déterminer toutes les propriétés poromécaniques $\{b_i, N_{ij}\}$, nous pouvons appliquer cette expérience de pensée successivement pour m allant de $n - 1$ à 0 (voir illustration sur la figure 3.3).

Expérience de pensée 1 : cas où les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}\}$ sont inaccessible au fluide ($m = n - 1$).

Dans ces conditions, le comportement poromécanique du milieu poreux à n porosités se réduit à celui d'un milieu poreux à une seule porosité ϕ_n saturée par un fluide à une pression P_n et ayant un squelette apparent de propriétés élastiques $(K^{(n-1)}, G^{(n-1)})$. Ce cas a été traité précédemment dans la section 1.2.2.2. En utilisant la correspondance suivante $b \equiv b_n$ et $K_s \equiv K^{(n-1)}$ dans la relation (1.55a), nous obtenons l'expression du coefficient de Biot b_n . Également, nous pouvons retrouver le même résultat avec les relations généralisées (3.18a) pour $m = n - 1$:

$$b_n = 1 - \frac{K}{K^{n-1}} = K \left(\frac{1}{K} - \frac{1}{K^{(n-1)}} \right) \quad (3.19)$$

Expérience de pensée 2 : cas où les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-2}\}$ sont inaccessible au fluide ($m = n - 2$).

Dans ce cas, le comportement poromécanique du milieu poreux à n porosités se réduit à celui

d'un milieu poreux à deux porosités ϕ_{n-1} et ϕ_n saturées respectivement par des phases aux pressions P_{n-1} et P_n et ayant un squelette apparent de propriétés élastiques $(K^{(n-2)}, G^{(n-2)})$. Ce cas a été traité précédemment dans la section 1.2.4. La relation (1.73b) donne l'expression du coefficient de Biot b_{n-1} en faisant la correspondance $b_\mu \equiv b_{n-1}$, $K_\mu \equiv K^{(n-1)}$, $K_s \equiv K^{(n-2)}$. Aussi, nous pouvons retrouver le même résultat avec les relations généralisées (3.18a) pour $m = n - 2$:

$$b_{n-1} + b_n = 1 - \frac{K}{K^{n-2}} \quad (3.20)$$

En tenant compte de la relation (3.19), nous obtenons :

$$b_{n-1} = K \left(\frac{1}{K^{(n-1)}} - \frac{1}{K^{(n-2)}} \right) \quad (3.21)$$

Expérience de pensée 3 : cas où les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-3}\}$ sont inaccessibles au fluide ($m = n - 3$).

Dans ce cas, le comportement poromécanique du milieu poreux à n porosités se réduit à celui d'un milieu poreux à trois porosités ϕ_{n-2} , ϕ_{n-1} et ϕ_n saturées respectivement par des phases aux pressions P_{n-2} , P_{n-1} et P_n et ayant un squelette apparent de propriétés élastiques $(K^{(n-3)}, G^{(n-3)})$. La relation (3.18a) devient pour $m = n - 3$:

$$b_{n-2} + b_{n-1} + b_n = 1 - \frac{K}{K^{n-3}} \quad (3.22)$$

Ensuite, en utilisant les relations (3.19), (3.21) et (3.22), nous obtenons :

$$b_{n-2} = K \left(\frac{1}{K^{(n-2)}} - \frac{K}{K^{(n-3)}} \right) \quad (3.23)$$

A ce niveau, une relation de récurrence peut-être identifiée. En allant jusqu'à l'expérience de pensée n pour laquelle $m = 0$, nous obtenons les coefficients de Biot sous la forme :

$$b_i = K \left(\frac{1}{K^{(i)}} - \frac{1}{K^{(i-1)}} \right) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.24)$$

où les modules de rigidité apparente $K^{(i)}$ sont estimés avec la fonction d'homogénéisation $(K^{(i)}, G^{(i)}) = \Psi \left(K_s, G_s, \sum_{j=1}^i \phi_j \right)$.

3.3.3 Problématique des modules de Biot N_{ij}

Les modules de Biot $\{N_{ij}\}$ représentent les interactions entre les porosités dues aux variations des pressions de pores P_i . Une porosité ϕ_i dans un milieu poreux subit, en même temps, l'action de sa pression P_i à travers le module de Biot N_{ii} et les actions des pressions de pores qui lui sont externes $P_{j \neq i}$ via les modules de Biot croisés N_{ij} . Dans la méthode d'homogénéisations successives, les conditions des expériences de pensée considérées masquent successivement les effets de pression dans certaines porosités afin de simplifier la détermination des propriétés poromécaniques. Par conséquent, cette méthode brise la symétrie des interactions de porosité dans le milieu poreux. Dans la prochaine section, nous allons détailler ce point et proposer une nouvelle approche qui permet de déterminer les modules de Biot dans les conditions où toutes les porosités sont saturées par le fluide.

3.4 Estimations pratiques des modules de Biot N_{ij}

Dans cette partie, nous allons estimer les modules de Biot en utilisant deux approches : la première découle naturellement de la méthode d'homogénéisations successives développée dans la section précédente et la deuxième est inspirée de la poroélasticité des milieux poreux non saturés.

3.4.1 Calcul direct issu de l'homogénéisation

Dans cette section, nous allons dériver les modules de Biot N_{ij} dans le contexte de la méthode d'homogénéisations successives basée sur les expériences de pensée détaillées dans la section précédente (figure 3.3).

Expérience de pensée 1 : cas où les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}\}$ sont inaccessibles au fluide ($m = n - 1$).

Dans ces conditions, le comportement poromécanique du milieu poreux à n porosités se réduit à celui d'un milieu poreux à une porosité ϕ_n saturée par un fluide à une pression P_n et ayant un squelette apparent de propriétés élastiques $(K^{(n-1)}, G^{(n-1)})$. Ce cas a été déjà traité à la section 1.2.2.2. La relation (1.55b) peut-être réutilisée avec la correspondance suivante $N_{MM} \equiv N_{nn}$, $b \equiv b_n$, $\phi \equiv \phi_n$ et $K_s \equiv K^{(n-1)}$. D'autre part, le même résultat peut-être redécouvert avec les relations généralisées (3.18b) pour $m = n - 1$:

$$\frac{1}{N_{nn}} = \frac{b_n - \phi_n}{K^{(n-1)}} \quad (3.25)$$

Expérience de pensée 2 : cas où les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-2}\}$ sont inaccessibles au fluide ($m = n - 2$).

Dans ce cas, le comportement poromécanique du milieu poreux à n porosités se réduit à celui d'un milieu poreux à deux porosités ϕ_{n-1} et ϕ_n saturées respectivement par des phases aux pressions P_{n-1} et P_n et ayant un squelette apparent de propriétés élastiques $(K^{(n-2)}, G^{(n-2)})$. Ce cas de double porosité a été traité dans la section 1.2.4, nous pouvons réutiliser les relations (1.74a), (1.74b), (1.74c) et (1.74d) avec la correspondance suivante $N_{\mu M} \equiv N_{(n-1)n}$, $N_{\mu\mu} \equiv N_{(n-1)(n-1)}$, $b_\mu \equiv b_{n-1}$, $b_M \equiv b_n$, $K_\mu \equiv K^{(n-1)}$, $K_s \equiv K^{(n-2)}$, $\phi_\mu \equiv \phi_{n-1}$ et $\phi_M \equiv \phi_n$. Nous pouvons retrouver les mêmes résultats à partir des relations généralisées (3.18b) pour $m = n - 2$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{(n-1)(n-1)}} + \frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{b_{n-1} - \phi_{n-1}}{K^{(n-2)}} \\ \frac{1}{N_{(n-1)n}} + \frac{1}{N_{nn}} = \frac{b_n - \phi_n}{K^{(n-2)}} \end{array} \right. \quad (3.26a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{(n-1)(n-1)}} + \frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{b_{n-1} - \phi_{n-1}}{K^{(n-2)}} \\ \frac{1}{N_{(n-1)n}} + \frac{1}{N_{nn}} = \frac{b_n - \phi_n}{K^{(n-2)}} \end{array} \right. \quad (3.26b)$$

En utilisant l'expression (3.25) dans l'équation (3.26b) nous retrouvons le module $N_{(n-1)n}$:

$$\frac{1}{N_{(n-1)n}} = (b_n - \phi_n) \left(\frac{1}{K^{(n-2)}} - \frac{1}{K^{(n-1)}} \right) \quad (3.27)$$

Ensuite, les égalités de Maxwell permettent de déduire le module $N_{n(n-1)}$:

$$\frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{1}{N_{(n-1)n}} \quad (3.28)$$

Enfin, à l'aide de l'équation (3.26a) et en connaissant les expressions (3.27) et (3.28), le module $N_{(n-1)(n-1)}$ peut-être défini :

$$\frac{1}{N_{(n-1)(n-1)}} = \frac{b_{n-1} - \phi_{n-1}}{K^{(n-2)}} - \frac{1}{N_{n(n-1)}} \quad (3.29)$$

Le bilan des modules de Biot déterminés dans le cadre de la deuxième expérience de pensée s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{(n-1)n}} = (b_n - \phi_n) \left(\frac{1}{K^{(n-2)}} - \frac{1}{K^{(n-1)}} \right) \\ \frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{1}{N_{(n-1)n}} \\ \frac{1}{N_{(n-1)(n-1)}} = \frac{b_{n-1} - \phi_{n-1}}{K^{(n-2)}} - \frac{1}{N_{n(n-1)}} \end{array} \right. \quad (3.30a)$$

$$\frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{1}{N_{(n-1)n}} \quad (3.30b)$$

$$\frac{1}{N_{(n-1)(n-1)}} = \frac{b_{n-1} - \phi_{n-1}}{K^{(n-2)}} - \frac{1}{N_{n(n-1)}} \quad (3.30c)$$

Expérience de pensée 3 : cas où les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-3}\}$ sont inaccessibles au fluide ($m = n - 3$).

Dans ce cas, le comportement poromécanique du milieu poreux à n porosités se réduit à celui d'un milieu poreux à trois porosités ϕ_{n-2} , ϕ_{n-1} et ϕ_n saturées respectivement par des phases aux pressions P_{n-2} , P_{n-1} et P_n et ayant un squelette apparent de propriétés élastiques ($K^{(n-3)}$, $G^{(n-3)}$). Les relations (3.18b) se développent dans le cas de cette expérience de pensée pour laquelle $m = n - 3$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{(n-2)(n-2)}} + \frac{1}{N_{(n-1)(n-2)}} + \frac{1}{N_{n(n-2)}} = \frac{b_{n-2} - \phi_{n-2}}{K^{(n-3)}} \\ \frac{1}{N_{(n-2)(n-1)}} + \frac{1}{N_{(n-1)(n-1)}} + \frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{b_{n-1} - \phi_{n-1}}{K^{(n-3)}} \\ \frac{1}{N_{(n-2)n}} + \frac{1}{N_{(n-1)n}} + \frac{1}{N_{nn}} = \frac{b_n - \phi_n}{K^{(n-3)}} \end{array} \right. \quad (3.31a)$$

$$\frac{1}{N_{(n-2)(n-1)}} + \frac{1}{N_{(n-1)(n-1)}} + \frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{b_{n-1} - \phi_{n-1}}{K^{(n-3)}} \quad (3.31b)$$

$$\frac{1}{N_{(n-2)n}} + \frac{1}{N_{(n-1)n}} + \frac{1}{N_{nn}} = \frac{b_n - \phi_n}{K^{(n-3)}} \quad (3.31c)$$

En remplaçant les relations (3.25) et (3.30a) dans (3.31c), nous obtenons le module $N_{(n-2)n}$:

$$\frac{1}{N_{(n-2)n}} = (b_n - \phi_n) \left(\frac{1}{K^{(n-3)}} - \frac{1}{K^{(n-2)}} \right) \quad (3.32)$$

Puis, à partir de l'équation (3.31b) et en tenant compte de la relation (3.30c), nous pouvons déduire le module $N_{(n-2)(n-1)}$:

$$\frac{1}{N_{(n-2)(n-1)}} = (b_{n-1} - \phi_{n-1}) \left(\frac{1}{K^{(n-3)}} - \frac{1}{K^{(n-2)}} \right) \quad (3.33)$$

Les modules de Biot $\frac{1}{N_{n(n-2)}}$ et $\frac{1}{N_{(n-1)(n-2)}}$ sont obtenus à travers les égalités de Maxwell :

$$\frac{1}{N_{n(n-2)}} = \frac{1}{N_{(n-2)n}} ; \frac{1}{N_{(n-1)(n-2)}} = \frac{1}{N_{(n-2)(n-1)}} \quad (3.34)$$

Ensuite, le module $N_{(n-2)(n-2)}$ peut-être défini à partir de l'équation (3.31a) en prenant en considération les relations (3.34), (3.32) et (3.33) :

$$\frac{1}{N_{(n-2)(n-2)}} = \frac{b_{n-2} - \phi_{n-2}}{K^{(n-3)}} - \frac{1}{N_{(n-1)(n-2)}} - \frac{1}{N_{n(n-2)}} \quad (3.35)$$

Le bilan des modules de Biot déterminés dans le cadre de la troisième expérience de pensée s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{(n-2)n}} = (b_n - \phi_n) \left(\frac{1}{K^{(n-3)}} - \frac{1}{K^{(n-2)}} \right) \end{array} \right. \quad (3.36a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{(n-2)(n-1)}} = (b_{n-1} - \phi_{n-1}) \left(\frac{1}{K^{(n-3)}} - \frac{1}{K^{(n-2)}} \right) \end{array} \right. \quad (3.36b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{n(n-2)}} = \frac{1}{N_{(n-2)n}} ; \frac{1}{N_{(n-1)(n-2)}} = \frac{1}{N_{(n-2)(n-1)}} \end{array} \right. \quad (3.36c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{(n-2)(n-2)}} = \frac{b_{n-2} - \phi_{n-2}}{K^{(n-3)}} - \frac{1}{N_{(n-1)(n-2)}} - \frac{1}{N_{n(n-2)}} \end{array} \right. \quad (3.36d)$$

A cette étape, des relations de récurrence peuvent-être établies. A partir des expressions (3.30a), (3.36a) et (3.36b), nous pouvons déduire la forme généralisée des modules de Biot N_{ij} pour lesquels $i < j$:

$$\frac{1}{N_{ij}} = (b_j - \phi_j) \left(\frac{1}{K^{(i-1)}} - \frac{1}{K^{(i)}} \right) ; i < j \quad (3.37)$$

Les modules de Biot N_{ij} pour lesquels $i > j$ sont obtenus à travers les égalités de Maxwell et les relations (3.37) :

$$\frac{1}{N_{ij}} = \frac{1}{N_{ji}} \quad (3.38)$$

Concernant les modules diagonaux de Biot N_{ii} pour $i < n$, nous pouvons généraliser les relations (3.30c) et (3.36d) comme suit :

$$\frac{1}{N_{ii}} = \frac{b_i - \phi_i}{K^{(i-1)}} - \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{N_{ji}} ; i < n \quad (3.39)$$

Le module de Biot N_{nn} est donné par l'équation (3.25).

* Bilan des modules de Biot obtenus par la méthode d'homogénéisations successives :

- Modules de Biot, pour $i = 1, 2, \dots, n$ et $j = 1, 2, \dots, n$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{nn}} = \frac{b_n - \phi_n}{K^{(n-1)}} \end{array} \right. \quad (3.40a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{ij}} = (b_j - \phi_j) \left(\frac{1}{K^{(i-1)}} - \frac{1}{K^{(i)}} \right) ; \text{ pour } i < j \end{array} \right. \quad (3.40b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{ji}} = \frac{1}{N_{ij}} \end{array} \right. \quad (3.40c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{ii}} = \frac{b_i - \phi_i}{K^{(i-1)}} - \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{N_{ji}} ; \text{ pour } i < n \end{array} \right. \quad (3.40d)$$

où les modules de rigidité apparente $K^{(i)}$ sont estimés avec la fonction d'homogénéisation $(K^{(i)}, G^{(i)}) = \Psi \left(K_s, G_s, \sum_{j=1}^i \phi_j \right)$.

Analyse et critiques

La méthode d'homogénéisations successives consiste à étudier le comportement d'un milieu poreux à n porosités dans les conditions d'un ensemble d'expériences de pensée : dans la première, nous supposons qu'une seule porosité ϕ_n est accessible au fluide, puis nous homogénéisons les propriétés élastiques de la sous-matrice poreuse contenant les porosités $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}\}$, ce qui permet ensuite de réduire la problématique de la multiple porosité au cas d'un milieu poreux à une simple porosité saturée. A cette étape, nous obtenons le module de Biot N_{nn} . Ensuite, dans la deuxième expérience de pensée, nous nous mettons dans le cas de deux porosités saturées. A ce niveau, nous assumons que le module de Biot N_{nn} déterminé dans les conditions d'une seule porosité ne dépend pas de la nouvelle expérience de pensée, ce qui permet de l'utiliser pour exprimer les modules d'interactions de Biot $\{N_{(n-1)n}; N_{n(n-1)}\}$ ainsi que le module de Biot $N_{(n-1)(n-1)}$ associé à la porosité $\phi_{(n-1)}$,...etc. Cette approximation assumée lors du passage entre ces deux expériences de pensée implique que l'effet de la pression P_n sur la porosité ϕ_n ne dépend pas de la présence du fluide dans les autres porosités, alors que l'effet de la pression P_{n-1} sur la porosité ϕ_n dépend de la présence du fluide dans la porosité ϕ_n ,...etc. Par conséquent, la symétrie des interactions entre les porosités est brisée. Cela peut être observé en analysant les expressions (3.40) des modules de Biot. Prenons l'exemple de l'égalité $\frac{1}{N_{n(n-1)}} = \frac{1}{N_{(n-1)n}} = (b_n - \phi_n) \left(\frac{1}{K^{(n-2)}} - \frac{1}{K^{(n-1)}} \right)$. Nous remarquons que le module de Biot $N_{n(n-1)}$ représentant l'effet de la pression P_{n-1} sur la porosité ϕ_n dépend explicitement de la porosité ϕ_n ; cependant, le module de Biot $N_{(n-1)n}$ représentant l'effet de la pression P_n sur la porosité ϕ_{n-1} ne dépend pas explicitement de la porosité ϕ_{n-1} . Ceci montre que la méthode d'homogénéisation ne décrit pas correctement les interactions des porosités dans un milieu poreux. En fait, seul le module $\frac{1}{N_{n(n-1)}}$ est effectivement calculé dans cette approche mais le module $\frac{1}{N_{(n-1)n}}$ n'est pas accessible. Il est obtenu aux travers les égalités de Maxwell qui ne sont pas intrinsèquement vérifiées mais supposées vraies.

3.4.2 Calcul inspiré de la problématique des milieux poreux non saturés ou multiphasique

3.4.2.1 Représentation du milieu poreux

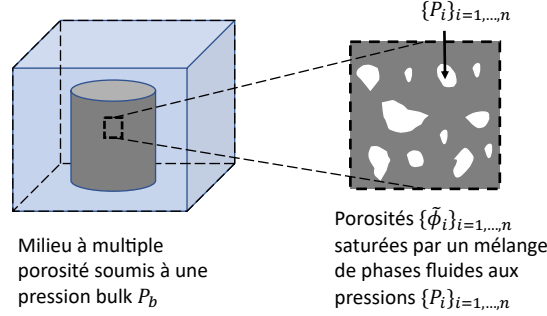


FIGURE 3.4 – Représentation d'un milieu poreux saturé par un mélange de fluides aux pressions $\{P_1, P_2, \dots, P_n\}$.

Dans cette section, nous considérons un milieu poreux dont l'espace interstitiel connecté est saturé par plusieurs fluides aux pressions $\{P_i\}_{i=1,2,\dots,n}$. Ce milieu est dit non saturé dans le sens où il ne l'est pas par rapport à une phase fluide de référence. Dans ces conditions, les porosités du milieu poreux sont fictives parce qu'elles réfèrent plutôt aux espaces occupés par les phases fluides et ne coïncident pas forcément avec les porosités solides qui se caractérisent par une taille et une géométrie précises. C'est pour cette raison que nous allons noter les porosités du milieu poreux saturé par un mélange de phases fluides $\{\tilde{\phi}_i\}_{i=1,2,\dots,n}$. Nous rappelons que la somme de ces porosités est égale à la porosité totale ϕ et chaque phase fluide se caractérise dans le milieu poreux par un degré de saturation S_i (équation (1.79)).

3.4.2.2 Equations constitutives

Dans les conditions isothermes et de transformations infinitésimales ($\xi \ll 1$ et $\|Grad\xi\| \ll 1$ avec ξ le vecteur de déplacement), l'énergie libre d'Helmholtz du squelette est donnée par l'expression suivante (Coussy, 2004) :

$$d\psi_s = \sigma_{kl}d\varepsilon_{kl} + \sum_{i=1}^n P_i d\tilde{\phi}_i \quad (3.41)$$

où σ_{kl} et ϵ_{kl} sont respectivement les composantes du tenseur des contraintes de Cauchy et celles du tenseur des déformations linéarisé. P_i est la pression de la phase fluide occupant la porosité $\tilde{\phi}_i$.

En différentiant l'énergie de Gibbs (équations (3.2) et (3.3)) en respectant la notation des porosités fictives et en utilisant l'équation (3.41), nous obtenons :

$$d\tilde{G}_s = \sigma_{kl}d\varepsilon_{kl} - \sum_{i=1}^n \tilde{\phi}_i dP_i \quad (3.42)$$

En suivant la même procédure utilisée dans la section 3.2 pour la dérivation des équations constitutives d'un milieu poreux saturé, les équations constitutives d'un milieu poreux non saturé s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\sigma = Kd\varepsilon - \sum_{i=1}^n \tilde{b}_i dP_i \\ d\tilde{\phi}_i = \tilde{b}_i d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \frac{dP_j}{\tilde{N}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{array} \right. \quad (3.43a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\tilde{\phi}_i = \tilde{b}_i d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \frac{dP_j}{\tilde{N}_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{array} \right. \quad (3.43b)$$

où nous notons les coefficients de Biot $\{\tilde{b}_i\}$ et les modules de Biot $\{\tilde{N}_{ij}\}$ afin de les distinguer de ceux obtenus par la méthode d'homogénéisations successives.

3.4.2.3 Concept de la pression équivalente

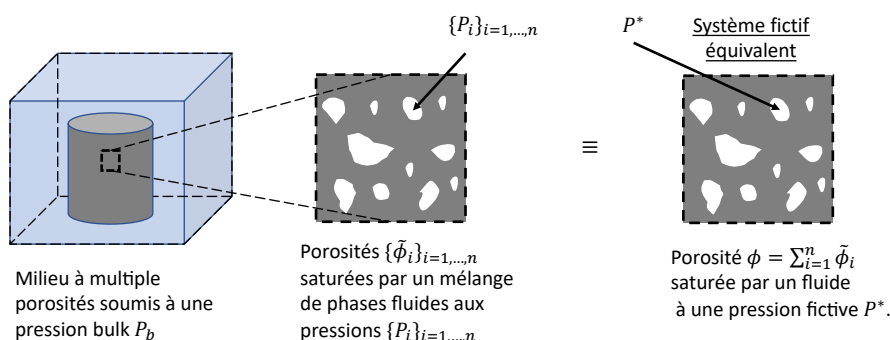


FIGURE 3.5 – Concept de la pression équivalente.

Le concept de la pression équivalente a été introduit initialement par Coussy (Coussy, 1995; Coussy et al., 1998) dans le contexte des milieux poreux non saturés. Il s'agit de quantifier la pression résultante des pressions des phases fluides saturant le milieu poreux. Lorsque les contraintes de la tension superficielle entre les interfaces séparant les différents fluides saturant le milieu poreux sont négligeables, cette pression équivalente joue le rôle d'une pression moyenne agissante sur le squelette à travers sa porosité totale (figure 3.5). Dans ces conditions, le milieu poreux saturé par un mélange de phases fluides aux pressions $\{P_i\}_{i=1,2,\dots,n}$ peut être représenté par un milieu poreux saturé par une seule phase fictive (référant aux mélange de fluides) à une pression équivalente P^* . L'énergie libre d'Helmholtz du squelette s'écrit alors (Coussy, 2004) :

$$d\psi_s = \sigma_{kl} d\varepsilon_{kl} + P^* d\phi \quad (3.44)$$

En différenciant l'énergie de Gibbs $\tilde{G}_s = \psi_s - \phi P^*$, et en tenant compte de l'équation (3.44), nous obtenons :

$$d\tilde{G}_s = \sigma_{kl} d\varepsilon_{kl} - \phi dP^* \quad (3.45)$$

La même démarche suivie dans la section 3.2 conduit aux équations constitutives du système équivalent au milieu poreux non saturé :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\sigma = Kd\varepsilon - b dP^* \\ d\phi = b d\varepsilon + \frac{dP^*}{N} \end{array} \right. \quad (3.46a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\phi = b d\varepsilon + \frac{dP^*}{N} \end{array} \right. \quad (3.46b)$$

b et N sont respectivement le coefficient et le module de Biot globaux, leurs expressions et leur sens physique classique (section propriétés poromécaniques) restent également valable dans cette section. La pression équivalente P^* peut-être identifiée en combinant les équations (3.42) et (3.45) :

$$dP^* = \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{\phi}_i}{\phi} dP_i \quad (3.47)$$

De plus, en tenant compte de la définition (3.52) et en combinant les équations constitutives (3.43a) et (3.46a), les coefficients de Biot sont identifiés :

$$\tilde{b}_i = \frac{\tilde{\phi}_i}{\phi} b \quad (3.48)$$

Concernant les modules de Biot, nous pouvons écrire d'abord la variation de la porosité totale en utilisant les équations constitutives (3.43b) :

$$d\phi = b d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tilde{N}_{ji}} dP_i \quad (3.49)$$

Ensuite, en égalisant les équations (3.49) et (3.46b), nous obtenons :

$$0 = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \frac{1}{\tilde{N}_{ji}} - \frac{\tilde{b}_i}{Nb} \right] dP_i \quad (3.50)$$

Comme les variations des pressions P_i au sein des porosités sont indépendantes, leurs pré-facteurs doivent être nuls. Par conséquent, nous pouvons déduire les relations suivantes :

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{\tilde{N}_{ji}} = \frac{\tilde{b}_i}{Nb} \quad (3.51)$$

3.4.2.4 Détermination des modules de Biot

Dans cette partie, nous allons faire une identification possible des modules de Biot en développant l'équation constitutive (3.46b) de la variation de la porosité totale $d\phi$ dans le but de l'exprimer explicitement en fonction des équations (3.43b) des variations des porosités $\{d\tilde{\phi}_i\}_{i=1,\dots,n}$. En plus de ces équations, nous allons utiliser l'équation constitutive (3.46b) et la définition de la pression équivalente que nous écrivons ici sous la forme suivante en tenant compte de l'équation (3.48) :

$$dP^* = \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{b}_i}{b} dP_i \quad ; \quad \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{b}_i}{b} = 1 \quad (3.52)$$

En suivant la démarche proposée ci-dessous, nous obtenons l'équation (3.53) :

$$\begin{aligned}
 d\phi &= bd\varepsilon + \frac{dP^*}{N} \\
 &= b \left(\frac{d\sigma}{K} + \sum_{i=1}^n \tilde{b}_i \frac{dP_i}{K} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{b}_i}{b} \frac{dP_i}{N} \\
 &= b \left(\sum_{i=1}^n \frac{\tilde{b}_i}{b} \frac{d\sigma}{K} + \sum_{i=1}^n \tilde{b}_i \frac{dP_i}{K} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\tilde{b}_i}{b} \frac{dP_i}{N} \\
 &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{\tilde{b}_i}{K} d\sigma + \left(\frac{\tilde{b}_i}{Nb} + \frac{b\tilde{b}_i}{K} \right) dP_i \right] \\
 &= \sum_{i=1}^n \left[\frac{\tilde{b}_i}{K} \left(Kd\varepsilon - \sum_{j=1}^n \tilde{b}_j dP_j \right) + \left(\frac{b_i}{Nb} + \frac{b\tilde{b}_i}{K} \right) dP_i \right] \\
 &= \sum_{i=1}^n \left[\tilde{b}_i d\varepsilon - \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{b}_i \tilde{b}_j}{K} dP_j + \left(\frac{\tilde{b}_i}{Nb} + \frac{b\tilde{b}_i}{K} \right) dP_i \right] \\
 \\
 d\phi &= \sum_{i=1}^n \left[\tilde{b}_i d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{1}{Nb} + \frac{b}{K} \right) \delta_{ij} \tilde{b}_i - \frac{\tilde{b}_i \tilde{b}_j}{K} \right) dP_j \right] \tag{3.53}
 \end{aligned}$$

A ce niveau là, d'après la structure de l'équation (3.43b) décrivant les variations des porosités $d\tilde{\phi}_i$, nous pouvons poser les relations (3.54) :

$$\forall i, j \in [1, n] : \quad \frac{1}{\tilde{N}_{ij}} = \left(\frac{1}{Nb} + \frac{b}{K} \right) \delta_{ij} \tilde{b}_i - \frac{\tilde{b}_i \tilde{b}_j}{K} \tag{3.54}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker (si $i = j$, $\delta_{ij} = 1$ et si $i \neq j$, $\delta_{ij} = 0$).

Analyse et critiques

Nous pouvons classer les modules de Biot donnés par l'équation (3.54) en deux catégories :

- Pour $i \neq j$, nous obtenons les modules de Biot croisés définis par $\frac{1}{\tilde{N}_{ij}} = -\frac{\tilde{b}_i \tilde{b}_j}{K}$. Ces modules caractérisent l'effet d'une phase à une pression P_j occupant la porosité $\tilde{\phi}_j$ sur une autre porosité $\tilde{\phi}_i$ dans le milieu poreux. D'abord nous remarquons que ces modules sont de signe négatif quel que soit le nombre de porosités en interaction. Cela signifie qu'une augmentation de pression dP_j de la phase associée à la porosité $\tilde{\phi}_j$ contribue à la diminution des autres porosités $\tilde{\phi}_j$ et vice-versa.
- Pour $i = j$, nous obtenons les modules de Biot \tilde{N}_{ii} qui s'expriment par $\left(\frac{1}{Nb} + \frac{b}{K} \right) \tilde{b}_i - \frac{\tilde{b}_i \tilde{b}_i}{K}$. Ces modules permettent de représenter la contribution de la pression d'une phase à la pression P_i sur la porosité $\tilde{\phi}_i$ qui lui est associée. Comme ces modules de Biot sont strictement positifs, une augmentation de pression dP_i augmentera la porosité $\tilde{\phi}_i$ et vice-versa.

Les modules de Biot obtenus avec cette nouvelle formulation vérifient naturellement les relations de Maxwell par une simple permutation des indices i et j . En plus, leurs signes sont correspondent à leur sens physique.

En revanche, Cette représentation du milieu poreux saturé par un mélange de fluides ne respecte pas l'imbrication des échelles qui est indispensable pour homogénéiser les rigidités et les coefficients de Biot. C'est pour cette raison que nous allons opter pour une formulation hybride des propriétés poromécaniques qui prend en compte l'imbrication des échelles dans le milieu microporeux à travers les coefficients de Biot calculés avec la méthode d'homogénéisations successives et qui fournit en même temps une description consistante des interactions entre les porosités *via* les modules de Biot inspirés des milieux saturés par un mélange de fluides. Cela revient à utiliser les coefficients de Biot $\{b_i\}_{i=1,2,\dots,n}$ à la place des coefficients de Biot fictifs $\{\tilde{b}_i\}_{i=1,2,\dots,n}$ dans l'expression (3.54) des modules de Biot. Dans le contexte de cette approximation, nous écrivons :

$$\forall i, j \in [1, n] : \quad \frac{1}{\tilde{N}_{ij}} \approx \left(\frac{1}{Nb} + \frac{b}{K} \right) \delta_{ij} b_i - \frac{b_i b_j}{K} \quad (3.55)$$

où b_i sont les coefficients de Biot obtenus par la méthode d'homogénéisations successives (équation (3.24)).

3.5 Bilan des propriétés poromécaniques

Dans le but de résumer les résultats établis dans les sections précédentes, nous pouvons écrire deux formulations possibles des propriétés poromécaniques :

* Formulation A (imbrication des échelles) :

- Coefficients de Biot, $\forall i \in [1, n] :$

$$b_i = K \left(\frac{1}{K^{(i)}} - \frac{1}{K^{(i-1)}} \right) \quad (3.56)$$

- Modules de Biot, $\forall i, j \in [1, n] :$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{nn}} = \frac{b_n - \phi_n}{K^{(n-1)}} \end{array} \right. \quad (3.57a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{ij}} = (b_j - \phi_j) \left(\frac{1}{K^{(i-1)}} - \frac{1}{K^{(i)}} \right) ; \text{ pour } i < j \end{array} \right. \quad (3.57b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{ji}} = \frac{1}{N_{ij}} \end{array} \right. \quad (3.57c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{N_{ii}} = \frac{b_i - \phi_i}{K^{(i-1)}} - \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{N_{ji}} ; \text{ pour } i < n \end{array} \right. \quad (3.57d)$$

* Formulation B (hybride) :

- Coefficients de Biot, $\forall i \in [1, n]$:

$$b_i = K \left(\frac{1}{K^{(i)}} - \frac{1}{K^{(i-1)}} \right) \quad (3.58)$$

- Modules de Biot, $\forall i, j \in [1, n]$:

$$\frac{1}{N_{ij}} \approx \left(\frac{1}{Nb} + \frac{b}{K} \right) \delta_{ij} b_i - \frac{b_i b_j}{K} \quad (3.59)$$

Dans les deux formulations, les modules de rigidité $K^{(i)}$ sont estimés avec la fonction d'homogénéisation $(K^{(i)}, G^{(i)}) = \Psi \left(K_s, G_s, \sum_{j=1}^i \phi_j \right)$.

3.6 Application des formulations de modules de Biot sur le charbon actif saturé par un fluide non-adsorbable

Dans cette section, nous allons comparer les propriétés poromécaniques des deux formulations A et B à travers leur application sur le charbon actif. La distribution en tailles de pore à 6 porosités sera considérée. Celle-ci contient 5 microporosités (PSD5) déterminés au chapitre 2 et une macroporosité donnée dans le tableau 4.1. Les porosités sont ici saturées par un fluide non-adsorbable.

En tenant compte des propriétés poromécaniques des formulations A (équations (3.56) et (3.57)) et B (équations (3.58) et (3.59)), nous écrivons les équations constitutives (3.8) pour un milieu poreux immergé dans un fluide bulk ($\sigma = -P_b$) et ayant 6 porosités saturées par un fluide non-adsorbable $P_i = P_b$.

* Équations constitutives A :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\varepsilon = -\frac{dP_b}{K_s} \end{array} \right. \quad (3.60a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\phi_i = b_i d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \frac{1}{N_{ij}} dP_b = -\phi_i \frac{dP_b}{K_s}, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{array} \right. \quad (3.60b)$$

* Équations constitutives B :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\varepsilon = -\frac{dP_b}{K_s} \end{array} \right. \quad (3.61a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\phi_i = b_i d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \frac{1}{\tilde{N}_{ij}} dP_b = -\phi_i \frac{b_i}{b} \frac{dP_b}{K_s}, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{array} \right. \quad (3.61b)$$

En comparant les équations constitutives (3.60) et (3.61), nous remarquons que les deux formulations A et B prédisent exactement les mêmes déformations volumiques (équations 3.60a

et (3.61a)) et la même variation de porosité totale qui est égale à $d\phi = -\phi \frac{dP_b}{K_s}$ d'après les équations (3.60b) et (3.61b). Ceci est attendu puisque, dans le cas d'un fluide non-adsorbable, le milieu poreux a un comportement global décrit par les propriétés poromécaniques global b et N qui ne diffèrent pas suivant les formulations A et B (figure 3.6). Cependant, les évolutions des variations de porosités changent selon la formulation.

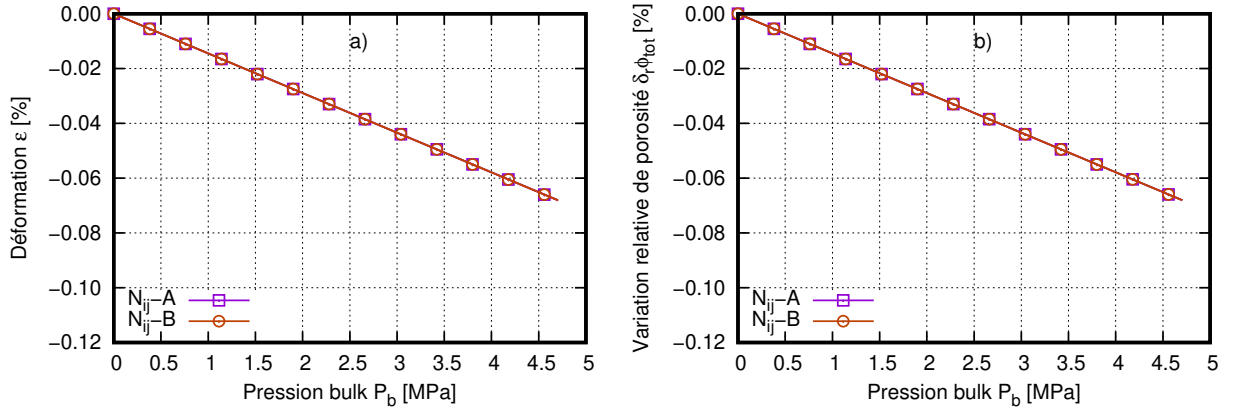


FIGURE 3.6 – Comparaison des formulations A et B des modules de Biot. a) Déformation totale ε et b) variations relatives de la porosité totale $\delta_r \phi_{tot} = \frac{\phi_{tot} - \phi_{tot}^0}{\phi_{tot}^0}$ du charbon actif immergé dans un fluide non-adsorbable.

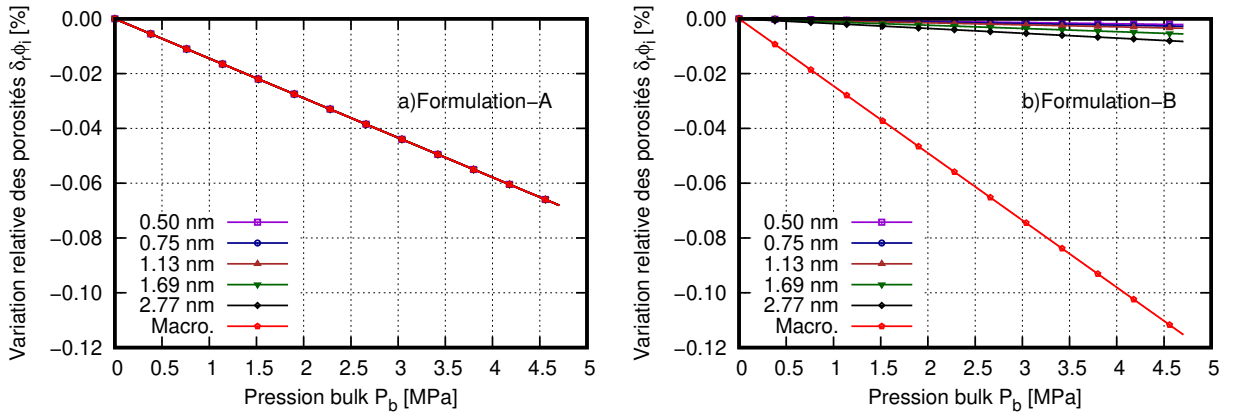


FIGURE 3.7 – Comparaison des formulations A et B des modules de Biot concernant les variations relatives des porosités $\delta_r \phi_i = \frac{\phi_i - \phi_i^0}{\phi_i^0}$ du charbon actif immergé dans un fluide non-adsorbable.

La figure 3.7, représente l'évolution des variations relatives des porosités selon les formulations A et B des modules de Biot dans le cas du charbon actif (PSD6) saturé par un fluide non-adsorbable. La formulation A (figure 3.7.a.) prévoit des variations relatives de porosités égales à celle de la porosité totale, alors que la formulation B (figure 3.7.b.) conduit à des variations relatives de porosités hiérarchisées. Ces résultats montrent les effets des modules de Biot qui représentent les interactions entre les porosités. D'après l'équation constitutive (3.60b), les modules de Biot N_{ij} de la formulation A compensent les effets des coefficients de Biot b_i sur les

3.7. Conclusion

variations de porosités. Cependant, les modules de Biot \tilde{N}_{ij} de la formulation B transmettent les effets de l'imbrication des échelles aux variations de porosité à travers les coefficients de Biot b_i selon l'équation constitutive (3.61b).

D'autre part, une comparaison des valeurs numériques des modules de Biot correspondants aux formulations A et B peut être réalisée. Les tableaux 3.1 et 3.2 montrent les modules de Biot initiaux N_{ij} et \tilde{N}_{ij} dans le cas du charbon actif considéré. Nous remarquons que les signes des modules de Biot N_{ij} de la formulation B sont positifs pour les termes diagonaux et négatifs pour les termes croisés ce qui assure une certaine cohérence avec leurs sens physique. Concernant la formulation A , la cohérence des signes des modules de Biot N_{ij} n'est respectée.

TABLE 3.1 – Modules de Biot initiaux $(N_{ij})_{\substack{1 \leq i \leq 6 \\ 1 \leq j \leq 6}}$ en MPa , associés aux porosités du charbon actif à 6 porosités (PSD6), estimés par la formulation A .

N_{ij}	1	2	3	4	5	6
1	2100415	614436	488952	231185	1107224	-50274
2	614436	543173	643639	304324	1457510	-66179
3	488952	643639	150729	189165	905978	-41136
4	231185	304324	189165	18914	256313	-11638
5	1107224	1457510	905978	256313	54111	-35126
6	-50274	-66179	-41136	-11638	-35126	4024

TABLE 3.2 – Modules de Biot initiaux $(\tilde{N}_{ij})_{\substack{1 \leq i \leq 6 \\ 1 \leq j \leq 6}}$ en MPa , associés aux porosités du charbon actif à 6 porosités (PSD6), estimés par la formulation B .

\tilde{N}_{ij}	1	2	3	4	5	6
1	26279	-11386099	-7077520	-2002322	-6043407	-26979
2	-11386099	34568	-9316596	-2635786	-7955326	-35514
3	-7077520	-9316596	21517	-1638386	-4944976	-22075
4	-2002322	-2635786	-1638386	6145	-1398998	-6245
5	-6043407	-7955326	-4944976	-1398998	18385	-18850
6	-26979	-35514	-22075	-6245	-18850	282

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi les équations constitutives permettant de décrire le comportement poroélastique linéaire et isotrope d'un milieu poreux à n porosités saturé. Nous avons déterminé les propriétés poromécaniques, coefficients de Biot b_i et modules de Biot N_{ij} du milieu poreux. Dans un premier temps, ces propriétés poromécaniques ont été dérivées en utilisant une méthode d'homogénéisations successives. Cette méthode consiste à homogénéiser successivement les propriétés poroélastiques au niveau de l'échelle de chacune des porosités

considérées. A cause des restrictions liées au volume élémentaire représentatif VER, cette homogénéisation n'est permise que dans un sens unique, c'est-à-dire, de la porosité de petite taille aux porosités de taille supérieure. L'avantage de cette méthode consiste à tenir compte des effets liés à l'imbrication des échelles dans les propriétés poromécaniques qui joue un rôle fondamental dans l'étude des milieux microporeux. En revanche, son principe n'est pas cohérent avec le sens physique des modules de Biot qui doivent décrire les interactions entre les porosités. En effet, lors du processus d'homogénéisation successive, la symétrie des interactions mutuelles entre les porosités est brisée. Cela nous a conduit à développer une nouvelle approche de détermination des modules de Biot inspirée des milieux poreux saturés par un mélange de phases fluides. Dans le contexte de ces milieux non saturés, nous avons utilisé le concept de la pression équivalente afin de pouvoir modéliser les interactions des porosités en présence de toutes les phases fluides qui les saturent. De plus, nous avons introduit une astuce qui s'appuie sur l'équivalence entre la variation totale collective des porosités et leurs variations individuelles. Grâce à cette correspondance, nous avons pu proposer une nouvelle formulation des modules de Biot qui s'avère compatible avec la fonction qui doivent assurer. Cependant, cette approche n'est pas compatible avec l'imbrication intrinsèque et naturelle des porosités. C'est pour cette raison qu'une approche hybride a été proposée : nous avons combiné les coefficients de Biot issus de la méthode d'homogénéisations successives avec les modules de Biot calculés dans le cadre des milieux poreux saturés par un mélange de fluides. Nous avons comparé les propriétés poromécaniques hybrides avec les propriétés poromécaniques classiques à travers une application sur le charbon actif à six porosités saturé par un fluide non-adsorbable. Les deux formulations ont prédit le même comportement global c'est-à-dire celui de la déformation et de la variation de la porosité totale, mais des variations de porosité différentes qui reflètent l'effet des modules de Biot. Dans la prochaine section, une application sur le charbon actif saturé par un fluide adsorbable sera envisagée et une discussion de ces formulations de modules de Biot sera effectuée.

3.8 Bibliographie du chapitre

Coussy, O., 1995. *Mechanics of porous continua*. Wiley.

Coussy, O., 2004. *Poromechanics*. John Wiley & Sons.

Coussy, O., Eymard, R., Lassabatère, T., 1998. Constitutive modeling of unsaturated drying deformable materials. *Journal of Engineering Mechanics* 124 (6), 658–667.

Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2018. Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media : Modeling and experimental validation on activated carbon. *International Journal of Solids and Structures* 146, 192–202.

Chapitre 4

Application du couplage DFT/poromécanique sur l'adsorption du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif

Sommaire

4.1	Matériau poreux	83
4.2	Couplage avec prise en compte d'un confinement local	83
4.2.1	Effet de la discrétisation de la PSD	85
4.2.2	Effet de la déformation sur l'isotherme d'adsorption	85
4.2.3	Comparaison avec l'expérience	86
4.3	Passage d'un confinement local à un confinement global	87
4.4	Couplage avec prise en compte d'un confinement global	87
4.4.1	Effet du pas de discrétisation en pression <i>bulk</i>	89
4.4.2	Effet de la discrétisation de la PSD	89
4.4.3	Effet de l'évolution des porosités	90
4.4.4	Comparaison avec l'expérience	90
4.4.5	Discussion des formulations <i>A</i> et <i>B</i> des modules de Biot	91
4.5	Conclusion	98
4.6	Bibliographie du chapitre	99

Dans ce chapitre, nous allons appliquer le couplage de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) avec notre modèle poromécanique sur l'adsorption du CH_4 et du CO_2 dans le charbon actif présenté dans les chapitres précédents. La contribution de la DFT et plus précisément de la version NLDFT-SAFT-VR-Mie consiste à estimer les isothermes d'adsorption d'excès comme montré au chapitre 2. Grâce à cette information, le couplage DFT/poromécanique peut être réalisé et par conséquent nous pouvons prédire les déformations induites. Dans un premier temps, nous allons envisager un couplage local dans lequel les isothermes d'adsorption d'excès sont estimées à l'échelle des nanopores et sont échangées entre la DFT et le modèle poromécanique étendu à n porosités. Dans le contexte de ce couplage, nous allons étudier l'impact de la discrétisation de la PSD et de l'évolution des propriétés poromécaniques sur les prédictions du modèle et montrer les effets de la déformation sur l'isotherme d'adsorption d'excès. Dans un deuxième temps, nous allons passer à un couplage global DFT/poromécanique qui consiste à utiliser l'isotherme d'adsorption d'excès globale estimée par DFT dans notre modèle poromécanique à n porosités qui se réduit dans ce cas à un modèle à double porosités : une macroporosité de transport de taille supérieure à 50 nm et une microporosité d'adsorption comprenant tous les pores de taille inférieure à 50 nm . Après avoir validé ce couplage en comparant ses prédictions avec les mesures expérimentales, nous allons discuter des conséquences des formulations A et B des modules de Biot sur la déformation totale, la déformation du squelette et la variation de porosité.

4.1 Matériau poreux

Dans cette section, nous allons présenter les caractéristiques du matériau poreux qui vont constituer les entrées de notre modèle. Dans les travaux de Perrier et al. (2018), une porosité de transport de 44% et une porosité d'adsorption de 32% ont été caractérisées respectivement avec intrusion de mercure et porosimétrie gaz. Le volume de la porosité d'adsorption a été obtenu en utilisant le porosimètre *Micromeritics ASAP 2020* dans lequel le modèle thermodynamique de Horvath-Kawazoe (HK) a été choisi pour interpréter une isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K. Cependant, dans le présent travail, comme présenté dans le chapitre 2, nous avons caractérisé à nouveau le volume de la porosité d'adsorption en utilisant l'isotherme d'adsorption de l'argon à 87,13 K que nous avons interprétée avec une version de DFT non-locale (section 2.1). Les porosités d'adsorption peuvent être déduites des PSD discrétisées (tableau 2.3) en divisant le volume de pores sélectionné par celui de l'échantillon. Une porosité d'adsorption totale de 34% a été obtenue et nous a permis, connaissant la masse de l'échantillon, de déduire une valeur actualisée de la masse volumique du squelette $\rho_s = 2862 \text{ g/L}$. Ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Caractéristiques principales du charbon actif

Grandeur	Unité	Symbole	Valeurs
Volume de l'échantillon	(ml)	V_{ech}	6,57
Masse de l'échantillon	(g)	m_s	4,137
Porosité d'adsorption	(%)	ϕ_μ^0	34
Porosité de transport	(%)	ϕ_M^0	44
Densité du squelette	(g/L)	ρ_s	2862

Concernant les propriétés élastiques du squelette (K_s, G_s), nous reprenons les valeurs caractérisées par Perrier et al. (2018) et présentées dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – Propriétés élastiques du squelette du charbon actif

Grandeur	Unité	Symbole	Valeurs
Module de rigidité	(GPa)	K_s	7,0±0,8
Module de cisaillement	(GPa)	G_s	4,1±0,4

4.2 Couplage avec prise en compte d'un confinement local

Dans cette section, le milieu poreux comporte une macroporosité de transport ϕ_n formée par les pores de taille supérieure à 50 nm et des microporosités et mésoporosités d'adsorption $\{\phi_{n-1}; \dots; \phi_2; \phi_1\}$ de taille inférieure à 50 nm, estimées selon les distributions en tailles de pore

caractérisées dans le chapitre 2. Ce couplage est appliqué sur le cas du charbon actif totalement immergé dans un fluide adsorbable (CH_4 et CO_2).

Nous allons estimer le coefficient de confinement d'une phase confinée dans chaque porosité d'adsorption en étendant l'approche de Perrier et al. (2018) basée sur les travaux de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014) au cas d'un milieu poreux saturé par n phases fluides en équilibre thermodynamique. Les équations (1.75) donnant le confinement deviennent :

$$dP_i = \frac{dP_b}{1 - \chi_i} ; i = 1, \dots, n \quad (4.1)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_i = \frac{n_i^{ex}}{n_i^{tot}} \quad (4.2a) \\ n_i^{ex} = \left(\bar{\rho}_i V_i^{eff} - \rho_b V_i^{acc,He} \right) / M \quad (4.2b) \\ n_i^{tot} = n_i^{ex} + \frac{\rho_b V_i}{M} = n_i^{ex} + \left(\frac{\phi_i}{1 - \phi_i} \right) \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \quad (4.2c) \end{array} \right.$$

χ_i est le coefficient de confinement local défini par le rapport de la quantité de matière d'excès n_i^{ex} et la quantité de matière totale n_i^{tot} du fluide confiné dans une porosité ϕ_i . Concernant la formule de la quantité adsorbée totale (équation (4.2c)), elle a été utilisée dans le travail de Perrier et al. (2018) où la quantité adsorbée d'excès est issue de l'expérience. Dans ce travail, nous gardons la même expression mais avec une quantité adsorbée d'excès estimée avec DFT.

En tenant compte de l'expression (4.1), les équations constitutives (3.8) peuvent être réécrites pour un milieu poreux immergé dans un fluide à une pression *bulk* ($d\sigma = -dP_b$) :

$$\left\{ \begin{array}{l} d\varepsilon = \left[-1 + \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{1 - \chi_i} \right] \frac{dP_b}{K} \quad (4.3a) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d\phi_i = b_i d\varepsilon + \sum_{j=1}^n \frac{dP_b}{(1 - \chi_i) N_{ij}} , i = 1, 2, \dots, n \quad (4.3b) \end{array} \right.$$

Nous allons actualiser les propriétés poromécaniques à chaque incrément infinitésimal de pression *bulk* en utilisant un algorithme incrémental non-linéaire (Perrier et al., 2018). Dans cet algorithme, les propriétés poromécaniques correspondant à un état initial pré-contraint k sont utilisées pour estimer la variation de la déformation et des porosités induite par un incrément infinitésimal de pression *bulk* $dP_b = P^{(k+1)} - P^{(k)}$. Ensuite, à l'aide de la fonction d'homogénéisation et des équations constitutives, une boucle de convergence consiste à retrouver les propriétés poromécaniques qui correspondent au nouvel état déformé $k + 1$ du milieu poreux afin de les utiliser dans l'itération suivante. Concernant les isothermes d'adsorption figurant dans la définition du coefficient de confinement (équation (4.2)), elles sont réactualisées après chaque incrément de pression *bulk* en leur intégrant la variation des volumes de chaque porosité.

4.2.1 Effet de la discrétisation de la PSD

Dans ce couplage local, la discrétisation de la distribution en tailles de pore a des conséquences directes à la fois sur les estimations faites par la DFT et par la poromécanique étendue à n porosités. En effet, la DFT estime les profils de densité du fluide adsorbé pour une taille de pores donnée. Concernant les volumes de pores ou les porosités, ils permettent non seulement de déduire les quantités adsorbées, donc le confinement $\{\chi_i\}$, en utilisant les densités prédites par la DFT, mais aussi de calculer les propriétés poromécaniques, coefficients et modules de Biot $\{b_i, N_{ij}\}$.

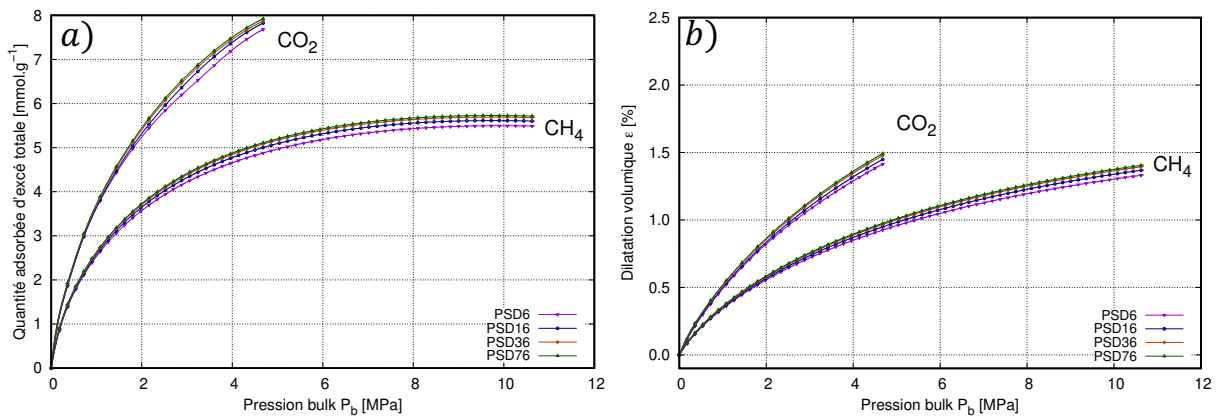


FIGURE 4.1 – Effet de la discrétisation de la PSD sur les prédictions du couplage local de DFT avec la poromécanique.

La figure 4.1.a représente les isothermes d'adsorption d'excès totales du CH_4 et du CO_2 , dans le charbon actif, estimées par notre couplage local DFT/ poromécanique. Grâce à ce couplage, nous avons pu prendre en compte la déformation du milieu poreux dans l'estimation des isothermes d'adsorption d'excès. En comparant ces isothermes d'adsorption avec celles estimées sans tenir compte des variations de porosités (figures 2.16 et 2.17), nous remarquons que la convergence des isothermes d'adsorption d'excès vers celles correspondant à la distribution en tailles de pore la plus précise PSD76 est conservée. Également, la même convergence est retrouvée au niveau des déformations induites montrées sur la figure 4.1.b. Cela veut dire que ce couplage local prévoit correctement les effets de la discrétisation de la PSD et par conséquent nous pouvons déduire que le confinement estimé par DFT et les propriétés poromécaniques qui traduisent ses effets sur la déformation sont compatibles.

4.2.2 Effet de la déformation sur l'isotherme d'adsorption

La figure 4.2 représente les isothermes d'adsorption d'excès du CH_4 et du CO_2 dans le charbon actif, prédites avec notre couplage local avec et sans prise en compte de l'effet de la déformation. Notre couplage local permet de relier la déformation induite par adsorption aux variations des volumes de pores puis aux quantités adsorbées d'excès. Les courbes "avec déformation" et "sans déformation" montrent que l'influence du gonflement du milieu poreux sur les isothermes d'adsorption d'excès est négligeable aux basses pressions. En revanche, il cause une augmentation de la quantité adsorbée d'excès qui devient de plus en plus importante

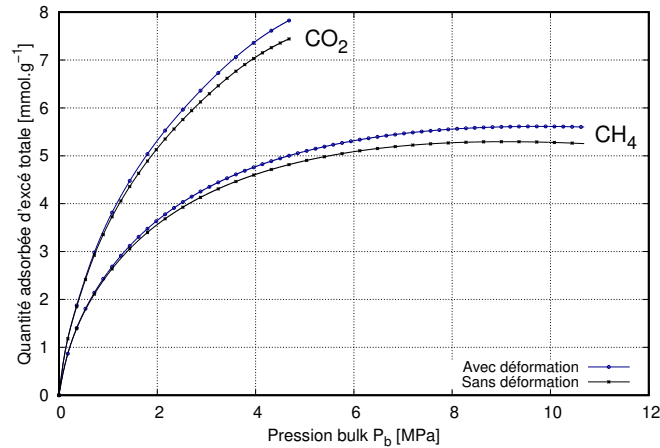


FIGURE 4.2 – Effet de la déformation sur les isothermes d'adsorption d'excès. Résultat correspondant au couplage local réalisé à travers la distribution en tailles de pore PSD16.

au fur et à mesure que la pression *bulk* croît. Cet augmentation peut atteindre 6% pour les deux gaz, ce qui reste faible. Nous signalons que dans notre modèle, nous ne permettons pas de variation de la taille de pore et par conséquent cet effet est ignoré dans nos prédictions. Seuls les volumes poreux sont mis à jour ici.

4.2.3 Comparaison avec l'expérience

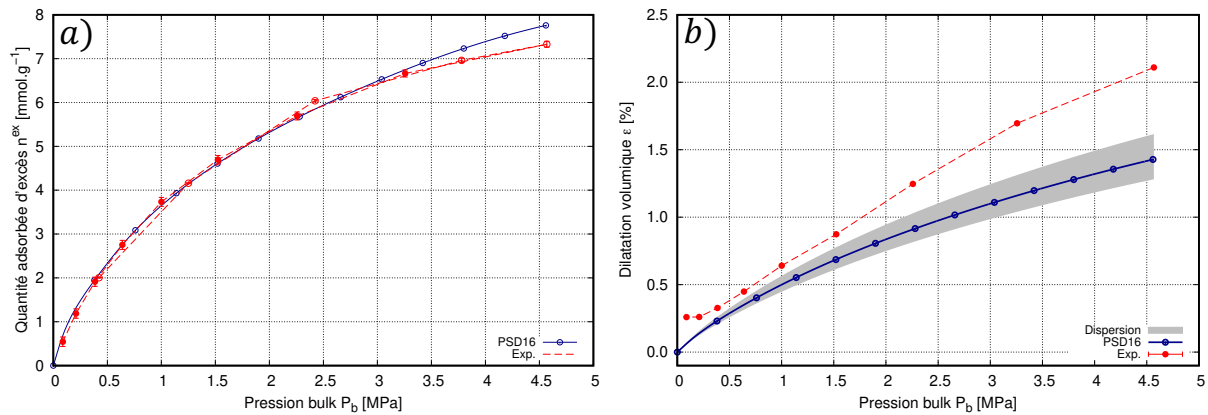


FIGURE 4.3 – Adsorption du CO_2 sur le charbon actif. Comparaison des prédictions du couplage local DFT/poromécanique avec des mesures expérimentales d'isothermes d'adsorption d'excès et de déformations induites (Perrier et al., 2017). La dispersion du modèle correspond aux incertitudes des propriétés élastiques du squelette $K_s = 7.0 \pm 0.8 \text{ MPa}$ et $G_s = 4,1 \pm 0.4 \text{ MPa}$.

Dans cette section, nous allons confronter les prédictions du couplage local DFT/poromécanique avec l'expérience. Les comparaisons avec le CH_4 ne sont pas effectuées ici, car les isothermes prédites ne sont pas suffisamment en bon accord avec l'expérience (figure 2.16). La figure 4.3.a montre que l'isotherme d'adsorption d'excès du CO_2 dans le charbon actif,

prédite par notre modèle en tenant compte de la déformation est en très bon accord avec l'expérience. Aux hautes pressions, une légère surestimation de la quantité adsorbée d'excès est obtenue à cause du gonflement des porosités d'adsorption. Il est possible que cette surestimation provienne du fait que nous ne considérons pas l'évolution des tailles de pores, mais uniquement celle des volumes des pores d'une taille donnée fixée. En effet, si les tailles de pores augmentent, les effets d'adsorption sur le fluide confiné vont s'affaiblir ce qui peut conduire à une compensation de cette surestimation due uniquement à l'augmentation des volumes de micropores. Concernant la déformation induite (figure 4.3.b), la prédiction de notre couplage local la sous-estime considérablement bien que l'isotherme d'adsorption d'excès est en bon accord avec l'expérience. Cette sous-estimation peut-être causée par une sous-estimation du confinement des phases adsorbées au niveau des micropores puisque l'approche que nous avons adoptée pour l'estimation des coefficients de confinement découle d'une approximation basée sur le formalisme de Gibbs qui est valable uniquement pour les phases homogènes.

4.3 Passage d'un confinement local à un confinement global

Dans la section précédente nous avons montré que la prise en compte d'un confinement local via notre couplage local DFT/poromécanique a conduit à une sous-estimation importante de la déformation induite par adsorption. Par conséquent, nous avons remis en cause notre approche adoptée pour l'estimation du confinement local. Dans cette partie, nous allons introduire les prédictions des déformations induites via un confinement global qui permet de retrouver l'expérience avec un bon accord selon les travaux de Perrier et al. (2018) (voir section 1.2.4). L'idée est ici de faire la mise à l'échelle des effets de confinement présents à l'échelle des pores non pas au travers du modèle poromécanique mais au travers du calcul de l'isotherme d'adsorption globale grâce à la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et à la distribution en tailles de pores. Pour illustrer cette stratégie, nous allons estimer le confinement global du CH_4 et du CO_2 dans le charbon actif en utilisant directement les isothermes d'adsorption mesurées expérimentalement par Perrier et al. (2017). Cela revient à utiliser la même stratégie que Perrier et al. (2018) développée dans la section 1.2.4 mais avec la formulation B pour l'estimation des modules de Biot. Sur la figure 4.4, nous représentons les isothermes d'adsorption d'excès expérimentales que nous avons utilisées (figure 4.4.a.) et les prédictions et les mesures expérimentales des déformations induites (figure 4.4.b.). La comparaison des déformations calculées avec l'expérience nous montre que la prise en compte d'un confinement global permet d'estimer des déformations en bon accord avec l'expérience.

4.4 Couplage avec prise en compte d'un confinement global

Dans cette section, nous allons réaliser un couplage global de DFT avec notre modèle poromécanique à double porosité. Dans la porosité de transport ϕ_M , les effets d'adsorption sur l'état du fluide sont supposés négligeables. Concernant la porosité d'adsorption ϕ_μ , l'état du fluide dépend de la taille des pores. Grâce à la distribution en tailles de pore et à l'aide de la DFT, nous pouvons prédire les isothermes d'adsorption par pore et faire la mise à l'échelle en sommant les contributions de chaque micropore pour déduire l'isotherme d'adsorption globale.

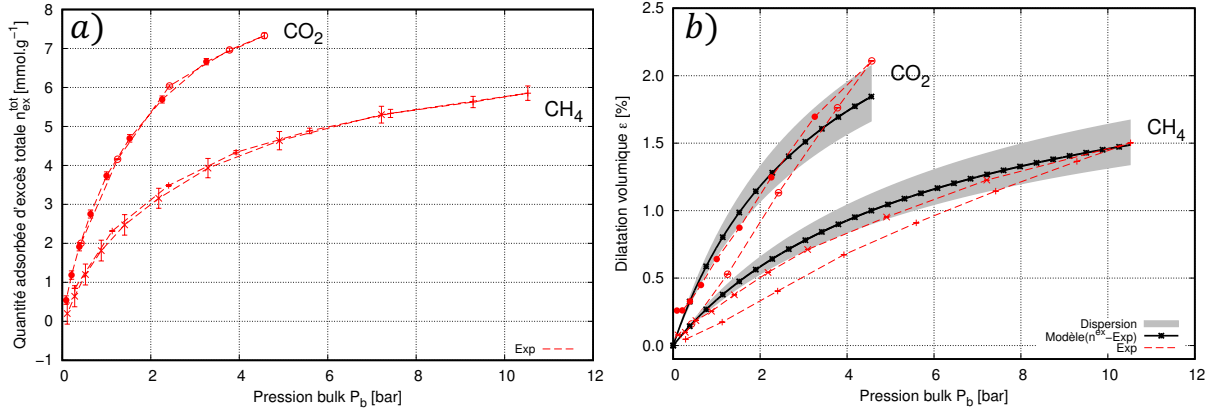


FIGURE 4.4 – a) Données expérimentales des isothermes d'adsorption du CH_4 et CO_2 dans un charbon actif, respectivement à 303, 15K et 318, 15K. b) Prédiction des déformations induites avec le modèle à double porosité à l'aide d'un confinement global estimé en utilisant les isothermes d'adsorption mesurées. Les courbes mesurées des isothermes d'adsorption d'excès et des déformations ont été obtenues dans les travaux de Perrier et al. (2017).

Dans ce sens, le confinement dans la porosité d'adsorption est global et il sera estimé par le rapport entre les quantités adsorbées d'excès et totale. Ce couplage global DFT/poromécanique ne permet pas de tenir compte de la déformation dans l'isotherme d'adsorption d'excès car le confinement est considéré global dans la porosité d'adsorption, ce qui fait perdre l'information sur l'évolution des volumes des micropores et des mésopores qui la composent.

Concernant l'estimation du confinement dans la porosité d'adsorption, nous adaptons toujours l'approche de Perrier et al. (2018) basée sur les travaux de Vermorel and Pijaudier-Cabot (2014). Elle s'obtient dans le contexte de notre couplage global DFT/poromécanique par :

$$dP_\mu = \frac{dP_b}{1 - \chi_\mu} \quad (4.4)$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_\mu = \frac{n_\mu^{ex}}{n_\mu^{tot}} \quad (4.5a) \\ n_\mu^{ex} = \sum_{i=1}^{n-1} (\bar{\rho}_i V_i^{eff} - \rho_b V_i^{acc, He}) / M \quad (4.5b) \\ n_\mu^{tot} = n_\mu^{ex} + \left(\frac{\phi_\mu}{1 - \phi_\mu} \right) \frac{m_s \rho_b}{M \rho_s} \quad (4.5c) \end{array} \right.$$

χ_μ est le coefficient de confinement global défini par le rapport de la quantité de matière d'excès n_μ^{ex} et la quantité de matière totale n_μ^{tot} du fluide confiné dans la porosité d'adsorption $\phi_\mu = \sum_{i=1}^{n-1} \phi_i$. $n - 1$ est le nombre de pores d'adsorption considérés dans la PSD discrétisée. Dans la porosité de transport $\phi_M \equiv \phi_n$, nous avons un confinement nul $\chi_M = 0$ et une pression égale à la pression *bulk* $dP_M = dP_b$ puisque les effets d'adsorption y sont négligeables.

4.4. Couplage avec prise en compte d'un confinement global

Dans le cas d'un modèle à double porosité appliqué sur un milieu poreux immergé dans un fluide à une pression *bulk* ($d\sigma = -dP_b$), les équations constitutives (3.8) deviennent :

$$\begin{cases} d\varepsilon = \left[-1 + \frac{b_\mu}{1 - \chi_\mu} + b_M \right] \frac{dP_b}{K} & (4.6a) \\ d\phi_\mu = \left[-\frac{b_\mu}{K} + \left(\frac{b_\mu b_\mu}{K} + \frac{1}{N_{\mu\mu}} \right) \frac{1}{(1 - \chi_\mu)} + \left(\frac{b_\mu b_M}{K} + \frac{1}{N_{\mu M}} \right) \right] dP_b & (4.6b) \\ d\phi_M = \left[-\frac{b_M}{K} + \left(\frac{b_M b_\mu}{K} + \frac{1}{N_{M\mu}} \right) \frac{1}{(1 - \chi_\mu)} + \left(\frac{b_M b_M}{K} + \frac{1}{N_{MM}} \right) \right] dP_b & (4.6c) \end{cases}$$

4.4.1 Effet du pas de discrétisation en pression *bulk*

Dans cette section, nous allons étudier la convergence des déformations estimées en fonction du pas de discrétisation de la pression *bulk* dP_b . La figure 4.5 montre les déformations obtenues pour les pas de pression *bulk* $dP_b = 2.10^{-3} \text{ MPa}$, $dP_b = 2.10^{-2} \text{ MPa}$, $dP_b = 2.10^{-1} \text{ MPa}$ et $dP_b = 2 \text{ MPa}$. Nous remarquons que la convergence en déformation est atteinte pour le pas de pression *bulk* $dP_b = 2.10^{-2} \text{ MPa}$.

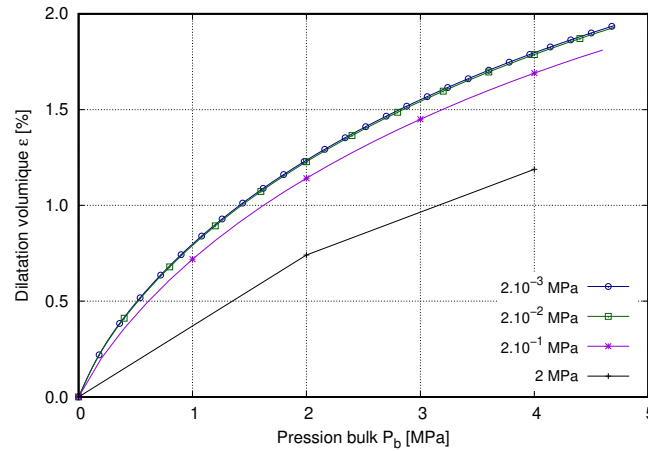


FIGURE 4.5 – Convergence de la déformation en fonction du pas de pression *bulk*. Adsorption du CO_2 dans le charbon actif à 318, 15 K.

En outre, le fait que l'estimation de la déformation est grossière lorsque le pas de discrétisation de la pression *bulk* est grand (figure 4.5) montre que le phénomène de gonflement est non-linéaire et il y a un fort couplage déformation-porosité qui s'effectue à travers les propriétés pomécaniques. C'est pour cette raison un schéma de résolution incrémental et non-linéaire est nécessaire pour l'estimation du gonflement.

4.4.2 Effet de la discrétisation de la PSD

La figure 4.6.a) représente les isothermes d'adsorption d'excès du CO_2 dans le charbon actif estimées par DFT suivant les quatre discrétisations de la PSD (voir section 2.2.3) sans

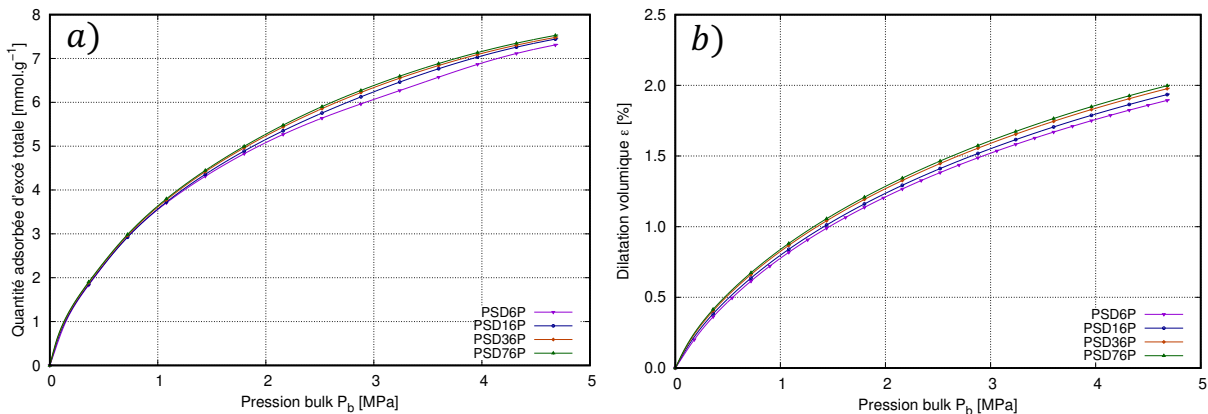


FIGURE 4.6 – Effet de la discrétisation de la PSD sur les prédictions du couplage global de la DFT avec la poromécanique. Adsorption du CO_2 dans le charbon actif à 318, 15 K.

mise à jour des volumes poreux. Ces quantités adsorbées sont introduites dans notre modèle poromécanique afin d'estimer les déformations induites représentées sur la figure 4.6.b). Nous obtenons une convergence en déformation compatible avec celle des isothermes d'adsorption d'excès, ce qui montre la cohérence des PSD discrétisées avec notre couplage global DFT/poromécanique.

4.4.3 Effet de l'évolution des porosités

L'évolution des porosités cause la variation des propriétés poromécaniques de la rigidité apparente et des coefficients et modules de Biot $\{K; b_i; N_{ij}\}$. Elle influence également le coefficient de confinement au travers du terme *bulk* figurant dans l'expression de la quantité adsorbée totale (4.5c). Sur la figure 4.7, nous montrons que la déformation prédite sans prise en compte de l'évolution des porosités est légèrement supérieure à celle pour laquelle les déformations sont considérées. Cela signifie que dans le couplage global, l'évolution des propriétés poromécaniques et du coefficient de confinement due aux variations des porosités a tendance à faire diminuer la déformation.

4.4.4 Comparaison avec l'expérience

La figure 4.8.a rappelle l'isotherme d'adsorption du CO_2 dans le charbon actif estimée par DFT en utilisant la distribution en tailles de pore PSD16 (voir chapitre 2). Concernant la déformation induite (figure 4.8.a), le couplage global est en bon accord avec les mesures expérimentales. Les comparaisons ne sont pas faites ici pour le CH_4 , car les isothermes d'adsorption d'excès prédites par la DFT ne sont pas suffisamment en accord avec celles mesurées expérimentalement, comme montré au chapitre 2 (figure 2.16), pour établir une confrontation éclairée des déformations. Le modèle final, couplant la DFT et la poromécanique au travers d'un confinement global et de la formulation *B*, donne un bon accord avec l'expérience à la fois en ce qui concerne les quantités adsorbées d'excès et les déformations induites. Nous allons l'utiliser par la suite pour discuter plus finement l'évolution des variables et paramètres poromécaniques mis en jeu.

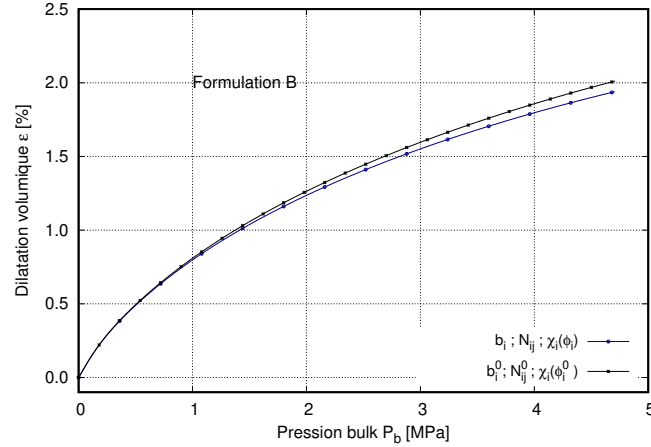


FIGURE 4.7 – Effet de l'évolution de porosité sur la déformation. La courbe de déformation tenant compte de l'évolution des porosités est celle obtenue avec une rigidité apparente K , des coefficients de Biot b_i , modules de Biot N_{ij} et un coefficient de confinement $\chi(\phi_i)$ évoluant en fonction de la porosité. La courbe de déformation sans prise en compte de l'évolution de porosité est obtenue avec des propriétés poromécaniques $\{K^0; b_i^0; N_{ij}^0\}$ constantes et un coefficient de confinement indépendant de la variation de la porosité $\chi(\phi_i^0)$.

4.4.5 Discussion des formulations A et B des modules de Biot

Dans le chapitre 3, nous avons établi deux formulations A et B des modules de Biot que nous avons discutées théoriquement dans les sections 3.3.3 et 3.4 et dans le cas d'un charbon actif saturé par un fluide non-adsorbable (section 3.6). Ici, nous allons appliquer ces formulations dans le cas de l'adsorption du CO_2 sur le charbon actif à travers notre couplage global DFT/poromécanique.

4.4.5.1 Partition de la déformation

Dans cette section, nous allons étudier l'impact des modules de Biot et du confinement sur la partition de la déformation du milieu poreux entre le squelette et la porosité totale :

$$d\varepsilon = (1 - \phi)d\varepsilon_s + d\phi \quad (4.7)$$

avec $\phi = \phi_\mu + \phi_M$. Les équations constitutives (4.6) estiment l'évolution de la déformation totale ε et de la porosité totale ϕ au cours du chargement, ce qui permet de déduire la déformation du squelette à partir de l'équation de la partition de la déformation présentée au-dessus.

Variation de la porosité totale :

En sommant les équations constitutives (4.6b) et (4.6c), nous obtenons la variation de la porosité totale :

$$d\phi = \left[-\frac{b}{K} + \left(\frac{bb_\mu}{K} + \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{M\mu}} \right) \frac{1}{(1 - \chi_\mu)} + \left(\frac{bb_M}{K} + \frac{1}{N_{\mu M}} + \frac{1}{N_{MM}} \right) \right] dP_b \quad (4.8)$$

• Formulation A :

D'après les expressions (3.57) des modules de Biot de la formulation A (concernant la notation

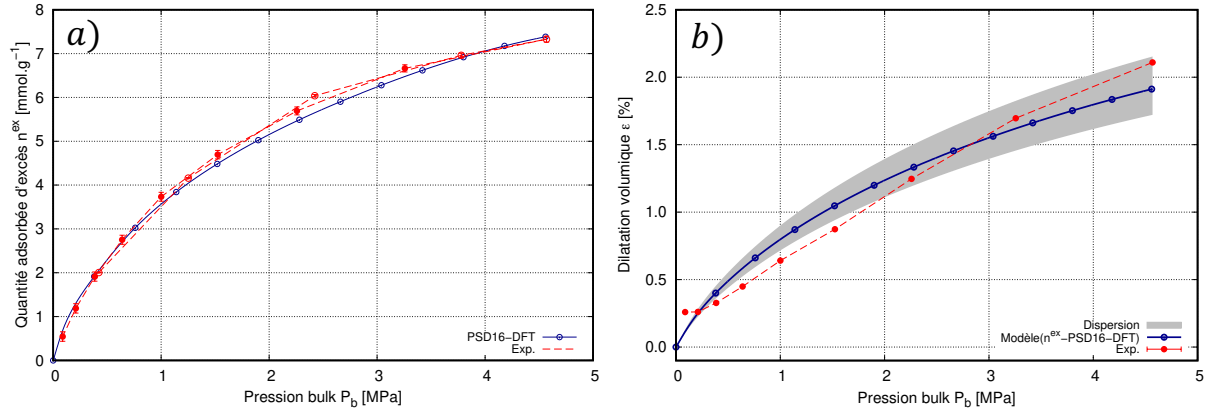


FIGURE 4.8 – a) Isothermes d'adsorption d'excès du CO_2 dans un charbon actif (318.15K) calculée avec DFT via la distribution en taille de pores PSD16. b) Prédictions des déformations induites avec le couplage global DFT/poromécanique. La dispersion du modèle correspond aux incertitudes des propriétés élastiques du squelette $K_s = 7.0 \pm 0.8$ et $G_s = 4,1 \pm 0.4$. Les courbes mesurées des isothermes d'adsorption d'excès et des déformations ont été obtenues dans les travaux de Perrier et al. (2017).

indicielle, il est important de noter la correspondance $\mu \equiv 1$ et $M \equiv 2$), les relations suivantes peuvent être écrites :

$$\begin{cases} \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{M\mu}} = \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} & (4.9a) \\ \frac{1}{N_{\mu M}} + \frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M - \phi_M}{K_s} & (4.9b) \end{cases}$$

En utilisant les relations (4.9) entre les modules de Biot dans l'équation (4.8) de la variation de la porosité totale, celle-ci peut se réarranger :

$$d\phi = \left[-\frac{b}{K} + \left(\frac{bb_\mu}{K} + \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} \right) \frac{1}{1 - \chi_\mu} + \left(\frac{bb_M}{K} + \frac{b_M - \phi_M}{K_s} \right) \right] dP_b \quad (4.10)$$

• Formulation B :

Les expressions (3.59) des modules de Biot de la formulation B permettent d'écrire :

$$\begin{cases} \frac{1}{N_{\mu\mu}} + \frac{1}{N_{M\mu}} = \frac{b_\mu}{Nb} & (4.11a) \\ \frac{1}{N_{\mu M}} + \frac{1}{N_{MM}} = \frac{b_M}{Nb} & (4.11b) \end{cases}$$

En tenant compte des relations (4.11) entre les modules de Biot, l'équation (4.8) de la variation de la porosité totale devient :

$$d\phi = \left[-\frac{b}{K} + \left(\frac{b}{K} + \frac{1}{Nb} \right) \left(\frac{b_\mu}{(1 - \chi_\mu)} + b_M \right) \right] dP_b \quad (4.12)$$

Déformation du squelette :

La variation de la déformation du squelette peut s'exprimer en fonction des variations de la déformation et de la porosité totales, d'après la partition de la déformation (4.7) :

$$d\varepsilon_s = \frac{d\varepsilon - d\phi}{1 - \phi} \quad (4.13)$$

En remplaçant l'équation constitutive (4.6a) de la variation de la déformation totale et l'équation (4.8) de la variation de la porosité totale dans l'équation (4.13), celle-ci peut se développer :

$$d\varepsilon_s = \left[-\frac{1-b}{K} + \left(\frac{(1-b)b_\mu}{K} - \frac{1}{N_{\mu\mu}} - \frac{1}{N_{M\mu}} \right) \frac{1}{(1-\chi_\mu)} + \left(\frac{(1-b)b_M}{K} - \frac{1}{N_{\mu M}} - \frac{1}{N_{MM}} \right) \right] \frac{dP_b}{1-\phi} \quad (4.14)$$

De plus, comme $1-b = \frac{K}{K_s}$ d'après l'expression du coefficient de Biot total (1.55a), l'équation (4.14) se simplifie :

$$d\varepsilon_s = \left[-\frac{1}{K_s} + \left(\frac{b_\mu}{K_s} - \frac{1}{N_{\mu\mu}} - \frac{1}{N_{M\mu}} \right) \frac{1}{(1-\chi_\mu)} + \left(\frac{b_M}{K_s} - \frac{1}{N_{\mu M}} - \frac{1}{N_{MM}} \right) \right] \frac{dP_b}{1-\phi} \quad (4.15)$$

• Formulation A :

En tenant compte des relations (4.9), la variation de la déformation du squelette (équation (4.15)) devient :

$$d\varepsilon_s = \left[-1 + \phi \left(\frac{\phi_\mu}{\phi} \frac{1}{(1-\chi_\mu)} + \frac{\phi_M}{\phi} \right) \right] \frac{dP_b}{(1-\phi)K_s} \quad (4.16)$$

• Formulation B :

De même, en tenant compte des relations (4.11), la variation de la déformation du squelette (équation (4.15)) devient :

$$d\varepsilon_s = \left[-1 + \phi \left(\frac{b_\mu}{b} \frac{1}{(1-\chi_\mu)} + \frac{b_M}{b} \right) \right] \frac{dP_b}{(1-\phi)K_s} \quad (4.17)$$

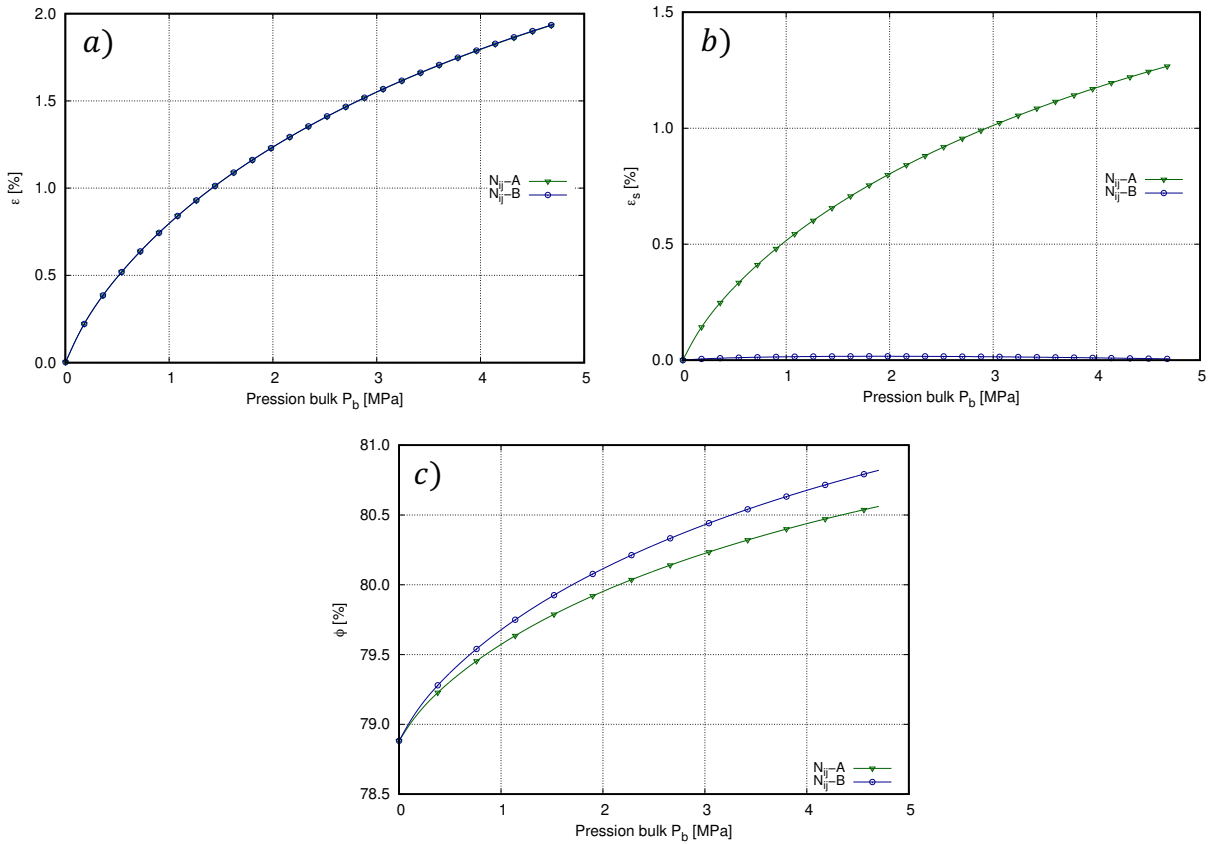


FIGURE 4.9 – Partition de la déformation totale suivant les formulations *A* et *B* des modules de Biot. *a*) Évolution de la déformation totale ε , *b*) évolution de la déformation du squelette ε_s et *c*) évolution de la porosité totale ϕ .

La figure 4.9 représente l'évolution de la partition de la déformation du milieu poreux entre le squelette et la porosité suivant les deux formulations *A* et *B* des modules de Biot. La figure 4.9.a montre que ces formulations des modules de Biot conduisent à la même variation de la déformation totale ε . En revanche, d'après la figure 4.9.b), la formulation *A* prévoit un gonflement relativement important du squelette contrairement aux prédictions issues de la formulation *B* où le squelette est faiblement sollicité par un léger gonflement aux basses pressions suivi d'une légère diminution du gonflement aux hautes pressions. D'après les équations (4.16) et (4.17) de la variation de la déformation du squelette selon les deux formulations *A* et *B*, le terme de confinement $\frac{1}{(1-\chi_\mu)}$ représentant la cause principale du gonflement est pondéré par le poids ϕ_μ/ϕ dans la formulation *A*, alors que dans la formulation *B* le poids de pondération obtenu est b_μ/b . Le gonflement important du squelette dans la formulation *A* vient du fait que $\phi_\mu/\phi \gg b_\mu/b$. Concernant l'évolution de la porosité totale, elle gonfle plus avec la formulation *B* comme montré sur la figure 4.9.c. Il est tout à fait normal que le gonflement du milieu poreux soit accompagné d'une augmentation de la porosité totale puisqu'elle constitue l'origine du gonflement du milieu poreux dû au confinement le confinement du fluide. Cependant, le squelette ne devrait pas subir un gonflement important à cause de l'action du fluide qui l'englobe. Nous pouvons conclure que les prédictions correspondant à la formulation *B* des modules de Biot semblent plus proches de l'intuition.

4.4.5.2 Évolution des porosités

Les équations constitutives (4.6b) et (4.6c) de la variation des porosités d'adsorption et de transport peuvent être développées en remplaçant les modules de Biot (équations (3.57) et (3.59)) par leurs expressions suivant les deux formulations :

- Formulation A :

$$\begin{cases} d\phi_\mu = \left[-\frac{b_\mu}{K} + \left(\frac{b_\mu b_\mu}{K} + \frac{b_\mu - \phi_\mu}{K_s} + (b_M - \phi_M) \frac{b_\mu}{K} \right) \frac{1}{(1 - \chi_\mu)} + \left(\frac{\phi_M b_\mu}{K} \right) \right] dP_b & (4.18a) \\ d\phi_M = \left[-\frac{b_M}{K} + \left(\frac{\phi_M b_\mu}{K} \right) \frac{1}{(1 - \chi_\mu)} + \left(\frac{b_M b_M}{K} + \frac{b_M - \phi_M}{K_\mu} \right) \right] dP_b & (4.18b) \end{cases}$$

NB : dans les équations (4.18), avant d'utiliser l'expression du module de Biot croisé $N_{\mu M}$ ou $N_{M\mu}$ (équations (1.74b) et (1.74c)) nous l'avons développée sous la forme $\frac{1}{N_{\mu M}} = (b_M - \phi_M) \left(\frac{1}{K_s} - \frac{1}{K_\mu} \right) = -(b_M - \phi_M) \frac{b_\mu}{K}$ car $b_\mu = K \left(\frac{1}{K_\mu} - \frac{1}{K_s} \right)$ selon l'équation (1.73b).

- Formulation B :

$$\begin{cases} d\phi_\mu = b_\mu \left[-\frac{1}{K} + \left(\frac{b}{K} + \frac{1}{Nb} \right) \frac{1}{(1 - \chi_\mu)} \right] dP_b & (4.19a) \\ d\phi_M = b_M \left[-\frac{1}{K} + \left(\frac{b}{K} + \frac{1}{Nb} \right) \right] dP_b & (4.19b) \end{cases}$$

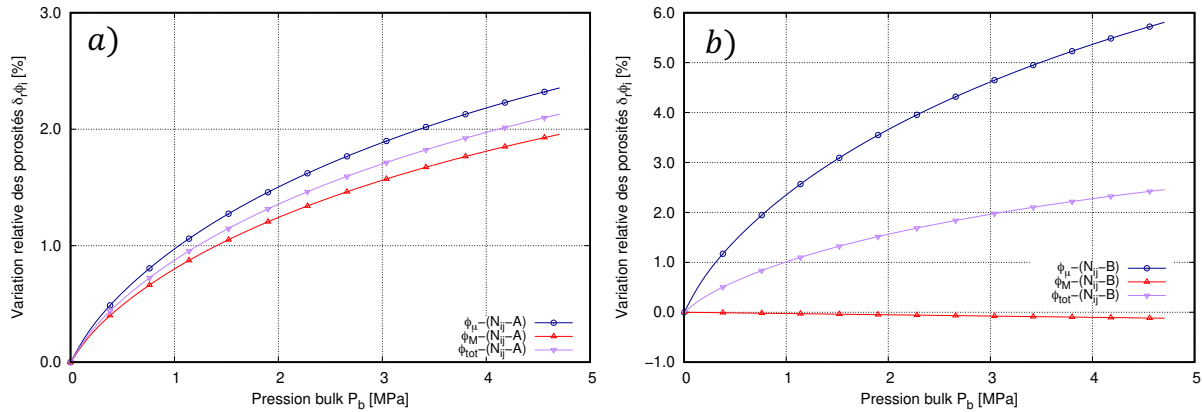


FIGURE 4.10 – Évolution relative ($\delta_r \phi_i = \frac{\phi_i - \phi_i^0}{\phi_i^0}$) des porosités de transport ϕ_M , d'adsorption ϕ_μ et totale ϕ . a) Formulation A des modules de Biot ($N_{ij} - A$). b) Formulation B des modules de Biot ($N_{ij} - B$).

La figure 4.10 montre la variation relative des porosités de transport et d'adsorption dans le charbon actif induite par l'adsorption de CO_2 à 318, 15 K. La formulation A des modules de Biot (figure 4.10.a)) prédit un gonflement des deux porosités d'adsorption et de transport. Cependant, la formulation B (figure 4.10.b)) prévoit une contraction de la porosité de transport

et un gonflement de la porosité d'adsorption qui est trois fois supérieur à celui estimé par la formulation A . Cela veut dire que dans la formulation A la perméabilité du milieu poreux saturé augmente au cours du chargement, alors que dans la formulation B la perméabilité devrait diminuer. Malheureusement, il n'existe pas de données expérimentales en gonflement libre pour confirmer ce point. En combinant ces variations de porosités avec ceux de la partition de la déformation, nous pouvons conclure que la formulation B montre que le gonflement du milieu poreux est purement dû au gonflement de la porosité d'adsorption, où les effets d'adsorption sont considérés. En revanche, dans la formulation A la porosité d'adsorption, la porosité de transport et le squelette gonflent. Là encore, la formulation B est plus fidèle à l'intuition, mais il manque des données expérimentales pour la discuter plus finement.

De plus, dans la formulation B , nous remarquons que l'équation 4.19b décrivant la variation de la porosité de transport, dans laquelle le confinement a été négligé $\chi_M = 0$, peut se simplifier comme $d\phi_M = -\phi \frac{b_M}{b} \frac{dP_b}{K_s}$. Ainsi, nous retrouvons le même comportement que dans le cas sans adsorption pour la porosité de transport (équation (3.61b)) mais avec une pente qui varie du fait du gonflement de la porosité d'adsorption.

4.4.5.3 Évolution des propriétés poromécaniques

Cette section est dédiée à la présentation de l'évolution des propriétés poromécaniques suivant les formulations A et B des modules de Biot. Elle nous permettra d'expliquer plus finement certains résultats montrés dans les sections précédentes 4.4.5.2 et 4.4.5.1.

• Modules d'incompressibilité apparents

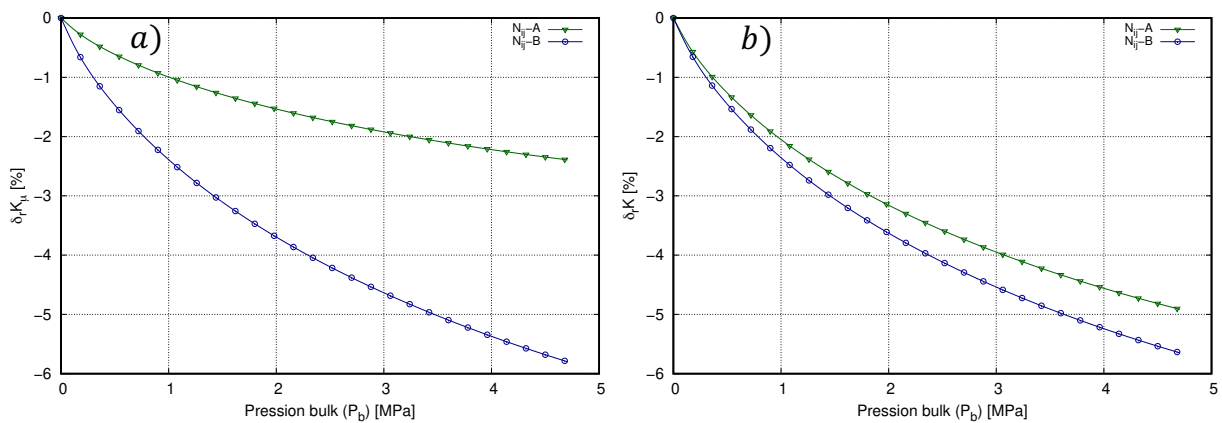


FIGURE 4.11 – Évolution relative des modules d'incompressibilité apparents ($\delta_r K_i = \frac{K_i - K_i^0}{K_i^0}$) suivant les deux formulations des modules de Biot A et B . a) Module d'incompressibilité apparent homogénéisé dans la sous-matrice microporeuse K_μ . b) Module d'incompressibilité apparent homogénéisé dans le milieu poreux K .

La figure 4.11 montre l'évolution relative des modules d'incompressibilité apparents K_μ et K respectivement homogénéisés dans la sous-matrice microporeuse et le milieu poreux. Ces

4.4. Couplage avec prise en compte d'un confinement global

rigidités dépendent respectivement de la porosité d'adsorption et de la porosité totale. Premièrement, nous observons que l'évolution relative des rigidités est négative ce qui conforme le fait que la rigidité diminue lorsque la porosité augmente. Dans les deux cas, la rigidité obtenue dans la formulation *B* est plus petite que celle estimée dans la formulation *A* puisque la porosité totale ϕ et la porosité d'adsorption ϕ_μ augmentent plus dans la formulation *B* (figure 4.10). De la même façon, l'écart entre les rigidités relatives $\delta_r K_\mu$ (figure 4.11.a.) est plus important que celui observé entre les rigidités relatives $\delta_r K$ à cause de la répercussion du plus grand écart entre les évolutions des porosités d'adsorption suivant les deux formulations et du plus petit écart entre les porosités totales.

• coefficients de Biot

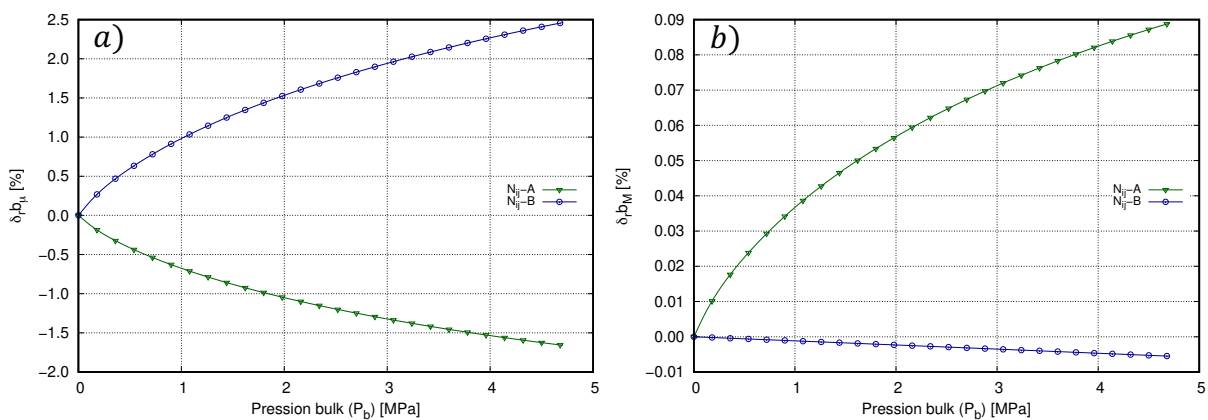


FIGURE 4.12 – Évolution relative des coefficients de Biot ($\delta_r b_i = \frac{b_i - b_i^0}{b_i^0}$) selon les deux formulations *A* et *B* des modules de Biot. *a*) Coefficient de Biot associé à la porosité d'adsorption b_μ . *b*) Coefficient de Biot associé à la porosité de transport b_M .

La figure 4.12 représente l'évolution relative des coefficients de Biot b_μ et b_M associés respectivement aux porosité d'adsorption et porosité de transport. Le coefficient de Biot b_M associé à la porosité de transport (figure 4.12.b) augmente dans le cas de la formulation *A*, alors que dans la formulation *B* il diminue. Il suit la même évolution que la porosité de transport ϕ_M (figure 4.10) dans le cas des deux formulations. Concernant le coefficient de Biot b_μ associé à la porosité d'adsorption (figure 4.12.a.) est décroissant dans la formulation *A* et croissant dans la formulation *B*. Pour la formulation *B*, celui-ci augmente lorsque la porosité d'adsorption augmente également. En revanche, dans la formulation *A*, même si la porosité d'adsorption augmente, son coefficient de Biot associé diminue. Ceci montre que la formulation *B* est plus cohérente, ou en tout cas plus fidèle à l'intuition. Il faut bien noter ici que les coefficients de Biot (b_μ et b_M) ont exactement la même définition dans les deux formulations *A* et *B*. Ce sont les variations différentes des porosités et plus précisément des rigidités (figure 4.11) qui induisent des évolutions contraires des coefficients de Biot pour les deux formulations. On voit donc l'intérêt d'avoir une formulation non-linéaire et incrémentale qui tient compte de la variation des porosités pour pouvoir discuter théoriquement de ces évolutions, même si finalement les variations relatives de ces paramètres sont faibles.

• Modules de Biot

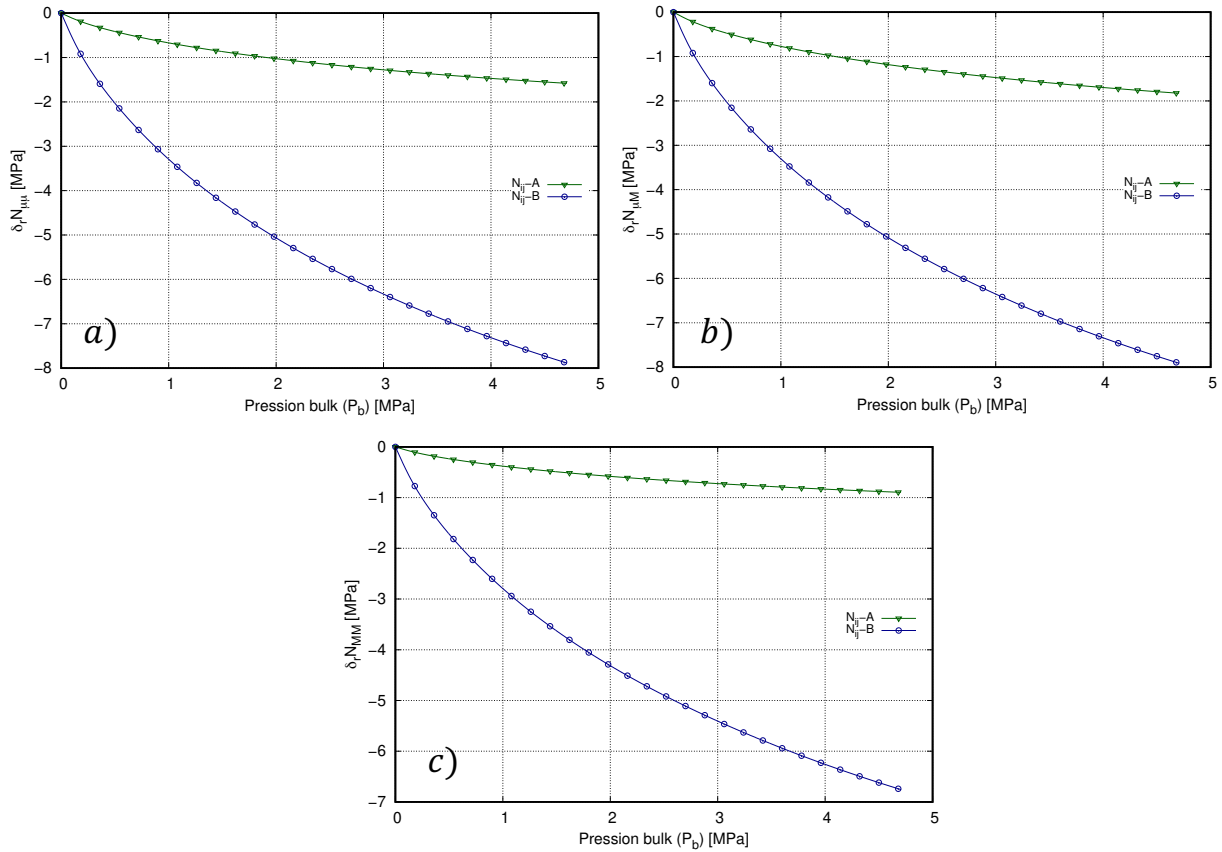


FIGURE 4.13 – Évolution relative des modules de Biot ($\delta_r N_{ij} = \frac{N_{ij} - N_{ij}^0}{N_{ij}^0}$) suivant les formulations A et B : a) $N_{\mu\mu}$, b) $N_{\mu M} \equiv N_{M\mu}$ et c) N_{MM} .

La figure 4.13 illustre l'évolution des modules de Biot en fonction de la pression *bulk*. Dans les deux formulations, nous remarquons que tous les modules de Biot diminuent au cours du chargement. De plus, ceux de la formulation B subissent une diminution plus importante que ceux de la formulation A. Comme ces modules de Biot font intervenir plusieurs paramètres poromécaniques (K , b_μ , b_M , ϕ_μ, \dots), leur interprétation s'avère compliquée.

NB : les propriétés poromécaniques de la formulation A que nous avons estimées dans cette section correspondent bien à celles obtenues dans les travaux de Perrier et al. (2018).

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué notre couplage de DFT avec le modèle poromécanique à n porosités sur le cas de l'adsorption du CO_2 et du CH_4 dans un charbon actif. A travers cette application, nous avons pu discuter les différents éléments qui composent notre modèle et comparer ses prédictions avec les mesures expérimentales.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un couplage local DFT/poromécanique qui consiste à échanger les isothermes d'adsorption d'excès des phases adsorbées au niveau des nanopores. Nous avons étudié l'effet de la discrétisation de la PSD sur les prédictions de notre couplage local. Nous avons obtenu une convergence de l'isotherme d'adsorption d'excès et de la déformation induite vers celle correspondant à la distribution en tailles de pore la plus précise PSD76. Les prédictions de notre couplage local a montré que les effets de la déformation dans l'estimation de l'isotherme d'adsorption d'excès à travers la variation des volumes des micropores sont faibles et conduisent à une légère surestimation des quantités adsorbées. Une comparaison avec les mesures expérimentales d'adsorption-déformation a montré que ce couplage sous-estime fortement les déformations induites, bien qu'il reproduit correctement l'isotherme d'adsorption d'excès.

Ainsi, dans un deuxième temps, nous avons envisagé un couplage global DFT/poromécanique. Celui-ci donne des prédictions adsorption-déformation en très bon accord avec l'expérience et son avantage consiste à prédire les isothermes d'adsorption et la déformation sans aucun paramètre d'ajustement. Cependant, l'influence des déformations sur les quantités adsorbées ne peut alors plus être discutée. Après avoir validé notre modèle, nous avons discuté les deux formulations *A* et *B* des modules de Biot au travers de la partition de la déformation du milieu poreux. Ces deux formulations conduisent à la même déformation macroscopique, mais une partition différente. Nous obtenons avec la formulation *A*, issue de la méthode d'homogénéisations successives, un gonflement du squelette relativement important, ainsi qu'une augmentation des porosités de transport et d'adsorption. Cependant, la formulation *B*, dérivée d'une méthode inspirée des milieux poreux saturés par un mélange de phases fluides, prévoit une très faible déformation du squelette, un gonflement important de la porosité d'adsorption et une contraction de la porosité de transport. Ainsi, dans la formulation *A*, la perméabilité du charbon actif en gonflement libre augmentait, alors que dans la formulation *B*, elle diminuait. Globalement, nous avons montré que les prédictions de la formulation *B* fournissent une description plus proche de l'intuition.

4.6 Bibliographie du chapitre

Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2018. Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media : Modeling and experimental validation on activated carbon. *International Journal of Solids and Structures* 146, 192–202.

Perrier, L., Plantier, F., Grégoire, D., 2017. A novel experimental setup for simultaneous adsorption and induced deformation measurements in microporous materials. *Review of Scientific Instruments* 88 (3), 035104.

Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.

Conclusion Générale

Le présent travail avait pour but de construire un modèle prédictif pour l'estimation du gonflement des milieux poreux induit par adsorption. Le modèle que nous avons proposé se base sur un couplage entre la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la poroélasticité linéaire des milieux poreux isotropes et saturés par un fluide adsorbable. Ses entrées principales sont les paramètres intrinsèques aux molécules qui composent le fluide et le solide, les propriétés poroélastiques initiales du squelette et la distribution en tailles de pore (PSD) à travers laquelle nous pouvons connaître les volumes et les tailles de pores existant dans le milieu poreux. Dans le sens où ces entrées ne sont pas issues de mesures expérimentales liées au couplage adsorption-déformation, notre modèle peut être considéré comme prédictif. Celui-ci a été appliqué pour l'estimation de la déformation d'un charbon actif induite par l'adsorption de CH_4 et de CO_2 .

La distribution en tailles de pore constitue un point important dans notre modèle car c'est à travers d'elle que le couplage s'effectue. Dans le deuxième chapitre, nous avons caractérisé la PSD du charbon actif par porosimétrie à l'argon à $87K$. Comme cette méthode de caractérisation est indirecte et qu'elle propose une PSD selon le modèle thermodynamique choisi pour interpréter l'isotherme de l'argon, nous avons effectué une analyse de cette PSD et de sa cohérence avec le modèle NLDFT-SAFT-VR-Mie que nous avons adopté dans ce travail. Cette analyse consiste d'abord à discrétiser la PSD caractérisée à 5, 15, 35 et 75 pores et puis à reproduire l'isotherme de l'argon en utilisant notre version de DFT. Nous avons retrouvé l'isotherme mesurée de l'argon avec une bonne précision et validé la cohérence de la démarche suivie. Dans un deuxième temps, nous avons effectué le même exercice mais avec les gaz auxquels nous nous intéressons, le CH_4 et le CO_2 à plus hautes pression et température. Les prédictions des isothermes d'adsorption ont été en très bon accord avec l'expérience dans le cas de CO_2 et pour le CH_4 nous avons obtenu une surestimation aux basses pressions et une sous-estimation aux hautes pressions. Ces résultats valident le modèle NLDFT-SAFT-VR-Mie dans le contexte de son usage dans cette thèse pour le CO_2 . D'autre part, ces tests de validation du modèle DFT ont été accompagnés de discussions qui concernent l'effet de la discrétisation de la PSD sur les prédictions de la DFT. Nous avons trouvé que les isothermes d'adsorption convergent vers celles correspondant à la PSD la plus fine à 75 pores et son écart par rapport à la PSD la plus grossière à 5 pores est relativement négligeable. Cela peut être intéressant par rapport au coût numériques de simulations.

Quant à la partie poromécanique, nous pouvons résumer notre contribution théorique en deux points : premièrement, nous avons étendu un modèle poromécanique à double porosités déjà existant, à un modèle poromécanique à n porosités. L'idée de cette extension vient du fait qu'au travers de la PSD, un nombre important de porosités (chacune étant associée à une taille de pore) peut être pris en considération. Cela exige que le modèle poromécanique doive s'adapter au nombre de porosités considérées afin qu'il puisse assurer une communication plus riche

avec la DFT. Nous avons critiqué la méthode d'homogénéisations successives (approche *A*) utilisée pour la détermination des modules de Biot, car elle fait interagir les porosités à travers un ensemble d'expériences de pensée selon une hiérarchisation qui brise la symétrie de leurs interactions mutuelles. Dès lors, nous avons proposé une nouvelle approche (*B*) inspirée des milieux poreux non saturés. Celle-ci permet de déterminer les modules de Biot associés aux porosités en présence de toutes les phases adsorbées dans le milieu poreux, ce qui garantit une meilleure description des interactions entre les porosités.

Le principe de fonctionnement et la validation de notre couplage de DFT avec notre modèle poromécanique à n porosités a été illustré au quatrième chapitre *via* une application sur l'adsorption du CH_4 et du CO_2 dans un charbon actif. Dans un premier temps nous avons effectué ce couplage à l'échelle des porosités. Dans celui-ci, la DFT contribue par les isothermes d'adsorption d'excès, au niveau des nanopores, à partir desquelles le modèle poromécanique à n porosités estime le confinement local de chacune des phases adsorbées et effectue la mise à l'échelle de leurs effets sur la déformation macroscopique du milieu poreux. De plus, à chaque itération du calcul, le modèle actualise les isothermes d'adsorption de DFT en leur intégrant l'évolution des volumes de pores au cours du chargement. Dans le contexte de ce couplage, nous avons estimé les effets de la discrétisation de la PSD sur les déformations et il s'est avéré qu'ils sont négligeables. De plus, nous avons montré que l'effet de la déformation sur l'adsorption est important aux hautes pressions. Enfin, une comparaison avec les mesures expérimentales a montré que ce couplage local sous-estime la déformation induite. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé un couplage global dans lequel les phases adsorbées dans les porosités d'adsorption ont été estimées par DFT mais leur effet sur la déformation du milieu poreux a été quantifié *via* un coefficient de confinement global. Nous avons trouvé un bon accord entre les déformations prédites par ce couplage et les mesures expérimentales. En outre, une discussion des formulations *A* et *B* a été réalisée *via* leur prédiction de la déformation totale, de la déformation du squelette et de la variation de la porosité. Nous avons observé que les deux formulations conduisent à la même déformation totale. Cependant, la porosité totale gonfle plus dans le cas de la formulation *B* et le squelette est faiblement sollicité. En revanche, dans le cas de la formulation *A*, le squelette se caractérise par un gonflement relativement important. De plus, la porosité de transport augmente dans la formulation *A* et diminue dans la formulation *B*, ce qui veut dire que la formulation *A* prévoit une augmentation de la perméabilité du milieu poreux en gonflement libre et la formulation *B* prédit plutôt une diminution de perméabilité. Nous avons montré que les prédictions de la formulation *B* sont ainsi plus proche de l'intuition en discutant la cohérence des propriétés poromécaniques et leur contribution au comportement du milieu poreux.

Perspectives

Le travail réalisé dans cette thèse porte sur la modélisation des effets d'adsorption sur les milieux poreux avec un couplage de la DFT et de la poromécanique. Les perspectives ouvertes par ce travail concernent quatre points fondamentaux :

- Validation sur d'autres matériaux poreux :

Dans ce travail, nous avons validé notre modèle sur le cas de l'adsorption du CO_2 dans un charbon actif qui se caractérise par une distribution en tailles de pore très large. Dans le but de valoriser notre couplage DFT/poromécanique, une validation sur d'autres matériaux mieux contrôlés en terme de PSD serait intéressante. Par exemple, un matériau à double porosité ayant une macroporosité et une seule microporosité caractérisée par une taille donnée, nous permettrait de réaliser un couplage à l'échelle de la microporosité et de questionner plus en profondeur la mise à l'échelle des déformations macroscopiques. En particulier, la synthèse de ce type de matériau à porosité hiérarchique et contrôlée est en cours de réalisation dans le groupe (Mekonnen, 2024).

- Évolution des tailles de pore :

Dans notre couplage DFT/poromécanique, nous avons étudié les effets de la variation des porosités sur les isothermes d'adsorption d'excès. Cependant, les tailles de pores ont été supposées constantes et indépendantes de la déformation. Une étude de l'effet de la variation de la taille sur les prédictions du couplage DFT poro/mécanique constitue une perspective pertinente.

- Confinement local des phases adsorbées :

D'après nos résultats, nous avons trouvé que le confinement local sous-estime considérablement les déformations macroscopiques induites, ce qui remet en cause la validité de l'approche sur laquelle il se base à l'échelle des nanopores. Il apparaît ainsi nécessaire d'améliorer cette approche ou bien de proposer une nouvelle formulation pour estimer le confinement local.

- Couplage thermodynamique DFT/poromécanique :

Une autre perspective qui s'avère intéressante consiste à introduire un autre potentiel thermodynamique (ensemble osmotique par exemple) permettant d'unifier les formalismes de la DFT et de la poromécanique. Cela permettrait de développer un nouveau cadre de la prise en compte des effets d'adsorption sur les milieux poreux saturés dans lequel nous pourrions résoudre la problématique du confinement local. On pourrait par exemple s'inspirer des travaux de Brochard and Honório (2020) ou Brochard and Honorio (2021). Enfin des travaux sont également menés dans le groupe afin de développer un formalisme DFT adapté à la phase solide et tendre ainsi, par un autre chemin, vers un formalisme unifié (fluide + solide) (Kahlal, 2024).

Bibliographie

-
- Brochard, L., Honorio, T., 2021. Thermo-poro-mechanics under adsorption applied to the anomalous thermal pressurization of water in undrained clays. *Acta Geotechnica* 16 (9), 2713–2727.
- Brochard, L., Honório, T., 2020. Revisiting thermo-poro-mechanics under adsorption : Formulation without assuming Gibbs-Duhem equation. *International Journal of Engineering Science* 152, 103296.
- Kahlal, A., 2024. Vers une approche DFT de l'élasticité et de la fracture en milieux poreux. Ph.D. thesis, Pau (en préparation).
- Mekonnen, B., 2024. Synthèse de matériaux nanostructurés et à porosité hiérarchisé (micro/mésopores) pour l'étude de la déformation induite par adsorption dans le cadre du stockage et transport de gaz. Ph.D. thesis, Pau (en préparation).

Bibliographie générale

- Andersen, H. C., Weeks, J. D., Chandler, D., 1971. Relationship between the hard-sphere fluid and fluids with realistic repulsive forces. *Physical Review A* 4 (4), 1597.
- Avendano, C., Lafitte, T., Galindo, A., Adjiman, C. S., Jackson, G., Müller, E. A., 2011. SAFT- γ force field for the simulation of molecular fluids. 1. A single-site coarse grained model of carbon dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (38), 11154–11169.
- Barboura, S. S., 2007. Modélisation micromécanique du comportement de milieux poreux non linéaires : Applications aux argiles compactées. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Barker, J. A., Henderson, D., 1967a. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *The Journal of chemical physics* 47 (11), 4714–4721.
- Barker, J. A., Henderson, D., 1967b. Perturbation theory and equation of state for fluids : the square-well potential. *The Journal of Chemical Physics* 47 (8), 2856–2861.
- Bernet, T., Piñeiro, M. M., Plantier, F., Miqueu, C., 2018. Effect of structural considerations on the development of free energy functionals for the square-well fluid. *Molecular Physics* 116 (15-16), 1977–1989.
- Bernet, T., Ravipati, S., Cárdenas, H., Jackson, G., Müller, E. A., *. Beyond the mean field approximation for pair correlations in classical density functional theory : DFT-SAFT-VR-Mie for inhomogeneous monomeric fluids. *En cours de préparation* 00 (00), 00.
- Biot, M. A., 1935. Le problem de la consolidation des matieres argileuses sous une charge. *Annaies de la Societe Scientifique de Bruxelles*, 110–113.
- Biot, M. A., 1941. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of applied physics* 12 (2), 155–164.
- Brandani, S., Mangano, E., Sarkisov, L., 2016. Net, excess and absolute adsorption and adsorption of helium. *Adsorption* 22 (2), 261–276.
- Brochard, L., Honorio, T., 2021. Thermo-poro-mechanics under adsorption applied to the anomalous thermal pressurization of water in undrained clays. *Acta Geotechnica* 16 (9), 2713–2727.
- Brochard, L., Honório, T., 2020. Revisiting thermo-poro-mechanics under adsorption : Formulation without assuming Gibbs-Duhem equation. *International Journal of Engineering Science* 152, 103296.

- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R. J.-M., Fen-Chong, T., 2012a. Adsorption-induced deformation of microporous materials : coal swelling induced by CO₂–CH₄ competitive adsorption. *Langmuir* 28 (5), 2659–2670.
- Brochard, L., Vandamme, M., Pellenq, R.-M., 2012b. Poromechanics of microporous media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 60 (4), 606–622.
- Coussy, O., 1991. Mécanique des milieux poreux. Editions Technip.
- Coussy, O., 1995. Mechanics of porous continua. Wiley.
- Coussy, O., 2004. Poromechanics. John Wiley & Sons.
- Coussy, O., Eymard, R., Lassabatère, T., 1998. Constitutive modeling of unsaturated drying deformable materials. *Journal of Engineering Mechanics* 124 (6), 658–667.
- Ebner, C., Saam, W., 1977. New phase-transition phenomena in thin argon films. *Physical Review Letters* 38 (25), 1486.
- Ebner, C., Saam, W., Stroud, D., 1976. Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces. *Physical Review A* 14 (6), 2264.
- Evans, R., 1979. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Advances in physics* 28 (2), 143–200.
- Grégoire, D., Malheiro, C., Miqueu, C., 2018. Estimation of adsorption-induced pore pressure and confinement in a nanoscopic slit pore by a density functional theory. *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 30 (2), 347–363.
- Hansen-Goos, H., Roth, R., 2006a. Density functional theory for hard-sphere mixtures : the White Bear version mark II. *Journal of Physics : Condensed Matter* 18 (37), 8413.
- Hansen-Goos, H., Roth, R., 2006b. A new generalization of the Carnahan-Starling equation of state to additive mixtures of hard spheres. *The Journal of chemical physics* 124 (15), 154506.
- Hashin, Z., 1965. On elastic behaviour of fibre reinforced materials of arbitrary transverse phase geometry. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 13 (3), 119–134.
- Hill, R., 1963. Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (5), 357–372.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical review* 136 (3B), B864.
- Jagiello, J., Olivier, J. P., 2013. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon* 55, 70–80.
- Jain, S. K., Pellenq, R. J.-M., Pikunic, J. P., Gubbins, K. E., 2006. Molecular modeling of porous carbons using the hybrid reverse Monte Carlo method. *Langmuir* 22 (24), 9942–9948.

- Jiménez-Serratos, G., Cárdenas, H., Müller, E. A., 2019. Extension of the effective solid-fluid Steele potential for Mie force fields. *Molecular Physics* 117 (23-24), 3840–3851.
- Kahlal, A., 2024. Vers une approche DFT de l'élasticité et de la fracture en milieux poreux. Ph.D. thesis, Pau (en préparation).
- Lafitte, T., Apostolakou, A., Avendaño, C., Galindo, A., Adjiman, C. S., Müller, E. A., Jackson, G., 2013. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments. *The Journal of chemical physics* 139 (15), 154504.
- Landers, J., Gor, G. Y., Neimark, A. V., 2013. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 437, 3–32.
- Mekonnen, B., 2024. Synthèse de matériaux nanostructurés et à porosité hiérarchisé (micro/mésopores) pour l'étude de la déformation induite par adsorption dans le cadre du stockage et transport de gaz. Ph.D. thesis, Pau (en préparation).
- Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I., Thommes, M., 2009. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* 47 (7), 1617–1628.
- Nikoosokhan, S., Vandamme, M., Dangla, P., 2012. A poromechanical model for coal seams injected with carbon dioxide : from an isotherm of adsorption to a swelling of the reservoir. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles* 67 (5), 777–786.
- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., Mazzotti, M., 2008. Competitive adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ on a dry coal. *Adsorption* 14 (4), 539–556.
- Perrier, L., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2018. Extended poromechanics for adsorption-induced swelling prediction in double porosity media : Modeling and experimental validation on activated carbon. *International Journal of Solids and Structures* 146, 192–202.
- Perrier, L., Plantier, F., Grégoire, D., 2017a. A novel experimental setup for simultaneous adsorption and induced deformation measurements in microporous materials. *Review of Scientific Instruments* 88 (3), 035104.
- Perrier, L., Plantier, F., Pijaudier-Cabot, G., Grégoire, D., 2017b. Swelling Due to Adsorption in Porous Media Presenting Different and Distinct Porosities : Model and Experimental Validation. In : *Poromechanics VI*. pp. 539–546.
- Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., Neimark, A. V., 2000. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir* 16 (5), 2311–2320.
- Rosenfeld, Y., 1989. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Physical review letters* 63 (9), 980.
- Roth, R., 2010. Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures : a review. *Journal of Physics : Condensed Matter* 22 (6), 063102.

- Schmidt, M., Löwen, H., Brader, J. M., Evans, R., 2000. Density functional for a model colloid-polymer mixture. *Physical review letters* 85 (9), 1934.
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. IUPAC (Recommendations 1984), Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem* 57 (4), 603–619.
- Steele, W. A., 1973. The physical interaction of gases with crystalline solids : I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science* 36 (1), 317–352.
- Steele, W. A., 1978. The interaction of rare gas atoms with graphitized carbon black. *The Journal of Physical Chemistry* 82 (7), 817–821.
- Talu, O., Myers, A. L., 2001. Molecular simulation of adsorption : Gibbs dividing surface and comparison with experiment. *AIChE journal* 47 (5), 1160–1168.
- Tarazona, P., 1985. Free-energy density functional for hard spheres. *Physical Review A* 31 (4), 2672.
- Tarazona, P., 2000. Density functional for hard sphere crystals : A fundamental measure approach. *Physical Review Letters* 84 (4), 694.
- Tarazona, P., Marconi, U. M. B., Evans, R., 1987. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids : non-local versus local density functionals. *Molecular Physics* 60 (3), 573–595.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry* 87 (9-10), 1051–1069.
- Vermorel, R., Pijaudier-Cabot, G., 2014. Enhanced continuum poromechanics to account for adsorption induced swelling of saturated isotropic microporous materials. *European Journal of Mechanics-A/Solids* 44, 148–156.
- von Terzaghi, K., 1923. Die Berechnung der Durchlässigkeit des Tones aus dem Verlauf der hydromechanischen Spannungserscheinungen. *Sitzungsber. Akad. Wiss.(Wien). Math.-Naturwiss. Kl., Abt. Iia* 132, 125–138.
- Wertheim, M., 1987. Thermodynamic perturbation theory of polymerization. *The Journal of chemical physics* 87 (12), 7323–7331.
- Zhang, B.-J., 1999. Calculating thermodynamic properties from perturbation theory : I. An analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory. *Fluid phase equilibria* 154 (1), 1–10.

