

Modélisation de la pénétration d'une colle à solvant dans un milieu poreux

Erwan Le Bris

▶ **To cite this version:**

Erwan Le Bris. Modélisation de la pénétration d'une colle à solvant dans un milieu poreux. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole des Ponts ParisTech, 2003. Français. NNT : . tel-00005761

HAL Id: tel-00005761
https://pastel.hal.science/tel-00005761

Submitted on 5 Apr 2004

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.



THESE

présentée à

L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

spécialité : structures et matériaux

par : Erwan LE BRIS

sujet de la thèse :

MODELISATION DE LA PENETRATION D'UNE COLLE A SOLVANT DANS UN MILIEU POREUX

soutenue le 17 Septembre 2003

devant le jury composé de Messieurs :

J.F. Daïan	rapporteur
Y. Rémond	rapporteur
A. Ehrlacher	examinateur
G. Foret	examinateur
J.L. Halary	examinateur
P. Tamagny	examinateur

Remerciements

Je tiens à remercier M. EHRLACHER sous la direction duquel j'ai effectué mes travaux.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs J-F. DAIAN et Y. REMOND qui ont bien voulu rapporter sur mon mémoire de thèse. Je remercie également Messieurs G. FORET,J.L. HALARY et P. TAMAGNY qui ont participé à mon jury de thèse.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide précieuse que m'ont apportée pour la réalisation et l'interprétation des expériences Mademoiselle L. ALARCON-RUIZ et Messieurs A. DUPAS, M. DELMOTTE, K. BENZARTI et F. BERTRAND. Je tiens à leur témoigner ici de ma gratitude.

Je remercie enfin toute l'équipe du LAMI où j'ai effectué ma thèse.

Résumé

Une technique de renforcement des structures en béton consiste à lier rigidement à ces structures un matériau plus résistant à la traction, par exemple un tissu de fibres de carbone dans une matrice plastique. Le lien mécanique entre le matériau renforçant et la structure se fait actuellement par une colle de type réactive (époxy). Les différentes applications ont montré qu'un facteur limitant de ce procédé était la qualité de l'interface béton/colle à travers laquelle transitent les efforts mécaniques sous forme de contraintes de cisaillement.

On propose dans ce travail une modélisation de la phase de pénétration d'une colle fluide (colle à solvant) dans un matériau cimentaire (pâte de ciment). Une première partie consiste à définir les différents phénomènes physiques associés au processus de pénétration puis à établir le système d'équations différentielles décrivant analytiquement ces phénomènes. Une seconde partie décrit les moyens expérimentaux et les sources bibliographiques permettant de disposer des caractéristiques nécessaires à la résolution des équations. Le problème de la colle déposée en surface du matériau cimentaire est enfin étudié par une méthode numérique utilisant les concepts de volumes finis et d'éléments finis. Les résultats obtenus sont présentés et sont comparés avec différentes méthodes de validation expérimentales développées au cours de ce travail.

Mots-clés : mécanique des milieu poreux, polymères, éléments finis, volumes finis, homogénéisation.

Abstract

One reinforcement technique for concrete structures consists of using a tension-resistant material (carbon fibers in an epoxy matrix), tightly linked to the concrete support by means of an adhesive through which stresses are transmitted. Reported failures in actual applications are usually due to a poor-quality adhesive/concrete joint.

This work is aimed at studying the joint formation phase. We have focused on the adhesive penetration process that precedes polymer curing. A solvent-based type of adhesive and a hardened cement paste have been selected for this study. A first part consists in defining the various physical phenomena associated with the process of penetration then to establish the system of differential equations describing these phenomena analytically. One second part describes the experimental means and the bibliographical sources making it possible to have the characteristics necessary to the resolution of the equations. The problem of the adhesive deposited on the surface of cementing material is finally studied by a numerical method using the concepts of finite volumes and finite elements. The results obtained are presented and compared with various experimental methods of validation developed during this work

Keywords : porous medium mechanics, polymers, finite elements, finite volume, homogenisation

Table des matières

Introduction **1**

1 La colle à solvant **2**
1.1 Intérêt du collage dans le génie civil 2
1.2 Choix des matériaux considérés par cette étude 3
1.3 Conclusions 8

2 Etablissement des équations du modèle **9**
2.1 Description du problème 9
2.2 Etablissement des équations du problème 10
2.3 Bilan des équations régissant le modèle dynamique 13
2.4 Identification des paramètres de notre modèle 14
2.5 Conclusions 16

3 Propriétés de surface à l'interface liquide/gaz **17**
3.1 Description de l'interface liquide/gaz 17
3.2 Détermination théorique de la tension de surface de la phase liquide $\sigma_{lv}(\phi_p)$ 19
3.3 Détermination de l'angle de contact et de la tension de surface d'un solide 25
3.4 Expériences réalisées 28
3.5 Conclusions 34

4 Viscosité dynamique et coefficient de diffusion **35**
4.1 Définitions 35
4.2 Coefficient de diffusion 40
4.3 Viscosité dynamique 52
4.4 Conclusions 62

5 Description géométrique du milieu poreux **64**
5.1 Description générale du milieu poreux 64
5.2 Phénomènes d'adsorption et de capillarité 67
5.3 Méthodes expérimentales de détermination de $S(r)$ 75
5.4 Description de la géométrie du milieu poreux dans le cadre de notre modèle 91
5.5 Conclusions 96

6 Equilibre liquide-vapeur **101**
6.1 Approche thermodynamique de l'équilibre 101
6.2 Détermination du potentiel chimique du solvant en phase gazeuse 108
6.3 Détermination du potentiel chimique du solvant liquide par la méthode de Flory 109
6.4 Etablissement de la relation d'équilibre 115

6.5 Expériences 117
6.6 Conclusions 119

7 Equations de transport **120**
7.1 Thermodynamique d'un écoulement multiphasique dans un milieu poreux 120
7.2 Etablissement des équations de flux 124
7.3 Conclusions 140

8 Modélisation numérique **142**
8.1 Rappel des équations de notre modèle 142
8.2 Méthode de discrétisation en espace 146
8.3 Méthode numérique de résolution 156

9 Exemple d'application du modèle **158**
9.1 Premier exemple 158
9.2 Résultats expérimentaux 163
9.3 Paramètres prépondérants du modèle 182

Conclusions et perspectives **185**

Bibliographie **187**

A Composition du ciment **192**

Introduction

Une technique de renforcement des structures en béton consiste à lier rigidement en surface un matériau plus résistant en traction, par exemple un composite carbone / matrice époxy. Un facteur limitant de ce procédé est la qualité de l'interface béton/colle à travers laquelle transitent les efforts mécaniques. Un premier travail théorique a été réalisé dans le but de mieux comprendre la formation de cette interface lors de la pénétration de la colle dans le béton. Les colles solvantées ont été choisies pour cette étude, leur plus faible viscosité laissant présager une meilleure interface. Nous présenterons davantage au chapitre 1 le cadre de ce travail, et nous y détaillerons les choix de matériaux employés pour la partie expérimentale de cette étude.

L'approche théorique suivie ici consiste à prendre en compte plusieurs phénomènes physiques et à procéder à une résolution numérique du système d'équations différentielles résultant. Les différents phénomènes physiques pris en compte ainsi que l'expression générale des équations seront développés au chapitre 2. Dans ce chapitre, nous chercherons également à définir les paramètres concernant les fluides en présence et le milieu poreux dont nous avons besoin pour décrire l'évolution du système :

- Le chapitre 3 décrira les interactions entre la phase liquide et la surface du milieu poreux.
- Le chapitre 4 apportera les éléments nécessaires à la description des phénomènes de diffusion et de viscosité dans les phases gazeuse et liquide de notre problème.
- Le chapite 5 proposera une description du milieu poreux adaptée à notre problème.
- Le chapitre 6 permettra enfin de décrire l'équilibre thermodynamique existant dans le milieu poreux entre les phases liquide et gazeuse

A partir de l'ensemble des paramètres définis dans les chapitres précédents, nous pourrons alors préciser au chapitre 7 les expressions de flux de masse et d'équilibre intervenant dans notre problème et énoncées au chapitre 2.

Nous pourrons alors proposer une méthode de résolution numérique du système d'équations résultant (chapitre 8) puis un exemple d'application de cette méthode au chapitre 9. Ce chapitre comportera également une partie relative aux méthodes expérimentales utilisées pour valider notre modèle.

Nous apporterons alors quelques conclusions finales à ce travail, tout en suggérant quelques perspectives possibles pour le poursuivre.

Chapitre 1

La colle à solvant

Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire la problématique qui nous a amené à définir le sujet de ce travail.

1.1 Intérêt du collage dans le génie civil

1.1.1 Le renforcement de structures

Dans un grand nombre de structures de génie civil intégrant des éléments en béton, une fissuration apparaît dès le début de la mise en service ou plus tard lors des chargements cycliques qui induisent une fatigue du matériau. Cette fissuration devient très rapidement préjudiciable au bon fonctionnement de l'ensemble de la structure car elle facilite la pénétration d'éléments (chlorure, carbonates, etc) agressifs pour les renforts métalliques.

Il peut alors être utile de renforcer ces éléments en béton en liant rigidement en surface un matériau plus résistant en traction, par exemple un composite carbone/matrice époxy. Ce procédé est déjà utilisé avec succès par plusieurs entreprises et des travaux de recherche récents ont permis d'en montrer l'intérêt et de spécifier les conditions d'emploi à respecter pour utiliser au mieux cette technique.

Le lien entre le matériau renforçant et le béton est assuré par une colle qui permet le transfert des efforts de traction préjudiciables pour le béton dans le matériau renforçant. L'application d'une telle technique nécessite alors une phase d'imprégnation de colle en surface du béton sur la zone à renforcer. C'est ce qu'illustre la Fig. 1.1 où l'on peut voir successivement le dépôt de colle en surface puis l'application du matériau renforçant, en l'occurence le tissu de fibres de carbone ($TFC^{©}$) de la société Freyssinet International.

Un facteur limitant de ce procédé est la qualité de l'interface béton/colle à travers laquelle transitent les efforts mécaniques. Les différents essais à la rupture ont montré en effet que la rupture de ce système de renforcement se produisait généralement à la suite d'une initiation de fissure dans la zone de transition où la colle coexiste avec le béton. Cette fissure se propage ensuite à travers cette même zone de transition jusqu'à entraîner la rupture finale de la structure par désolidarisation du béton et du matériau renforçant.

Nous comprenons alors qu'en essayant de mieux caractériser cette interface béton/colle, nous pouvons espérer améliorer sa tenue mécanique et donc globalement la résistance de la structure complète.

1.1.2 Colles utilisées actuellement

Les colles utilisées actuellement pour ce type de travail sont des résines époxydes. Ces résines, pour lesquelles on dispose déjà de plus de quarante ans d'expérience, sont réputées pour leur résistance et



FIG. 1.1 – Application du $TFC^{©}$ (tissu de fibres de carbone) par des agents de la société Freyssinet International. A gauche, application de la colle en surface du béton. A droite, mise en place du tissu renforçant.

leur excellente adhésion. La résistance au cisaillement de ces résines est de plus excellente, à condition d'apporter au moment de la pose un traîtement de surface adéquat sur les substrats. Cependant, ce sont des colles relativement fragiles.

La faiblesse de ces résines époxydes pour le type d'application vu précédemment est qu'elles ne pénètrent pas profondément dans le substrat cimentaire. Des études menées au LCPC ont montré que la profondeur sur laquelle existent des interactions physico-chimiques entre le béton et la résine permettant le tranfert des efforts était faible (de l'ordre de 10 μm). Cela signifie qu'au niveau de cette interface de faible dimension, il existe une concentration de contraintes très importante, ce qui explique le mode privilégié de rupture décrit ci-dessus.

1.1.3 Intérêt de notre travail

Nous nous sommes alors interrogés sur l'opportunité d'employer un autre type de colle qui serait susceptible de pénétrer davantage dans le milieu poreux que contitue le matériau cimentaire. Cette colle pallierait alors à une plus faible résistance au cisaillement par une interface de plus grande dimension, ce qui permettrait une meilleure répartition de ces contraintes sur toute la profondeur de pénétration tout en améliorant la résistance mécanique de l'interface.

Ce travail vise donc à étudier le processus de formation de cette interface colle / matériau cimentaire pour une colle particulière.

1.2 Choix des matériaux considérés par cette étude

1.2.1 Choix du substrat

L'objet de ce travail est a priori le renforcement du matériau béton. Ce matériau est un matériau composite très complexe existant aujourd'hui sous une multitude de formes différentes selon les applications visées. Il est alors illusoire de vouloir ici proposer une solution pour le béton en général. Nous avons préféré nous cantonner à un matériau de même type cimentaire mais plus simple dans sa composition : la pâte de ciment durcie. Là encore, il existe plusieurs types de ciment selon l'application visée.

Nous avons choisi une pâte particulière pour ce travail, une pâte qui a déjà fait l'objet d'études et d'analyses au sein de notre laboratoire au cours de travaux de thèse précédents. Le ciment choisi est le

CALCIA (Groupe Italcementi) CEM II/B-M (LL-S) 32,5 R CE CP2 NF

Il s'agit d'un ciment gris dont on trouvera la composition en annexe A. Pour obtenir la pâte de ciment durcie, nous avons procédé de la manière suivante :

- le ciment a été melangé avec de l'eau selon un rapport E/C de 0,33.
- le mélange a été vibré dans un moule puis laissé tel quel sans perte d'eau pendant 24 heures.
- la pâte de ciment a alors été placée dans un bain d'eau à 25°C pendant 28 jours.

C'est sur cette pâte de ciment durcie qu'ont été réalisés les essais décrits dans ce travail à l'exception d'une partie des observations IRM décrites au chapitre 9.

1.2.2 Choix d'une colle

Decription générale des adhésifs

Les adhésifs utilisés ont trois origines principales :

- les résines naturelles : dextrine, protéine ou à base de caoutchouc
- les matériaux inorganiques comme les silicates
- les résines synthétiques (résines thermoplastiques ou thermodurcissables, composés à base de caoutchouc synthétique)

Une colle peut comporter une multitude de composants :

- un corps de base : le polymère
- des renforts (fibres) qui accroissent la résistance mécanique
- des plastifiants pour au contraire diminuer la rigidité
- des élements tackifiants (qui augmentent le pouvoir collant)
- des agents anti-oxydants
- des agents empêchant le viellissement (température)
- des agents anti-UV
- des charges pour apporter des caractéristiques supplémentaires (réduction du coût, conductibilité, résistance à la chaleur)

On distingue en général deux grandes catégories de colles :

- *Les colles à prise chimique* sont des colles dans lesquelles le polymère se forme par réaction chimique que ce soit par polymérisation ou par réticulation. Les éléments monomères et oligomères nécessaires à la création du polymère doivent être liquides ou fusibles. On peut initier et faire perdurer la réaction chimique permettant la synthèse du polymère grâce à l'humidité, à l'exclusion d'air, ou encore en employant des durcisseurs spéciaux, la température, ou les UV.
- *Les colles à prise physique* sont à l'inverse des colles dans lesquelles le polymère existe déjà sous sa forme finale, et donc dans laquelle aucune réaction chimique n'est attendue. Toutefois, avant application, il se présente sous une forme liquide dans un solvant qui peut être de l'eau (on parle alors de colle à solvant par évaporation), ou sous une forme fondue appelée "hotmelt" (on parle alors de colle à solvant par durcissement).
  Dans cette catégorie, on trouve les colles à base solvantée, les colles colloïdales naturelles, les dispersions, les hotmelts (colles thermofusibles) et les plastisols

Colles à solvant

Parmi ces grandes catégories, les colles qui nous ont semblé les plus à même de permettre la plus grande profondeur de pénétration sont les colles à base solvantée ou colle à solvant. De par leur nature très fluide, les colles à base solvantée conviennent en effet particulièrement pour le collage de matériaux poreux.

Les colles à base solvantée contiennent des polymères dissouts dans des solvants organiques. Le solvant ou mélange de solvants permet d'adapter les paramètres d'application de la colle et doit être éliminé totalement (pour des matériaux imperméables tels que métaux, verre et certains plastiques) ou partiellement (pour des matériaux poreux ou perméables tels que papier, carton, bois ou cuir) par évaporation de la couche de colle liquide appliquée. Les polymères le plus souvent utilisés comme corps de base dans les colles à base solvantée sont les suivants :

- *Les polymères à base vinylique* (colles à bois, revêtements muraux, "packagings"...). Ce sont des polymères comportant le groupe vinyle.
  - polychlorure de vinyle
  - acétate de polyvinyle et copolymères
  - Ethers polyvinyliques
  - polystyrène et copolymères
- *caoutchoucs naturels et synthétiques* qui peuvent être à base d'élastomères, c'est à dire de longues molécules linéaires ayant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à la température ambiante. Les colles à élastomères présentent donc une grande flexibilité.
  - néoprène
  - nitrile
  - polybutadiène
  - polyisobutylène
  - polyisoprène
- *polymères de base acrylique* Ces polymères sont constitués d'un monomère de type $CH_2 = CHC = OO - R$.
- collodium acrylates (enductions auto-adhésives, colles moquette...)
- polyuréthanes (colles à bois, colles d'assemblage automobile...)
- *polymères "hybrides"* néoprène-phénolique, nitrile-phénolique, époxy-phénolique, vynil-phénolique, ...

Choix d'une colle adaptée à notre substrat

Certains polymères ont naturellement plus d'affinité que d'autres pour notre substrat. Le tableau 1.1 regroupe dans le détail les polymères à employer préférentiellement lorsque l'on veut lier le béton à un autre matériau.

Nous cherchons à lier le béton à des matériaux renforçants (acier, fibres de carbone/matrice epoxy, fibres de verre/matrice aramide). Nous recherchons donc des colles solvantées à base de :

1. Epoxyde et Thermofusible *pour les Renfort verre*
2. Polysulfure, Silicone, Nitrile et Epoxy *pour les métaux*
3. Epoxy *pour le carbone*
4. Epoxy, Polysulfure, Polyuréthane et silicone *pour la réparation fissures béton*

Ces différentes molécules sont décrites ci-après :

Description des molécules

Epoxydes Ces molécules sont décrites sur la Fig. 1.2 dans laquelle le groupe R peut-être constitué d'un très grand nombre de manières.

Thermofusibles Les thermofusibles sont des polymères déposés sous des températures de l'ordre de 150 à 200 ° C. Leurs caractéristiques permettent de leur faire pénétrer plus facilement les milieux poreux.

béton lié à ...	polymère adapté
béton	Ep Ps Pu Si
Bois	Ep Ne Ni Pu Th
Caoutchouc	Ep Ps SBR Si
Céramique porcelaine	Ep Ps Ni
Cuir	Ne Ni
Métaux	Ep Ni Ps Si
Phénoliques	Ep Ne Ni Th
Polycarbonates	Ep
Polyamides	Ep Th
Polyesters	Ep Pu
Pvc rigide	Ni Pu
Tissu	Ne SBR
Verre	Ep Si

Légende	description
Ne	Néoprène (polychloroprène)
Ps	Polysulfure
Si	Silicone
Pu	Polyuréthane
Ep	Epoxyde
Ni	Nitrile
SBR	Colle à base styrène butadiène
Th	colle Thermofusible

TAB. 1.1 – *Polymères employés pour lier le béton à d'autres matériaux*

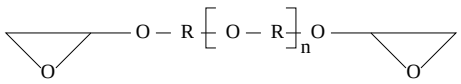


FIG. 1.2 – *Composition chimique des époxydes*

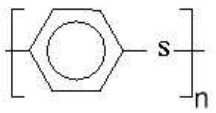


FIG. 1.3 – *Exemple de Polysulfure*

Polysulfures Ce sont des polymères qui font intervenir l'atome de soufre. Un exemple est donné avec le Poly(sulfure de phénylène) (PPS) Fig. 1.3.

Silicone Les polymères silicones sont également appelés polysiloxanes. Ils sont constitués pour la plupart à partir des précurseurs :

1. CH_3SiHCl_2
2. $(CH_3)_3SiCl$
3. $(CH_3)_2SiCl_2$
4. CH_3SiCl_3

Ils présentent tous deux liaisons principales dans leur monomère. Ces deux liaisons sont :

- Si-C : une liaison chimiquement très stable à haute énergie. Elle assure une bonne durabilité et, par le groupe carboné fixé, permet une modulation des propriétés d'adhérence
- Si-O : une liaison présentant une bonne inertie chimique.

Le point faible de ces polymères est leur résistance mécanique. On pallie à ce défaut par l'adjonction de charges minérales comme la silice de précipitation traitée superficiellement. On peut ainsi obtenir

des matériaux de plus de 14 MPa en traction. Les solutions organiques diluées de silicone permettent la création de résines comme celle indiquée sur la Fig. 1.4.

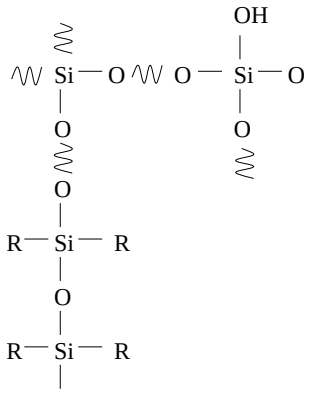


FIG. 1.4 – *Une résine de silicone*

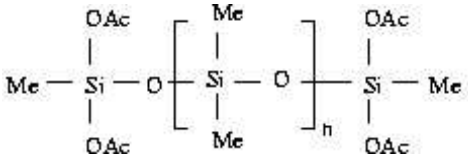


FIG. 1.5 – *EVF 1*

On utilise également des élastomères linéaires à partir de silicones. Un exemple est donné sur la Fig. 1.5. Il s'agit d'un EVF 1 pour Elastomère Vulcanisable à froid linéaire.

Nitrile Les polymères à base de nitrile sont principalement constitués de copolymères issus de
- acrylonitrile $H_2C = CH - C \equiv N$
- butadiène $CH_2 = CH_2 - CH_2 = CH_2$
- styrène

Polyurethane On désigne par ce nom des polymères du type indiqué sur la Fig. 1.6

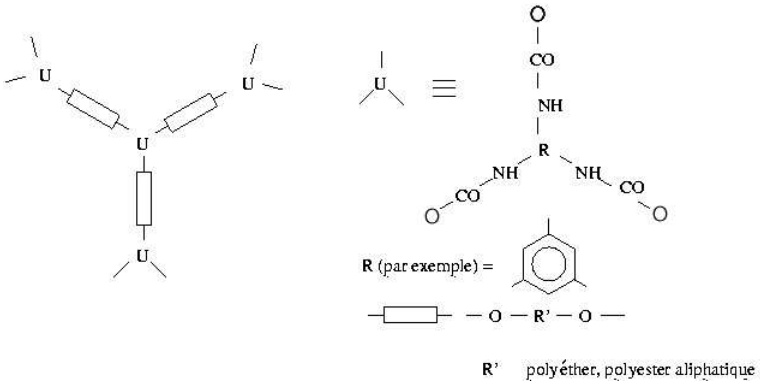


FIG. 1.6 – *Composition chimique des polyuréthanes*

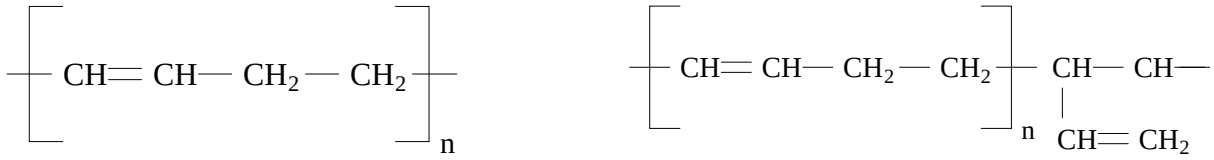


FIG. 1.7 – *La molécule de polybutadiène et le cas d'une configuration vinyl*

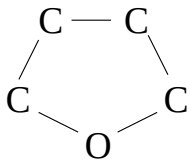


FIG. 1.8 – *La molécule de THF*

A ce point, il apparaît que le choix de corps de base possible est très large. Afin de pouvoir garder une certaine généralité dans notre travail, nous avons souhaité utiliser le polymère le plus simple possible. Pour cela, il nous a semblé plus utile pour le but de ce travail (à savoir caractériser la phase de formation de l'interface pâte de ciment /colle) de choisir un polymère ne présentant pas d'affinité avec les matériaux cimentaires, c'est-à-dire pas d'adsorption physique ou chimique. Cela permet d'obtenir une plus grande profondeur de pénétration.

Nous avons alors consulté les spécialistes du réseau technique du ministère de l'Equipement (service Physico-Chimie des Matériaux du LCPC) qui nous ont suggéré l'emploi d'une macromolécule relativement inerte : *le polybutadiène* (Fig. 1.7). Ce polymère a de plus l'avantage parmi les polymères les plus simples chimiquement d'avoir une T_g très faible de l'ordre de 160 K. Cela permet au mélange de rester a priori fluide jusqu'aux fortes concentrations et donc de permettre de plus grandes profondeurs de pénétrations.

Ce polymère a été commandé auprès de la société ALDRICH :
- $M_n = 1.530 - 2.070\ g.mol^{-1}$ cis :trans :vinyle 72 : 27 : 1
- $M_n \sim 3.000\ g.mol^{-1}$ cis :trans :vinyle 75 : 24 : 1

Par la suite, nous avons utilisé le second type de polybutadiène.

Choix d'un solvant adapté au polybutadiène

Une fois choisi le corps de base de la "colle", il nous faut pouvoir disposer d'un solvant associé. A chaque catégorie de polymère ne corespond qu'un nombre réduit de solvants associés. Nous avons pu noter à travers la littérature trois solvants associés généralement à ce polymère : les hydrocarbures, le tétrahydrofuranne (THF) et les cétones de masse élevée.

Nous avons choisi parmi ceux-ci d'utiliser le THF dont la formulation est indiquée sur la Fig. 1.8.

1.3 Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre l'intérêt de notre travail pour la compréhension d'un processus-clef d'une méthode de renforcement actuellement de plus en plus employée dans le domaine du génie civil.

Dans le but de décrire la phase de formation de l'interface béton / colle lors du dépôt en surface d'une quantité donnée de colle, nous avons choisi un mélange polymère / solvant test constitué de polybutadiène et de tétrahydrofuranne. Ce polymère est sensé être inerte vis-à-vis de la pâte de ciment qui constitue notre substrat dans lequel il devrait ainsi pénétrer relativement profondément.

Chapitre 2

Etablissement des équations du modèle

Après une rapide description du problème et des hypothèses utilisées, nous définirons les différents paramètres et grandeurs utilisées par la suite et nous poserons les équations principales liant ces grandeurs entre elles.

2.1 Description du problème

Le cas qui nous concerne est celui d'un milieu poreux, le matériau cimentaire, initialement insaturé placé au contact d'un liquide, la colle. On parle alors d'imbibition.

Dans notre modèle, nous décrivons le milieu poreux comme la superposition de trois phases : solide, liquide et gazeuse. Les phases liquide et gazeuse sont constituées de plusieurs espèces chimiques :

- La phase liquide est constituée de polymère et de solvant
- La phase gazeuse est constituée d'air sec et de vapeur de solvant

Chacun des constituants des phases liquide et gazeuse peut se mouvoir par diffusion et par mouvement Darcéen.

Les lois de comportement des fluides seront déterminées par des considérations thermodynamiques. Nous prenons également en compte les effets capillaires et l'équilibre thermodynamique du solvant sous forme liquide et gazeuse.

2.1.1 Hypothèses

Le milieu poreux est vu comme la juxtaposition de deux particules (liquide et gaz) et d'un squelette solide. Le squelette comprend une matrice solide et un espace poreux connecté occupé par les fluides. On choisit ici de supposer le squelette indéformable. D'autres hypothèses viennent compléter la modélisation.

- Nous supposons la température uniforme dans tout le milieu poreux.
- Nous choisissons de négliger les forces de gravité devant les forces capillaires. Cette hypothèse est d'autant plus réaliste que la saturation est faible.

2.1.2 Description du milieu poreux

Les milieux poreux qui nous concernent sont des matériaux cimentaires à l'intérieur desquels la distribution des tailles de pores varie de moins de 20 Å à quelques μm. Les connections existants entre ces pores sont complexes et une description détaillée du volume poreux total est difficilement accessible. Pour en apporter toutefois une description simple et utilisable dans notre étude, nous supposons que la matrice solide peut être décrite à travers :

- la porosité Φ définie comme le rapport du volume des pores sur le volume total.

– Nous supposons qu'à chaque point du milieu poreux, nous pouvons associer une seule dimension caractéristique r. Si S est la fraction de volume du réseau poreux contenant les pores de taille caractéristique inférieure à r, une description de la géométrie du milieu poreux est apportée par la connaissance de la relation $r(S)$ pour S variant de 0 à 1.

Nous discuterons plus loin (cf. chapitre 5) le moyen d'apporter une définition plus précise à cette dimension caractéristique r.

2.1.3 Description du mélange liquide

La phase liquide est composée de deux espèces : le solvant et le polymère. On peut décrire de différentes manières cette composition binaire.

– par une fraction molaire en polymère c_p^l (ou en solvant $c_s^l = 1 - c_p^l$),
– par une fraction volumique en polymère ψ_p^l (ou en solvant $\psi_s^l = 1 - \psi_p^l$),
– par une fraction massique en polymère ω_p^l. (ou en solvant $\omega_s^l = 1 - \omega_p^l$)

Nous considérons en première aproximation le mélange comme un mélange simple, c'est-à-dire un mélange pour lequel il n'existe pas de variation de volume lorsque la composition varie. On note n_i^l, v_i^l et m_i^l respectivement le nombre de moles, le volume et la masse de l'espèce i dans une unité de volume donnée. $\hat{V}_i$ et M_i sont le volume molaire et la masse molaire de l'espèce i. Les différentes grandeurs c_p^l, ψ_p^l et ω_p^l sont alors reliées entre elles par les relations suivantes :

$$
\begin{array}{rclcrclcrcl}
c_p^l & = & \frac{n_p^l}{n_p^l+n_s^l} & & \psi_p^l & = & \frac{v_p^l}{v_p^l+v_s^l} & & \omega_p^l & = & \frac{m_p^l}{m_p^l+m_s^l} \\
 & = & \frac{v_p^l/\hat{V}_p}{v_p^l/\hat{V}_p+v_s^l/\hat{V}_s} & & & = & \frac{c_p^l\hat{V}_p}{c_p^l\hat{V}_p+c_s^l\hat{V}_s} & & & = & \frac{c_p^l M_p}{c_p^l M_p+c_s^l M_s} \\
 & = & \frac{\psi_p^l/\hat{V}_p}{\psi_p^l/\hat{V}_p+(1-\psi_p^l)/\hat{V}_s} & & & = & \frac{\omega_p^l\frac{\hat{V}_p}{M_p}}{\omega_p^l\frac{\hat{V}_p}{M_p}+\omega_s^l\frac{\hat{V}_s}{M_s}} & & & = & \frac{\psi_p^l\frac{M_p}{\hat{V}_p}}{\psi_p^l\hat{V}_p+\psi_s^l\hat{V}_s}
\end{array}
$$

Si l'on ne retenait pas l'hypothèse, il faudrait postuler l'existence d'une équation d'état connue reliant les trois variables d'état du liquide :

– V^l volume occupé par le liquide
– P^l la pression du liquide
– ψ_p comme décrivant la composition du liquide

On pourrait alors de même qu'on l'a fait ci-dessus dans un cas simple relier les autres fractions à la fraction volumique, paramètre d'état de la composition.

2.1.4 Description du mélange gazeux

La phase gazeuse peut être décrite à travers les valeurs des pressions partielles de chacune des deux espèces (air et solvant vapeur) : P_a^g et P_s^g.

Elle peut être également décrite comme pour la phase liquide par des fractions volumique ψ_i^g, massique ω_i^g ou molaire c_i^g. Ces différentes grandeurs, ainsi que toutes les autres propriétés du mélange gazeux que nous serons amenés à rencontrer peuvent être reliées aux pressions partielles (P_a^g, P_s^g) par le choix d'une équation d'état pour le gaz.

2.2 Etablissement des équations du problème

Dans cette partie, nous partons des définitions précédentes relatives à la description des phases gazeuse et liquide ainsi que de la géométrie du milieu poreux pour définir le choix des variables principales puis pour établir les équations régissant l'évolution du système.

2.2.1 Choix des variables principales

La notion de masse d'une substance par unité de volume de milieu poreux est la plus à même de représenter facilement les flux de matière qui vont apparaître dans notre problème. Nous allons donc définir cette grandeur m_i^j pour l'espèce i dans la phase j.

En se référant à la définition de S en 2.1.2, nous pouvons définir S^l comme la fraction de volume des pores occupée par le fluide mouillant, c'est-à-dire la phase liquide. S^l sera appelée dorénavant la saturation. Si $\rho^l(\psi_p^l)$ est la masse volumique de la phase liquide, dépendant de la composition du mélange, la masse de liquide par unité de volume de milieu poreux m^l peut s'écrire :

$$m^l = \rho^l(\psi_p^l)\Phi S^l$$

Les masses de polymère m_p^l et de solvant liquide m_s^l par unité de volume de milieu poreux peuvent alors s'écrire :

$$\begin{array}{rcl} m_p^l & = & \omega_p^l(\psi_p^l)m^l \\ & = & \omega_p^l(\psi_p^l)\rho^l(\psi_p^l)\Phi S^l \\ m_s^l & = & \omega_s^l(\psi_p^l)\rho^l(\psi_p^l)\Phi S^l \end{array} \tag{2.1}$$

On peut de même écrire les définitions des masses par unité de volume pour les deux espèces présentes dans la phase gazeuse : l'air (m_a^g) et la vapeur de solvant (m_s^g). On utilise pour cela la masse volumique de la phase gazeuse $\rho^g(P_a^g, P_s^g)$ et les fractions massique dans le mélange :

$$\begin{array}{rcl} m_a^g & = & \omega_a^g(P_a^g, P_s^g)\rho^g(P_a^g, P_s^g)\Phi\left(1 - S^l\right) \\ m_s^g & = & \omega_s^g(P_a^g, P_s^g)\rho^g(P_a^g, P_s^g)\Phi\left(1 - S^l\right) \end{array} \tag{2.2}$$

On peut en outre définir la masse de polymère adsorbée en surface du milieu poreux m_p^{ads}. Cette masse, qui constitue une variable d'état de notre modèle, permet de relier la variation des paramètres géométriques à l'adsorption progressive de polymère.

2.2.2 Etablissement des équations

Définition des flux de masse

Dans le milieu poreux vont apparaître des flux de matière. On choisit de décrire ces flux de matière sous forme de flux de masse : w_i^j est, à travers une surface donnée, le flux massique de l'espèce i présente dans la phase j. w_i^j s'exprime en unité de masse par unité de surface et de temps.

Dans notre problème le solvant est présent en phase vapeur et en phase liquide, du fait des phénomènes d'évaporation et de condensation de cette espèce. On note $\mu_s^{l\to g}$ le flux de masse de solvant quittant la phase liquide pour entrer en phase gazeuse par unité de volume et de temps. Si ce terme est positif, il y a évaporation. Dans le cas contraire, il y a condensation.

Enfin, le dernier type de flux est un terme de puits concernant le polymère qui peut se trouver adsorbé à la surface du pore. Cela à pour effet de modifier la géométrie locale (Φ et $r(S)$) et d'altérer les propriétés d'interaction entre les fluides et le squelette solide (cf. chapitre 3). On note λ_p la masse de polymère adsorbée à la surface des pores par unité de temps et de volume.

Bilan en masse

Si l'on écrit le bilan en masse en tout point du milieu poreux pour chacune des espèces, on obtient les relations suivantes :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \frac{\partial m_p^l}{\partial t} & = & -divw_p^l - \lambda_p \\ \frac{\partial m_s^l}{\partial t} & = & -divw_s^l - \mu_s^{l\to g} \\ \frac{\partial m_s^g}{\partial t} & = & -divw_s^g + \mu_s^{l\to g} \\ \frac{\partial m_a^g}{\partial t} & = & -divw_a^g \\ \frac{\partial m_p^{ads}}{\partial t} & = & \lambda_p \end{array}\right.$$

Equilibre pour le solvant

Nous avons considéré plus haut l'existence d'un flux d'échange de l'espèce solvant entre la phase liquide et la phase vapeur ($\mu_s^{l\to g}$). Cet échange apparaît lorsqu'un déséquilibre thermodynamique local survient entre le solvant en phase vapeur et le solvant en phase liquide.

Nous supposerons dans notre modèle que l'équilibre thermodynamique est toujours atteint localement pour cette espèce et donc qu'il n'est pas besoin pour déterminer $\mu_s^{l\to g}$ de prendre en compte le temps intrinsèque nécessaire à l'instauration d'un équilibre thermodynamique.

En conséquence, $\mu_s^{l\to g}$ sera une fonction dépendant uniquement des variables d'état du problème et pas du temps. De plus, on pourra utiliser pour la détermination des différentes variables du problème une relation supplémentaire traduisant l'existence de cet équilibre permanent.

Cette relation peut s'écrire de manière générale en faisant l'hypothèse que le transfert de masse du solvant de la phase liquide à la phase vapeur se fait sans dissipation d'énergie. Dans ce cas, les potentiels massiques (ou enthalpies libres) du solvant en phase gazeuse g_s^g et liquide g_s^l seront égales :

$$g_s^g = g_s^l$$

Nous verrons plus loin comment choisir une équation d'état pour chacune des phases afin d'exprimer cette égalité sous forme de relation entre les variables d'état du problème.

Expression des flux de masse

Nous avons défini plus haut les flux de masse w_i^j. Ces flux vont apparaître pour compenser les hétérogénéités spatiales de variables d'état dans le milieu poreux.

Classiquement, dans les conditions isothermes de notre problème, on sait que ce type de flux est lié à deux types d'hétérogénéités spatiales.

- des hétérogénéités en pression pour une phase vont engendrer un flux global pour cette phase (un flux darcéen). Ce flux sera proportionnel au gradient de pression et fera intervenir deux termes : un terme relatif à la géométrie du milieu poreux, la perméabilité à la phase j k^j qui sera fonction de la saturation, et un terme relatif au comportement mécanique du fluide, sa viscosité η^j.
  On définira au chapitre 7 une vitesse moyenne v^j de la phase j comme le rapport entre le flux de masse dans cette phase et la masse par unité de volume de milieu poreux.

$$\begin{array}{rcl} v^l & = & \dfrac{w_p^l + w_s^l}{\rho^l \Phi S^l} \\ v^g & = & \dfrac{w_a^g + w_s^g}{\rho^g \Phi (1 - S^l)} \end{array}$$

  On a alors :

$$v^j \propto -\frac{k^j}{\eta^j} grad\left(P^j\right)$$

- des hétérogénéités en concentration C_i^j d'espèce dans une phase j vont entraîner un flux de chaque espèce dans cette même phase, soit l'apparition d'une vitesse propre à chaque espèce v_i^j et différente de la vitesse de la phase v^j. Cette différence sera décrite par une loi de Fick qui lie $v_i^j - v^j$ au gradient de concentration par l'intermédiaire d'un coefficient de diffusion D^j lié à la composition du mélange et d'un coefficient de résistance à la diffusion f^j dépendant de la géométrie du milieu poreux et du degré de saturation S^l.
  On aura donc :

$$v_i^j - v^j \propto -D^j f^j grad\left(C_i^j\right)$$

  Le choix d'une concentration de référence (molaire, massique ou volumique) pour chacune des deux phases, la définition des grandeurs D^j et f^j ainsi que leur dépendance en fonction des variables d'état du problème interviendront au chapitre 7.

Globalement, nous serons donc capables d'exprimer explicitement la valeur des différents flux de masse w_i^j en fonction des variables d'état du problème. Ces flux seront de la forme :

$$w_i^j = -A_i^j D^j f^j grad\left(C_i^j\right) - B_i^j \frac{k^j}{\eta^j} grad\left(P^j\right)$$

Dans cette relation, A_i^j et B_i^j sont des fonctions des variables d'états du fluide j et ne dépendent aucunement de la géométrie du milieu poreux.

Equilibre entre les phases gazeuse et liquide

Dans le milieu poreux, l'interface liquide-gaz n'est pas plane et peut être modélisée comme une membrane s'appuyant sur le solide selon un angle θ dont la valeur ne dépend que des interactions chimiques et physiques entre le solide et le liquide. L'existence d'une tension superficielle σ entre la phase liquide et la phase gazeuse permet une différence de pression de part et d'autre de l'interface.

La relation de Laplace permet de relier la pression de la phase gazeuse $P^g(P_a^g, P_s^g)$ à la pression de la phase liquide. Cette relation est bien vérifiée pour les pores de plus grande taille et on la supposera également valable pour les pores de petites dimensions.

$$P^l - P^g = P_c = -\frac{2\sigma^l cos(\theta)}{r}$$

σ^l et θ sont fonctions uniquement de la composition du mélange liquide (et donc de ψ_p^l). P_c dépend donc en plus de la composition du mélange de la donnée géométrique $r(S^l)$.

2.3 Bilan des équations régissant le modèle dynamique

Cette partie permet de regrouper toutes les relations utilisées dans le modèle ainsi que d'expliciter les besoins de caractérisation qui seront développés dans les chapitres suivants.

2.3.1 Choix des inconnues principales

Nous choisissons les variables d'état suivantes pour décrire le problème :
- S^l la saturation
- ψ_p^l la fraction massique de polymère en phase liquide
- P^l la pression de la phase liquide
- P_a^g la pression d'air en phase gazeuse
- P_s^g la pression de solvant en phase gazeuse

les inconnues principales de notre problème sont :
- m_i^j les masses des espèces i dans les phases j par unité de volume de milieu poreux. Ces termes peuvent être explicités en fonction des cinq variables d'état à travers les relations de (2.1) et (2.2).
- $\mu_s^{l\to g}$ la masse de solvant par unité de volume de milieu poreux et par unité de temps quittant la phase liquide pour la phase gazeuse.

2.3.2 Ensemble des équations du modèle

Les équations du modèle sont :
- les bilans de masse

$$\frac{\partial m_p^l}{\partial t} = -divw_p^l - \lambda_p \tag{2.3}$$
$$\frac{\partial m_s^l}{\partial t} = -divw_s^l - \mu_s^{l\to g} \tag{2.4}$$
$$\frac{\partial m_s^g}{\partial t} = -divw_s^g + \mu_s^{l\to g} \tag{2.5}$$
$$\frac{\partial m_a^g}{\partial t} = -divw_a^g \tag{2.6}$$
$$\frac{\partial m_p^{ads}}{\partial t} = \lambda_p \tag{2.7}$$

pour être totalement utilisables, ces relations doivent être complétées par les expressions des flux de masse en fonction des variables d'état

$$w_i^j = -A_i^j D^j f^j grad\left(C_i^j\right) - B_i^j \frac{k^j}{\eta^j} grad\left(P^j\right)$$

et par l'expression de λ_p en fonction des variables d'état du liquide (P^l et ψ_p) et de la saturation S^l
- l'equilibre thermodynamique de l'espèce solvant entre les phases gazeuse et liquide

$$g_s^g = g_s^l \tag{2.8}$$

- l'équilibre mécanique à l'interface entre la phase liquide et la phase vapeur.

$$P^l - P^g = P_c = -\frac{2\sigma^l cos(\theta)}{r} \tag{2.9}$$

Nous avons donc bien un sytème de sept équations pour sept inconnues (les 5 variables d'état, le flux d'évaporation $\mu_s^{l\to g}$ et la variable d'état m_p^{ads}).

Une relation doit en outre être ajoutée pour décrire la condition à la limite au niveau de la surface du dépôt de colle à l'extérieur du milieu poreux. A ce niveau, en effet, le solvant s'évapore seul dans l'atmosphère, et ce de manière particulière : il s'agit d'une surface plane soumise aux conditions climatiques.

2.4 Identification des paramètres de notre modèle

Cette partie résume les paramètres qui doivent être identifiés pour que le système d'équations puisse être résolu. Les différentes grandeurs se retrouvent dans le tableau 2.1.

mélange gazeux	mélange liquide	squelette	interactions avec le solide
$\eta^g(P_a^g, P_s^g)$	$\eta^l(\psi_p)$	$r(S)$	$\theta(\psi_p)$
$D^g(P_a^g, P_s^g)$	$D^l(\psi_p)$		$k^l(S^l)$
$\rho^g(P_a^g, P_s^g)$	$\sigma^l(\psi_p)$		$k^g(S^l)$
$g_s^g(P_a^g, P_s^g)$	$\rho^l(P^l, \psi_p)$		$f^g(S^l)$
	$g_s^l(P^l, \psi_p)$		$f^l(S^l)$

TAB. 2.1 – *Caractéristiques nécessaires*

Caractéristiques relatives au mélange polymère-solvant

la liste suivante énumère les différentes caractéristiques nécessaires au modèle concernant le mélange polymère-solvant :

- la viscosité dynamique fonction de la composition volumique du mélange (ie. de sa composition) $\eta^l(\psi_p^l)$,
- la tension superficielle $\sigma^l(\psi_p^l)$,
- le coefficient de diffusion mutuelle $D^l(\psi_p^l)$,
- la pression de vapeur saturante de corps pur en équilibre avec la phase liquide $P_{sat}(\psi_p^l, P_a^g)$,
- l'enthalpie libre $g_s^l(\psi_p^l, P^l)$,
- la masse volumique $\rho^l(\psi_p^l, P^l)$.

Caractéristiques relatives au mélange air-solvant vapeur

la liste suivante énumère les différentes caractéristiques nécessaires au modèle concernant le mélange air-solvant vapeur :

- la viscosité dynamique fonction de la composition du mélange gazeux $\eta^g(P_a^g, P_s^g)$,
- le coefficient de diffusion mututelle $D^g(P_a^g, P_s^g)$,
- l'enthalpie libre $g_s^g(P_s^g, P_a^g)$,
- la masse volumique $\rho^g(P_s^g, P_a^g)$.

Caractéristiques relatives aux interactions entre le milieu poreux et les fluides

Caractéristiques de transport On doit pouvoir définir l'évolution des grandeurs f^j et k^j avec la saturation. Ces termes représentent la résistance du milieu poreux aux flux fickiens et darcéens respectivement. L'angle de mouillage θ va évoluer avec la composition du mélange liquide (et est donc fonction de ψ_p^l).

Lorsque le polymère s'adsorbe progressivement en surface des pores, ces paramètres vont également évoluer en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée.

Besoins expérimentaux

Un grand nombre de paramètres intervient dans notre modèle.

Besoins expérimentaux pour le liquide et pour le gaz Le liquide et le gaz utilisés sont de compositions connues et sont utilisés dans des conditions de température et de pression relativement usuelles. On peut donc espérer trouver dans la littérature des grandeurs numériques et des modèles adaptés à notre problème pour décrire les différentes caractéristiques nécessaires énumérées plus haut relatives aux mélanges liquide et gazeux. Cependant, comme on le verra, les modèles décrivant l'évolution de certaines caractéristiques sont de nature semi-empirique, ce qui signifie qu'ils font intervenir un ou plusieurs paramètres qui ne peuvent être déterminés que par l'expérience.

Pour les cas nécessaires, nous serons donc conduits à effectuer des expériences sur le liquide seul.

Besoins expérimentaux pour le milieu poreux Les besoins concernant le milieu poreux seul sont de type géométrique et sont indépendants du ou des fluides de notre problème. On pourra donc utiliser des résultats de la littérature concernant la détermination de la structure interne à l'aide d'autres fluides (mercure, eau...). De même, les expériences à mener peuvent se faire avec d'autres fluides.

Besoins expérimentaux pour les interactions entre le milieu poreux et les fluides Les caractéristiques f^j et k^j doivent a priori être déterminées en utilisant le milieu poreux et le liquide de notre problème. Il est évident dans ce cas que la littérature ne peut nous fournir que des descriptions très éloignées de notre cas précis d'application.

Cependant, comme on le verra, les expériences permettant d'accéder à ces caractéristiques sont assez complexes à mettre en oeuvre. Nous serons donc amenés à utiliser des fluides tests pour lesquels les expériences sont plus aisées à réaliser que pour les fluides de notre problème.

Remarque générale sur les besoins expérimentaux

Etant donné le grand nombre de paramètres, certains vont avoir une influence plus importante que d'autres sur le résultat. Ainsi, il peut être utile d'utiliser des valeurs estimées à partir de résultats de la littérature pour faire une première étude sur l'influence respective de chacun des paramètres. Après seulement pourrons-nous nous concentrer sur les caractéristiques vraiment importantes et réduire ainsi le nombre d'expériences. C'est ce que nous ferons au chapitre 9 où nous rechercherons l'influence des paramètres les plus importants sur les résultats du calcul numérique.

2.5 Conclusions

Ce chapitre a permis de présenter briévement les différents besoins de notre modèle en terme de caractérisation ainsi que les équations régissant l'évolution dynamique du système.

Les chapitres suivants permettront d'apporter des réponses (expérimentales et/ou théoriques) aux différents besoins enoncés plus haut. Nous apporterons tout d'abord une description plus complète à la géométrie du milieu poreux. Nous décrirons l'équilibre phase liquide / phase gazeuse.

Chapitre 3

Propriétés de surface à l'interface liquide/gaz

Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons signalé que l'interface liquide/gaz intervenait dans notre modèle à travers la relation de KELVIN-LAPLACE (3.1) reliant la pression capillaire P_{cap} dans un pore cylindrique de rayon r à la tension de surface σ_{lg} du mélange polymère-solvant et à l'angle θ de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide.

$$P_{cap} = \frac{2\sigma_{lg}cos(\theta)}{r} \tag{3.1}$$

Nous avons également remarqué que ces deux grandeurs σ_{lg} et θ allaient dépendre des caractéristiques physico-chimiques du squelette et de la phase liquide, et notamment de la composition de cette dernière par exemple en terme de fraction volumique en polymère ϕ_p.

En fait, comme l'indique (3.1) nous n'avons réellement besoin que du produit $\sigma_{lg}cos(\theta) = f(\phi_p)$ et pas vraiment des deux grandeurs $\sigma_{lg}(\phi_p)$, $cos(\theta)(\phi_p)$ prises séparément.

Ce chapitre propose d'apporter une expression analytique à notre besoin. Nous tâcherons donc d'aboutir à deux expressions pour notre mélange test

- $\sigma_{lg}(\phi_p)$
- $cos\theta(\phi_p)$

ou alors à une expression $(\sigma_{lg}cos\theta)(\phi_p)$.

La partie 3.1 présente la notion de tension de surface ainsi que les grandeurs associées. Nous proposerons ensuite des méthodes théoriques et expérimentales d'estimation de $\sigma_{lg}(\phi_p)$ dans la partie 3.2 puis de $cos\theta(\phi_p)$ et du produit $(\sigma_{lg}cos\theta)(\phi_p)$ dans la partie 3.3.

A partir de résultats expérimentaux, nous choisirons enfin dans la partie 3.4 des expressions pour notre modèle pour finalement apporter dans la partie 3.5 quelques conclusions sur le travail réalisé dans ce chapitre .

3.1 Description de l'interface liquide/gaz

3.1.1 Définitions

L'interface entre deux phases constitue une discontinuité de matière qui se traduit mécaniquement par une non-annulation des forces internes venant des autres atomes de chacune des deux phases comme

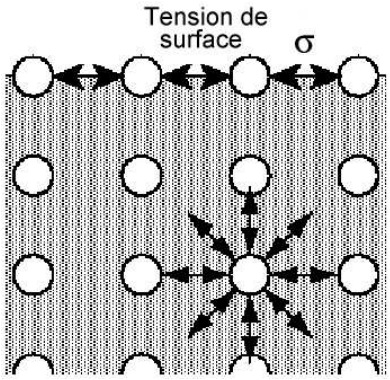


FIG. 3.1 – *la tension interfaciale*

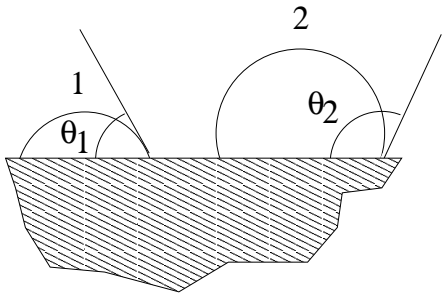


FIG. 3.2 – *Angle de contact pour deux liquides* $\sigma_1 > \sigma_2$

le montre la Fig. 3.1. Il en résulte une mise en tension de l'interface selon un terme de tension σ dont la valeur dépend des dimensions de l'interface et de la nature chimique des phases en présence.

Cette interface peut être considérée comme une troisième phase présentant des propriétés distinctes de celles des deux premières et caractérisée par la tension de surface σ.

Chacune des trois phases de notre problème (solide,liquide et gaz) est en contact avec les deux autres au niveau d'une ligne appelée ligne triple.

A ce niveau, l'interface liquide-gaz fait un angle θ avec la surface du solide (cf. Fig. 3.2). L'équilibre mécanique écrit en ce point impose l'existence d'une relation entre les différentes tensions de surface σ_{ij} décrivant chacune des interfaces liquide-gaz (lg), solide-gaz (sg) et liquide-solide (ls) :

$$\sigma_{lg} cos(\theta) = \sigma_{sg} - \sigma_{ls} \tag{3.2}$$

3.1.2 Dépendance de σ_{ij} et de θ

Les tensions de surface σ_{ij} des différentes interfaces ($i, j = l, s$ ou g) ne dépendent que de la nature des constituants fluides, du solide et de la température. L'angle θ dépend également de ces éléments. Cependant, sa valeur n'est pas la même selon que l'on se place en retrait ou en avancée de liquide. θ présente donc un phénomène d'hystérésis. Nous pouvons expliquer partiellement ce phénomène par le fait que la surface solide devant la phase liquide ne comporte que du gaz adsorbé lors de l'avancée alors que du liquide y est toujours lié lors du retrait.

3.1.3 Notion de mouillabilité

Nous introduisons la tension de surface du solide dans le vide σ_s. Nous pouvons alors réécrire la relation (3.2) en

$$\begin{aligned} \sigma_{lg} cos(\theta) &= \sigma_{sg} - \sigma_{ls} \\ &= (\sigma_s - \sigma_{ls}) - (\sigma_s - \sigma_{sg}) \\ &= (\sigma_s - \sigma_{ls}) - \pi_{eq} \end{aligned} \tag{3.3}$$

$\pi_{eq} = \sigma_s - \sigma_{sg}$ est appelée la pression d'étalement. Cette grandeur est liée à la diminution de l'énergie de surface du solide due à l'adsorption du gaz.

On comprend donc à partir de cette expression que la valeur de π_{eq} (et par suite, celle de $cos(\theta)$) va varier selon que l'on se place en phase de remplissage ou de retrait de la phase liquide. π_{eq} est en effet différente selon que la surface a été déjà mouillée ou pas.

Un bon mouillage (caractérisé par une valeur faible de θ) est favorisé par une faible énergie libre interfaciale σ_{ls}, une énergie de surface du solide importante et une énergie de surface σ_{lg} faible pour le liquide.

3.1.4 Conclusions

La relation (3.2) montre que nous pouvons relier directement le produit des fonctions recherchées $\sigma cos(\theta)$ à la différence de deux grandeurs σ_{sg} et σ_{ls}.

Deux optiques s'offrent donc à nous. Nous pouvons soit essayer de déterminer séparément les paramètres σ et $cos(\theta)$ soit parvenir à une expression des paramètres σ_{sg} et σ_{ls} pour en calculer les différence et en déduire $\sigma cos(\theta)$. Nous allons successivement nous intéresser à ces deux optiques.

Nous avons pu cependant constater le grand nombre de notions et de définitions liées à la description de l'interface liquide/gaz. Pour simplifier le travail d'identification à venir, nous allons supposer par la suite que :

- la valeur de σ_{lg} qui nous intéresse peut s'identifier à σ_{lv}, la valeur de la tension superficielle du liquide en équilibre avec la seule vapeur de solvant. Cela revient à négliger l'influence de la présence de l'air sur les propriétés de surface de l'interface liquide/gaz. Cette hypothèse paraît acceptable dans le domaine de faibles pressions de gaz dans lequel nous nous plaçons.
- de même, l'influence du gaz adsorbé sur le solide et par suite leurs interactions sont négligeables devant les autres interactions. Cela revient à considérer que la pression d'étalement π_e est négligeable devant la tension de surface du solide σ_s. Dans ce cas, nous pouvons écrire que $\sigma_{sg} = \sigma_s$.

3.2 Détermination théorique de la tension de surface de la phase liquide $\sigma_{lv}(\phi_p)$

3.2.1 Détermination théorique de σ_{lv} pour un liquide pur

La plupart des techniques d'estimation des paramètres liés à la tension de surface d'un liquide sont de nature empirique. Il est cependant possible d'utiliser des principes thermodynamiques pour aborder le problème.

Méthode semi-empirique de Macleod et Sugden

Dans la mesure où la tension de surface est une manifestation des forces intermoléculaires, elle est nécessairement reliée à d'autres propriétés dépendant de ces mêmes forces comme la pression interne, la compressibilité et l'énergie de cohésion.

[Macleod 23] a proposé à partir de l'étude d'un très grand nombre de résultats expérimentaux la relation (3.4) entre la tension de surface σ_{lv} et les densités des deux phases en présence : celle du liquide (ρ^l) et celle de la vapeur (ρ^v) de l'espèce considérée en équilibre avec le liquide.

$$\sigma_{lv}^{1/4} = [P](\rho^l - \rho^v) \tag{3.4}$$

ρ^j est la densité de la phase j en $mol.m^{-3}$. $[P]$ est une constante associée à l'espèce considéré. Cette constante baptisée *parachor* par Sugden en 1924 doit être déterminée expérimentalement ou peut être déduite par une méthode additive de la contribution structurale de chaque fonction chimique. De nombreuses valeurs de cette constante pour différentes fonctions ont été déterminées par [Quayle 53] et ont été précisées dans [Knotts 01]

[Katritzky 95] a montré que l'on pouvait trouver une équation dérivée de la mécanique statistique qui justifie la forme empirique (3.4) :

$$\sigma_{lv} = \frac{kT}{4}\tau^{4-2g}\frac{z\zeta}{z_c}(\rho^l - \rho^v)^4 \tag{3.5}$$

Dans cette relation, k est la constante de Boltzmann, T est la température, $\tau = 1 - T_r$ où $T_r = T/T_c$ est la température réduite, T_c la température critique de l'espèce considérée, $4 - 2g$ est un exposant, z l'activité (z_c étant l'activité critique) et ζ est une fonction utilisant la fonction de corrélation directe qui dépend faiblement de la densité.

A partir de (3.5) et de (3.4) nous pouvons identifier l'expression suivante pour le parachor :

$$[P] = \tau^{1-g/2}\left(\frac{z\zeta}{z_c}\frac{kT}{4}\right)^{1/4}$$

Il n'est pas évident sous cette forme que le parachor $[P]$ soit une grandeur additive des éléments structurels de la molécule étudiée, et il nous faudra donc accepter la relation (3.4) comme une expression semi-empirique de la tension de surface d'un liquide pur.

3.2.2 Estimation de la tension de surface pour un mélange liquide binaire

Généralités

La détermination de la valeur de la tension de surface du mélange σ_{lv}^M est complexe. On peut en effet difficilement prédire σ_{lv}^M en fonction des valeurs de la tension de surface de chacun des composants purs i σ_{lv}^i et de la composition du mélange, dans la mesure où la composition en surface est rarement la même que la composition au coeur du mélange. En effet, la tension de surface traduit la tension vers le coeur du liquide subie par les molécules de surface. Si deux espèces coexistent, elles ne vont pas être attirées de la même manière vers le coeur du liquide et ainsi la concentration en surface est différente de celle en profondeur.

En général, on s'attend à ce que la concentration de l'espèce ayant la plus grande tension de surface soit plus faible en surface qu'au coeur du liquide. Ainsi, on a en général

$$\sigma_{lv}^M < \sum_i x_i \sigma_{lv}^i \tag{3.6}$$

si x_i est une fraction molaire, volumique, massique ou autre.

Il existe cependant au moins deux méthodes pour estimer la valeur de $\sigma_{lv}^M(x_i)$: l'approche thermodynamique et les méthodes empiriques. La première doit être plus fiable que les secondes qui sont théoriquement valables uniquement pour les solutions ayant un comportement proche de celui des solutions idéales. En réalité, les méthodes empiriques qui demandent moins de calcul sont utilisées très fréquemment et ont presque toujours donné des résultats concluants.

Approche thermodynamique

Equilibre thermodynamique Nous supposons que l'interface et le coeur du mélange constituent deux phases distinctes α et β. Nous définissons $\mu_{i,\beta}(P, T, x_{s,\beta})$ comme le potentiel chimique de l'espèce i dans la phase β à la pression P et à la température T pour une composition de la phase β donnée par la fraction molaire de solvant dans cette phase. Soit $\mu_{i,\beta}^0(T)$ le potentiel chimique standard de l'espèce i dans la phase β à la température T. Nous définissons l'activité $\bar{a}_{i,\beta}$ de l'espèce i dans la phase β par la relation (3.7)

$$\bar{a}_{i,\beta} = e^{\frac{\mu_{i,\beta}(P,T,x_{s,\beta}) - \mu_{i,\beta}^0(T)}{RT}} \tag{3.7}$$

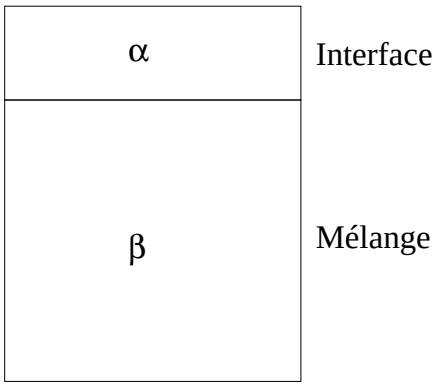


FIG. 3.3 – *Schéma du mélange*

Considérons l'espèce i pure placée dans les mêmes conditions que celles régnant dans la phase α, caractérisée par les mêmes variables d'état que la phase liquide auxquelles on ajoute une dernière variable d'état : la surface molaire A. Cette espèce pure dans l'interface α est soumise à une énergie de surface fixée par la température $\sigma_i(T)$ tandis que sa surface molaire est $A_i(T)$. Par définition, son potentiel chimique $\mu_{i,\alpha}(P^0, T, x_{i,\alpha} = 1)$ est alors le potentiel chimique standard de l'espèce i danas la phase α à la température T

$$\mu_{i,\alpha}(P^0, T, x_{i,\alpha} = 1) = \mu^0_{i,\alpha}(T) + \sigma_i(T)A_i(T)$$

Lorsque l'on effectue un mélange caractérisé par une fraction molaire de solvant de $x_{s,\alpha}$, la valeur de $\mu_{i,\alpha}(P, T, x_{s,\alpha})$ diffère du potentiel standard $\mu^0_{i,\alpha}(T)$. L'énergie de surface à laquelle est soumise cette espèce i est σ_M tandis que sa surface molaire est $\bar{A}_i(T, x_{s,\alpha})$. Nous définissons l'activité $\bar{a}_{i,\alpha}$ de l'espèce i dans la phase α par la relation (3.8)

$$\bar{a}_{i,\alpha} = e^{\frac{\mu_{i,\alpha}(P,T,x_{s,\alpha}) - \mu^0_{i,\alpha}(T)}{RT} + \sigma_M \bar{A}_i(P,T,x_{s,\alpha})} \tag{3.8}$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce i dans chacune des deux phases sont égaux :

$$\mu_{i,\alpha}(P, T, x_{s,\alpha}) = \mu_{i,\beta}(P, T, x_{s,\beta}) \tag{3.9}$$

En utilisant (3.7) et (3.8) dans (3.9), nous obtenons la relation suivante :

$$\sigma_M(P, T, x_{s,\alpha})\bar{A}_i(P, T, x_{s,\alpha}) = \sigma_i A_i(P, T, x_{s,\beta}) + RTln\frac{\bar{a}_{i,\alpha}(P, T, x_{s,\alpha})}{\bar{a}_{i,\beta}(P, T, x_{s,\beta})} \tag{3.10}$$

Nous faisons maintenant l'hypothèse avec [Nath 99] que la valeur des surfaces molaires de l'espèce i est la même dans les phases α et β, et ce malgré les différences de composition et de nature de phase.

(3.10) devient alors avec $\bar{A}_i = \bar{a}_{i,\alpha}$ et en utilisant la définition du coefficient d'activité $\gamma_{i,j}(P, T, x_{s,j})$ de l'espèce i dans la phase j par $\bar{a}_{i,j} = x_{i,j}\gamma_{i,j}(P, T, x_{s,j})$

$$\sigma_M(P, T, x_{s,\alpha}) = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} ln \frac{x_{i,\alpha}\gamma_{i,\alpha}}{x_{i,\beta}\gamma_{i,\beta}} \tag{3.11}$$

Cette relation étant valable pour le polymère et pour le solvant, nous en déduisons 2 relations à 2 inconnues ($x_{s,\alpha}$ et σ_M) si l'on fixe la composition du mélange $x_{s,\beta}$.

Résolution du système d'équations Pour utiliser les équations précédentes, nous devons disposer
- d'une expression de la surface molaire de l'espèce i
- de la valeur des coefficients d'activité $\gamma_{i,j}(P,T,x_{s,j})$
- des valeurs des tensions de surface des espèces pures σ_i.

Une solution pour la dernière condition peut être soit d'utiliser des tables donnant la valeur de la tension de surface d'espèces pures en phase liquide pour différentes températures, soit d'utiliser l'approche semi-empirique proposée en 3.2.1.

En ce qui concerne les deux premières conditions, nous allons leur apporter des solutions successivement.

Détermination de la surface molaire Plusieurs méthodes se proposent d'apporter une valeur à A_i. RASMUSSEN utilise pour cela des résultats expérimentaux de mesures de tensions de surface. PAQUETTE propose plus simplement de faire l'hypothèse que les molécules sont sphériques et donc que l'aire surfacique peut être estimée par l'aire projetée de de la molécule :

$$A_i = \pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \mathcal{N}_a^{1/3} V_{i,S}^{2/3} = 1,02.10^8 V_{i,\alpha}^{2/3}$$

où
- $\mathcal{N}_a$ est le nombre d'Avogadro
- $V_{i,\alpha}$ est un volume molaire de i issu de l'équation résultant d'un modèle de surface développé par GOLDSACK ET AL. (1983) et qui s'écrit à partir du volume molaire critique $V_{i,C}$ disponible dans des tables ([Poling 01]) et du volume molaire $V_{i,\beta}$ dans la phase liquide déterminé expérimentalement ou à travers des lois de mélnage.

$$V_{i,\alpha} = V_{i,C}^{3/5} V_{i,\beta}^{2/5}$$

Détermination des coefficients d'activité Le calcul des coefficients d'activité $\gamma_{i,j}$ peut se faire à partir de différents modèles qui se proposent de donner une expression de l'énergie libre molaire en excès $g^{ex} = G/N - \sum_{i=s,p} x_i \mu_i$. La littérature cite le modèle NRTL [Nath 99] ou la méthode UNIFAC [Poling 01].

Ici, nous utiliserons l'équation de WILSON, utilisée dans [Chunxi 00], plus simple d'utilisation. Cette équation lie g^{ex} aux volumes molaires V_i des espèces s et p ainsi qu'aux énergies d'interaction U_{ij} entre les molécules i et j. Ces énergies d'interaction peuvent être trouvées dans les tables [Poling 01].

$$g^{ex} = -RT \sum_i x_i ln \left(\sum_j x_j \Delta_{ij} \right) \tag{3.12}$$

avec

$$\Delta_{ij} = \frac{V_j}{V_i} exp \left(-\frac{U_{ij} - U_{ii}}{RT} \right)$$

Nous en déduisons l'expression de l'enthalpie libre de mélange molaire dans la phase liquide :

$$g(T,P) = \sum_i x_i (g_i^0(T,P) + RTlnx_i) - RT \sum_i x_i ln \left(\sum_j x_j \Delta_{ij} \right)$$

d'où l'expression du potentiel chimique de chaque espèce :

$$\begin{aligned}\mu_i = \frac{\partial g}{\partial x_i} &= g_i^0(T,P) + RTlnx_i + RT - RTln\left(\sum_j x_j\Delta_{ij}\right) - RTx_i\frac{\Delta_{ii}}{\sum_j x_j\Delta_{ij}} \\ &= g_i^0(T,P) + RTlnx_i - RTln\left(\sum_j x_j\Delta_{ij}\right) - RTx_{j\neq i}\frac{\Delta_{jj}}{\sum_j x_j\Delta_{ij}} \end{aligned} \tag{3.13}$$

Résolution du système d'équations En insérant (3.13) dans (3.11) nous obtenons le système suivant :

$$\begin{aligned}\sigma_M(P,T,x_{s,\alpha}) &= \sigma_s + \frac{1}{A_s}\left[RTlnx_{s,\alpha} - RTln\left(x_{s,\alpha}\Delta_{ss} + x_{p,\alpha}\Delta_{sp}\right) - RTx_{p,\alpha}\frac{\Delta_{pp}}{x_{p,\alpha}\Delta_{sp} + x_{s,\alpha}\Delta_{ss}}\right. \\ &\quad \left. -RTlnx_{s,\beta} + RTln\left(x_{s,\beta}\Delta_{ss} + x_{p,\beta}\Delta_{sp}\right) + RTx_{p,\beta}\frac{\Delta_{pp}}{x_{p,\beta}\Delta_{sp} + x_{s,\beta}\Delta_{ss}}\right] \\ \sigma_M(P,T,x_{s,\alpha}) &= \sigma_p + \frac{1}{A_p}\left[RTlnx_{p,\alpha} - RTln\left(x_{p,\alpha}\Delta_{pp} + x_{s,\alpha}\Delta_{sp}\right) - RTx_{s,\alpha})\frac{\Delta_{ss}}{x_{s,\alpha}\Delta_{sp} + x_{p,\alpha}\Delta_{pp}}\right. \\ &\quad \left. -RTlnx_{p,\beta} + RTln\left(x_{p,\beta}\Delta_{pp} + x_{s,\beta}\Delta_{sp}\right) + RTx_{s,\beta}\frac{\Delta_{ss}}{x_{s,\beta}\Delta_{sp} + x_{p,\beta}\Delta_{pp}}\right]\end{aligned}$$

C'est ce système que nous devons résoudre par exemple en utilisant une méthode itérative de type Newton-Raphton.

Approche semi-empirique

Il s'agit ici d'une extension de la relation de Macleod et Sugden (3.4). On utilise la relation (3.4) en choisissant une loi de mélange pour les caractéristiques nécessaires au calcul : le parachor du mélange liquide $[P_{Lm}]$, le volume molaire du liquide ρ_{Lm}, le parachor du mélange gazeux $[P_{Vm}]$ et le volume molaire du gaz ρ_{Vm}.

$$\sigma_M = ([P_{Lm}]\rho_{Lm} - [P_{Vm}]\rho_{Vm})^n \tag{3.14}$$

Dans ce cas, on distingue donc une valeur du parachor pour la phase liquide et pour la phase gazeuse. Selon les auteurs, n varie entre 3,6 et 4.

La loi de mélange recommandée par Hugill et Welsenes (1986) pour cette expression est la suivante.

$$\begin{aligned}P_{Lm} &= \sum_i\sum_j x_i x_j [P_{ij}] \\ P_{Vm} &= \sum_i\sum_j y_i y_j [P_{ij}] \\ P_{ij} &\approx \frac{[P_i] + [P_j]}{2}\end{aligned} \tag{3.15}$$

Dans ces relations, y_i et x_i sont les fractions molaires dans le gaz et dans le liquide respectivement. La dernière relation (3.15), l'égalité entre les deux termes n'est pas assurée. Pour obtenir une égalité, les auteurs préconisent d'utiliser une constante λ_{ij} devant le terme de gauche, constante qui sera déterminée à partir de résultats expérimentaux de mesures de tension de surface.

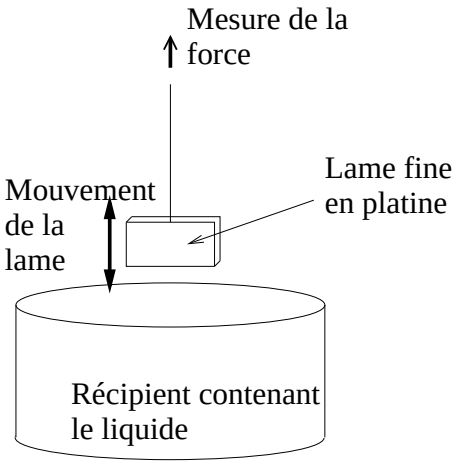


FIG. 3.4 – *Un exemple de tensiomètre*

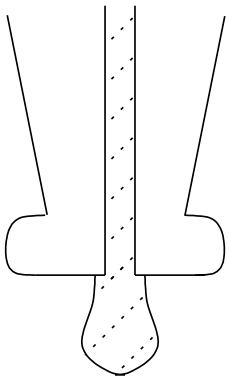


FIG. 3.5 – *Méthode de détermination par stalagmomètre*

3.2.3 Méthodes expérimentales de mesure de la tension de surface d'un liquide

Tensiomètres

Ce sont des instruments mesurant la force mécanique liée à la tension superficielle. On utilise pour cela une surface de dimensions connues dans un matériau de grande énergie de surface (par exemple le platine), ce qui permet de supposer pour les liquides courants que la mouillabilité est totale et donc que l'angle de contact θ sera nul.

Il faut faire attention dans la mesure où la force mesurée peut être dynamique au lieu d'être statique. En particulier lorsque la solution est composée de deux espèces de masses volumiques différentes, il peut y avoir une ségrégation (par la gravité par exemple) et la tension que l'on mesure est différente de celle que l'on croit mesurer.

Le principe de la mesure est le suivant : l'élément en platine présentant au liquide un périmètre p est plongé à vitesse réduite dans le liquide jusqu'à une profondeur h. La surface de contact entre le liquide et le platine est donc de ph puisque la mouillabilité est parfaite. L'élément est ensuite remonté lentement tout en mesurant la masse m de liquide qui y est lié du fait de la tension superficielle. A un moment donné, l'ensemble élément+liquide lié se désolidarise de la phase liquide. Cela signifie que l'équilibre entre les forces de surface et le poids du liquide lié à l'élément est atteint. Si g est la gravité, et m_c la masse mesurée à ce moment particulier nous aurons alors à ce moment :

$$\sigma ph = m_c g$$

A partir de cette relation, il est possible de déterminer σ.

Stalagmomètre

Le stalagmomètre est un compte-gouttes terminé par un capillaire et un large rodage plat de rayon R permettant de réaliser un "mouillage parfait" avec un angle de raccordement pratiquement nul.

Lorsque le liquide s'écoule lentement et verticalement, une goutte se forme puis se détache. L'arrachement se fait suivant une section de rayon $r < R$, lorsque le poids de la goutte est pratiquement égal à la force capillaire.

On admet que le poids de la goutte est proportionnel à R et à la tension de surface σ du liquide qui s'écoule :

$$mg = kR\sigma$$

On compte le nombre N de gouttes du liquide de masse volumique ρ qui s'écoulent pour un volume V donné délimité par deux traits de jauge gravés sur le tube.

$$N = \frac{V\rho g}{kR\sigma} \tag{3.16}$$

Le stalagmomètre est étalonné en déterminant la constante k avec de l'eau pure pour laquelle on a :

$$N_{eau} = \frac{V\rho_{eau} g}{kR\sigma_{eau}} \tag{3.17}$$

Des relations (3.16) et (3.17), nous obtenons le résultat

$$\sigma = \frac{N_{eau}\rho}{N\rho_{eau}}\sigma_{eau} \tag{3.18}$$

3.3 Détermination de l'angle de contact et de la tension de surface d'un solide

3.3.1 Approche semi-empirique

Nous considérons ici un solide s sur lequel un liquide l en équilibre avec sa vapeur v est déposé. Nous essayons de déterminer l'angle de contact θ au point triple gaz/liquide/solide, la tension de surface du solide σ_s ainsi que la tension superficielle entre le solide et la phase liquide σ_{sl}.

Fox et Zisman (1952)

[Fox 52] ont remarqué expérimentalement que le tracé de $cos(\theta)$ en fonction de la tension de surface du liquide σ_{lv} se rapproche d'une droite lorsque les liquides employés présentent le même type d'interactions avec le solide. La valeur de σ_{lv} pour laquelle l'on a $cos(\theta) = 1$ le long de la droite ainsi repérée est appelée la tension de surface critique σ_{cr} (Zisman (1963)). Cette valeur est expérimentalement très proche de la valeur de σ_s en supposant bien évidemment que $|\sigma_{sl} - \sigma_s| \ll \sigma_s$.

A partir de ces remarques, deux types de recherches ont été menées sur les propriétés de surface des liquides et leurs intéractions avec les solides. Sont classiquement distinguées

- les méthodes basées sur le calcul de composantes d'énergie libre de surface (moyennes géométriques ou harmoniques, approche acide/base)
- les méthodes basées sur une approche par équation d'état

Moyennes géométriques ou harmoniques [Wu 71,73] a proposé que l'énergie mise en jeu dans les interactions entre deux matériaux est la somme d'une composante de dispersion et d'une composante polaire. Comme la tension de surface (et donc l'énergie libre de surface) est proportionnelle à l'énergie intermoléculaire, l'énergie libre de surface peut être évaluée à travers une combinaison des deux termes liés à ces deux composantes. Une moyenne harmonique ou géométrique est utilisée.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l + \frac{4\sigma_s^d\sigma_l^d}{\sigma_s^d + \sigma_l^d} + \frac{4\sigma_s^p\sigma_l^p}{\sigma_s^p + \sigma_l^p}$$

ou

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p})$$

Pour avoir une estimation fiable de σ_{sl} et σ_s (donc de σ_s^d et de σ_s^p) à partir de ces deux relations, nous devons utiliser deux liquides polaire et non-polaire et connaître $\sigma_s - \sigma_{sl}$ obtenue par une mesure expérimentale de $\sigma_{lv} cos\theta$ à travers la relation de Young (3.2).

Approche acide-base [Van Oss 86] a apporté une autre description intégrant une composante de Lifschitz-Van der Waals $\sigma^{LW} (= \sigma^d)$ et une composante liée aux acides et aux bases de Lewis $\sigma^{AB} (= \sigma^p)$. Cette dernière composante peut être décomposée en un terme traduisant l'acceptation d'électrons σ^+ et un autre traduisant la capacité de donneur σ^-. On a $\sigma^{AB} = 2\sqrt{\sigma^- \sigma^+}$ Pour la détermination de ces paramètres, trois liquides doivent être employés dont deux polaires. Le modèle fait également l'hypothèse que l'énergie interfaciale peut être calculée par une moyenne géométrique : $\sigma_{sl} = (\sqrt{\sigma_s} - \sqrt{\sigma_{lv}})^2$.

Cette fois, la détermination des 3 paramètres nécessite l'utilisation de mesures avec 3 liquides différents.

Approche par équation d'état Nous cherchons à déterminer une relation de la forme

$$\sigma_{sl} = F(\sigma_{lv}, \sigma_{sv})$$

En utilisant une équation d'état basée sur une approche phénoménologique, la formulation suivante a été développée dans [Kwok 98] :

$$\sigma_{sl} = \sigma_{lv} + \sigma_{sv} - 2\sqrt{\sigma_{lv}\sigma_{sv}} e^{-\beta(\sigma_{lv} - \sigma_{sv})^2}$$

Dans cette relation, β est une constante empirique estimée à 0,0001247 $(m^2.mJ^{-1})^2$.

On en déduit une expression de $cos(\theta)$:

$$cos(\theta) = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} = 2\sqrt{\frac{\sigma_{sv}}{\sigma_{lv}}} e^{-\beta(\sigma_{lv} - \sigma_{sv})^2} - 1 \tag{3.19}$$

On peut alors déterminer σ_{sv} avec un seul liquide pour lequel on connaît σ_{lv} par une simple mesure expérimentale de cos(θ).

Conclusions

Les méthodes de détermination des différentes grandeurs σ_s (et ses composantes) σ_{sl} et $cos(\theta)$ dépendent largement de résultats expérimentaux et demeurent pour cela semi-empiriques.

3.3.2 Méthodes expérimentales

Méthode du tube capillaire

Nous utilisons un tube fin de rayon r et un récipient plus large (Fig. 3.6) dans lequel le liquide de masse volumique ρ remonte sur une hauteur de H. Le poids de liquide concerné est alors de $H\rho g$. La relation (3.2) permet alors de relier la force d'origine capillaire à ce poids

$$\sigma cos(\theta) = \frac{rH\rho g}{2}$$

Si σ est connue pour ce fluide, nous pouvons déduire θ de cette relation.

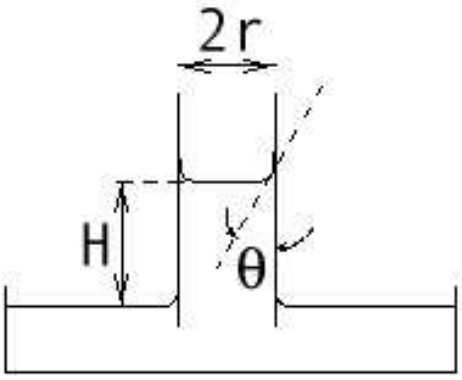


FIG. 3.6 – *Méthode de détermination par tube capillaire*

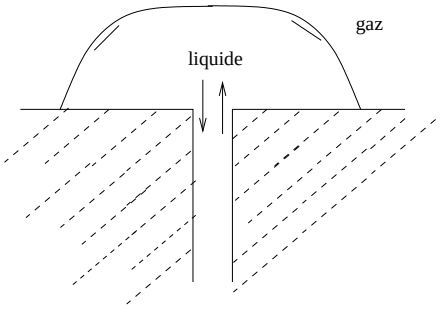


FIG. 3.7 – *Mesure dynamique de la tension de surface. Méthode de [Li 92].*

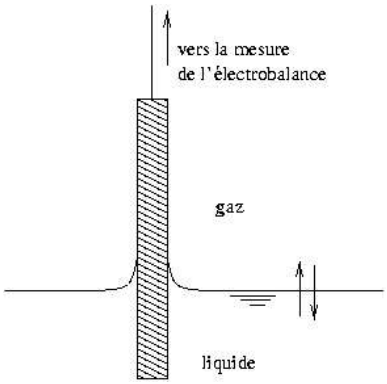


FIG. 3.8 – *Mesure dynamique de la tension de surface. Méthode d'*OKAGAWA ET MASON.

Méthode de [Li 92]

Un liquide est progressivement poussé puis aspiré à travers un tube sur une surface propre constituée du matériau solide à caractériser (Fig. 3.7). On utilise la projection de la forme de la bulle de liquide sur un écran pour mesurer par analyse d'image la valeur de l'angle θ ainsi que sa courbe d'hystérésis.

Une méthode alternative consiste à effectuer ce porcessus de poussée et d'aspiration sur une goutte suspendue à un capillaire (Sessile drop method).

Méthode d'OKAGAWA ET MASON **(1978)**

Cette méthode se ramène à un calcul de force par une balance. La Fig. 3.8 montre le dispositif associé. Un échantillon solide (de préférence de forme cylindrique ou une fine plaque) de section S est suspendu à une électrobalance. On fait alors monter et descendre un réservoir de liquide dans lequel baigne le solide par un dispositif mécanique contrôlant précisément la vitesse de déplacement qui doit être constante et la profondeur de plongée de l'échantillon l. Si P est le périmètre de l'échantillon La force $F(l)$ mesurée par la balance est alors de

$$F(l) = P\sigma_{lv}cos\Theta + lS(\rho_s - \rho_l)g$$

3.4 Expériences réalisées

Comme nous l'avons vu plus haut, il est possible d'obtenir une estimation théorique de la tension de surface du mélange liquide σ_{lv} en fonction de sa composition. Il est également possible d'estimer σ_s, σ_{sl} et donc $cos\theta$ à partir de la connaissance de grandeurs énergétiques σ_s^i et σ_l^i $(i = d, p, ...)$ liées aux interactions entre les molécules présentes.

Ces approches théoriques sont toutefois difficiles à appliquer dans notre cas de figure étant donné que la composition de la phase liquide varie et qu'il est délicat de donner une expression des grandeurs énergétiques "moyennes" dans de tels mélanges.

Nous nous sommes donc tournés vers l'expérimentation dans le but de déterminer
- $\sigma_{lv}(\phi_p)$, et de comparer la valeur obtenue avec des relations théoriques.
- $cos(\theta)(\phi_p)$, que l'on peut essayer par la suite de comparer avec des résultats de la littérature en déduisant une estimation de σ_s.

3.4.1 Mesure de la tension de surface du mélange

Expérience réalisée

Nous avons effectué une série de mesures de tension de surface en utilisant un tensiomètre identique à celui dont le principe à été donné sur la Fig. 3.4. Ces mesures ont été réalisées grâce au matériel et au personnel de la division PCM du LCPC.

Nous avons fait varier la concentration de polymère dans le mélange et mesuré l'évolution de la tension de surface σ. Les résultats obtenus sont donnés dans la table suivante. La composition du mélange est donnée ici par la concentration massique en solvant ω_s.

ω_s (-)	0	0.15	0.29	0.32	0.62	1
σ_{lv} $(mN.m^{-1})$ $\pm 0.5\, mN.m^{-1}$	37.7	34.5	31.3	31.3	28.0	27.6

Relation analytique

Relation de *Huggill et Welsenes* Afin d'utiliser une expression analytique indiquée dans la partie 3.2.2 pour la description de cette évolution, nous avions choisi dans un premier temps la relation (3.14).

Nous avons supposé que la masse volumique de la phase gazeuse était suffisamment faible devant celle de la phase liquide pour être négligée. La relation (3.14) devient :

$$\sigma = ([P_{Lm}]\rho_{Lm})^n$$

D'autre part, nous supposons une variation linéaire de la masse volumique ρ_{Lm} du mélange dans la phase liquide en fonction de la fraction molaire en solvant x_s.

$$\rho_{Lm} = \rho_p + (\rho_s - \rho_p)x_s$$

Avec $\rho_s = 888.\ kg.m^{-3}$ et $\rho_p = 910.\ kg.m^{-3}$.

Nous rappelons les relations liant les fractions massiques en l'espèce i ω_i aux fractions molaires x_i et qui font intervenir les masses molaires M_i.

$$\omega_s = \frac{M_s}{M_s + M_p \frac{1-x_s}{x_s}}$$

$$x_s = \frac{M_p}{M_p + M_s \frac{1-\omega_p}{\omega_p}}$$

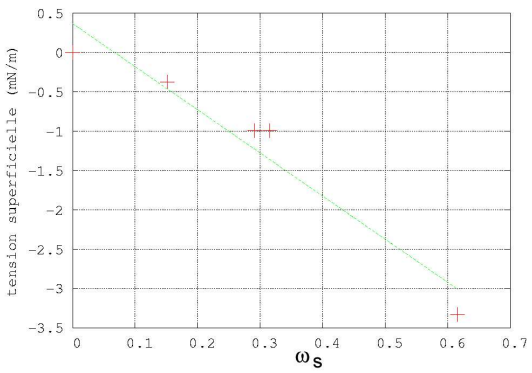


FIG. 3.9 – *Interpolation linéaire de la fonction* $f_{ln}(\omega_s)$

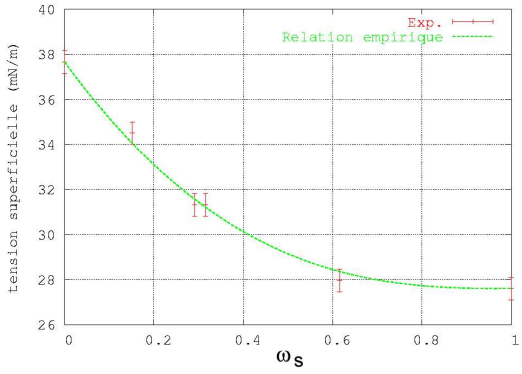


FIG. 3.10 – *Relation analytique empirique et comparaison avec les résultats expérimentaux*

Cela nous permet d'écrire :

$$P_{Lm} = x_s^2[P_s] + x_p^2[P_p] + x_s x_p([P_p] + [P_s])$$

On peut alors essayer d'obtenir les valeurs $[P_s]$ et $[P_p]$ et n par la méthode des moindres carrés à partir des résultats expérimentaux.

Cette méthode n'a pas donné les résultats espérés en terme de corrélation avec les résultats expérimentaux. Cela est probablement dû au fait que les molécules de polymère sont de très grandes molécules relativement aux molécules de solvant et donc que la relation (3.14) n'est pas vraiment adaptée à notre cas d'étude.

Relation empirique Nous nous contenterons donc d'une approche empirique en choisissant une fonction interpollant au mieux les résultats expérimentaux précedents.

Le choix d'une fonction d'interpolation peut se faire de la manière suivante :

- la fonction doit être convexe pour respecter la relation (3.6)
- la fonction doit passer par les points $(\omega_s = 1, \sigma_{THF})$ et $(\omega_s = 0, \sigma_{PB})$ pour tenir compte des tensions de surface des deux espèces pures.

Une proposition simple peut alors être l'emploi d'une fonction à un paramètre : la puissance de la concentration d'un composant. Nous proposons donc la relation (3.20).

$$\sigma_{lv}(\omega_s) = \sigma_s + (\sigma_p - \sigma_s)(1 - \omega_s)^n \tag{3.20}$$

Cette hypothèse est confirmée par le tracé de la relation

$$\ln\left(\frac{\sigma_{lv}(\omega_s) - \sigma_s}{\sigma_p - \sigma_s}\right) = f_{ln}(\omega_s)$$

sur la Fig. 3.9

Une approche aux moindres carrés nous permet d'obtenir $n \approx 2.7$. On obtient alors une relation analytique dont la courbe est tracée sur la Fig. 3.10

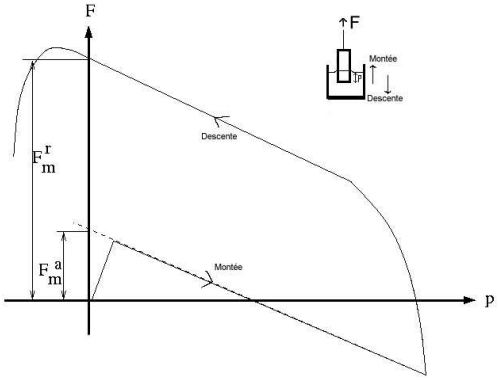


FIG. 3.11 – *Détermination de F_m à partir des résultats expérimentaux pour l'expérience de Wilhelmy (expérience type I)*

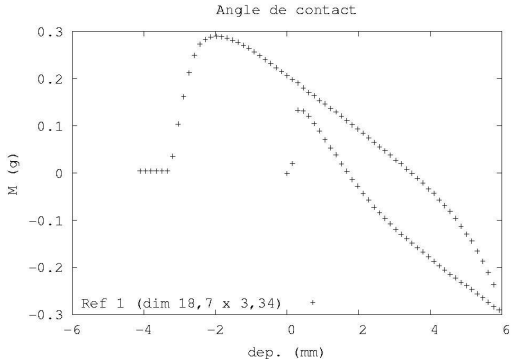


FIG. 3.12 – *Résultats de mesure de contact d'angle pour le polybutadiène pur*

3.4.2 Mesure de l'angle de contact

Expériences réalisées

Nous avons utilisé deux dispositifs pour la détermination de l'angle de contact.
- un système similaire à la Fig. 3.4 en remplaçant la lame de platine par l'échantillon de pâte de ciment sèche (méthode de *Wilhelmy*).
- un système d'adsorption, décrit sur la Fig. 3.13 faisant intervenir une pâte de ciment réduite en poudre.

Résultats des expériences selon la méthode de *Wilhelmy*

Théorie Lorsque l'échantillon de forme parrallélépipédique (caractérisé par sa largeur principale L et sa largeur secondaire l) est trempé avec une profondeur d'immersion p dans le liquide de masse volumique ρ, deux forces vont *théoriquement* s'ajouter à son poids : la poussée d'archimède F_a et la force de mouillage F_m. Nous pouvons expliciter ces deux forces à travers les relations suivantes :

$$\begin{aligned} F_a(p) &= \rho g L l p \\ F_m(p) &= \sigma(L+l)cos(\theta) \end{aligned} \tag{3.21}$$

La détermination de la valeur de la force liée à la capilarité à l'avancement F_m^a qui nous intéresse pour la détermination de l'angle de contact à l'avancement θ^a peut se faire au moyen d'une interprétation graphique des résultats expérimentaux expliquée sur la Fig. 3.11 : nous effectuons une interpolation linéaire en $p = 0$ des valeurs expérimentales pour la phase de montée du liquide.

Remarque : Cette expérience permet également de déterminer l'angle de contact lors du retrait (θ^r).

Exploitation des résultats expérimentaux La Fig. 3.12 montre le résultat expérimental obtenu pour le polybutadiène pur. On distingue deux parties linéaires principales sur la Fig. 3.12 pour le calcul de F_m^a et une pour le calcul de F_m^r. Des interpolations linéaires distinctes suivie de l'application de la méthode d'identification de $cos(\theta)$ à partir de la relation (3.21) en utilisant la valeur de σ_p déterminée plus haut, nous pouvons déduire deux valeurs possibles pour θ_a : $\theta_a = 77°$ ou $\theta_a = 86°$. On peut penser que ces valeurs indiquent un bon ordre de grandeur, dans la mesure où le polymère pur étant très

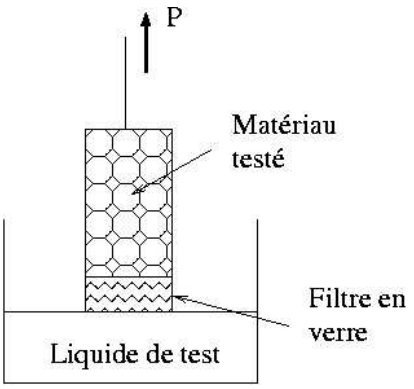


FIG. 3.13 – *Dispositif de mesure d'absorption*

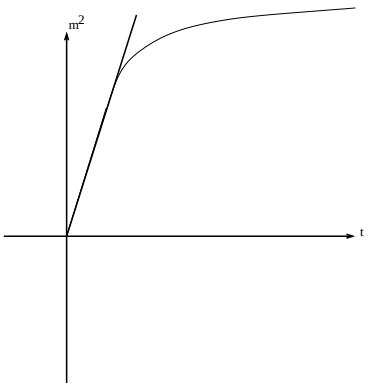


FIG. 3.14 – *Détermination de A par les résultats expérimentaux*

visqueux, la pénétration dans le milieu poreux reste très faible le temps de l'expérience et donc la mesure expérimentale de la masse n'inclut pas de masse de polymère ayant pénétré dans la pâte de ciment.

Pour deux autres mélanges testés avec cette méthode, on obtient de manière similaire :

ω_s	θ_a
0.15	80.5 ($\pm$ 0.5)
0.29	72 ($\pm$ 0.5)

Il est délicat d'utiliser cette méthode pour des concentrations inférieures en polymère. En effet, plus le liquide devient fluide et moins la masse ayant pénétré dans le milieu poreux est négligeable. Pour des mélanges contenant une proportion plus importante en solvant, nous utilisons une autre technique, celle de l'expérience d'absorption.

Résultats des expériences d'absorption

Théorie Nous considérons l'expérience décrite sur la Fig. 3.13 Il s'agit de décrire la pénétration par capillarité d'un liquide dans un milieu poreux et de relier l'évolution de la masse ayant pénétré au cours du temps à une estimation de l'angle de contact θ.

Analogie avec la diffusion Etudions un processus de diffusion qui, on le verra plus loin, décrit le même type d'évolution que cette expérience.

Nous utilisons la notion de concentration en liquide dans le milieu poreux $C(x,t)$ est la masse de liquide par unité de volume du milieu poreux au point repéré par sa coordonnée x au temps t. Nous supposons qu'initialement (pour $t = 0$) la concentration C est nulle en tout point sauf au niveau du contact avec le liquide, où $C(x = 0, t = 0) = C_0$, concentration qui reste invariable au cours du temps.

Le système d'équations différentielles (3.22) qui traduit la diffusion dans un milieu donné avec un coefficient de diffusion D indépendant de la concentration et intègre les conditions aux limites définies plus haut.

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} & \forall x > 0, t > 0 \\ C = C_0 & x = 0 \forall t > 0 \\ C = 0 & t = 0 \forall x > 0 \end{cases} \tag{3.22}$$

La solution de ce système est :

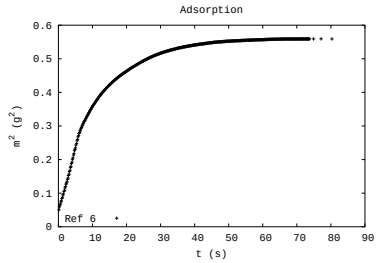


FIG. 3.15 – *Résultats de mesure d'adsorption pour le THF pur*

$$C = C_0 erfc \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \tag{3.23}$$

avec comme dérivée de Laplace :

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} e^{-x\sqrt{p/D}}$$

Donc, $\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{DC_0}{\sqrt{\pi Dt}}$. En intégrant cette expression de $t = 0$ à t, on obtient la masse totale à t ayant pénétré dans le milieu poreux :

$$m(t) = 2C_0 \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}$$

La masse de liquide ayant pénétré dans le matériau est donc proportionnelle à la racine carrée du temps, soit :

$$t = Am^2$$

avec $A = \frac{\pi}{4DC_0^2}$.

Correspondances avec notre problème Dans notre cas de matériau cimentaire la relation à résoudre est :

$$\frac{\partial S_l}{\partial t} = \frac{K\sigma cos\theta}{\eta} \frac{\partial^2 S_l}{\partial x^2} \tag{3.24}$$

où K est la perméabilité du milieu poreux et η la viscosité du liquide. S_l est la saturation du milieux poreux en liquide.

Si l'on fait l'hypothèse d'une perméabilité qui ne dépend pas de la saturation, on retrouve à travers la relation (3.24) le même type de problème que celui de la diffusion décrit plus haut par le système (3.22).

Nous en déduisons donc que dans notre cas, la constante A s'écrit :

$$A = \frac{\eta}{\rho^2 \sigma cos\theta} c$$

avec c une constante qui dépend uniquement de la géométrie du matériau que l'on étudie.

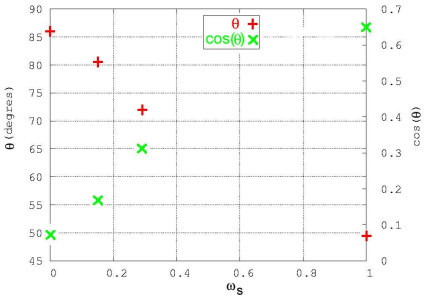


FIG. 3.16 – *Evolution de l'angle d'avancement θ et de cosθ avec la concentration massique en THF*

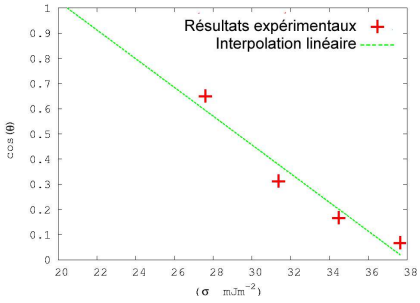


FIG. 3.17 – *Evolution de l'angle d'avancement θ en fonction de σ_{lv}*

Etalonnage Une référence est nécessaire pour la détermination de c. Nous avons fait des essais sur du n-heptane. On recherche la valeur de c par ce liquide dont on connaît toutes les caractéristiques nécessaires : densité 0,684, η = 0,41 mPa.s et σ =20,40$mN.m^{-1}$.

En utilisant ces grandeurs et les résultats expérimentaux on obtient :

$$A^{-1} = 0,0206975 \pm, 0,002\, s.g^{-2}$$

On en déduit la valeur de $c = 1124\, m^{-5}$.

Etude sur le THF pur La figure Fig. 3.15 montre le résultat de la même expérience conduite sur le THF seul. On effectue une régression linéaire sur la première partie de la courbe pour le THF pur. $A^{-1} = 0,035 \pm 0,004\, s.g^{-2}$, ce qui donne avec les valeurs de la viscosité (0,353 mPa.s), de la masse volumique (882,0 $kg.m^{-3}$) et de la tension de surface du THF (27,5 $mN.m^{-1}$) :

$$cos\theta = \frac{c\eta}{\rho^2 \sigma A} \approx 0,64$$

soit $\theta = 49,5°$

Résultats pour des solutions diluées de polymère Pour les deux autres mélanges $\omega_s = 0,32$ et $\omega_s = 0,62$, si nous utilisons la même expérience, il est impossible de retrouver l'évolution de la masse en puissance 1/2 du temps. On peut donc supposer que les hypothèses faites pour l'analyse des résultats de ce type d'essai sont fausses pour les mélanges avec polymère. On peut supposer en effet que les pores très fins du verre fritté se bouchent avec le polymère, et on remarque en effet que le nettoyage du support est délicat lorsque l'on a utilisé un mélange contenant du polymère.

Bilan de ces expériences

En regroupant les résultats précédents, on obtient la courbe de la Fig. 3.16.

La diminution progressive de l'angle θ est logique et va dans le sens de la théorie puisqu'à travers la relation (3.3) on retrouve bien le fait qu'une diminution de la tension de surface du liquide σ_{lv} conduit à une diminution de θ.

Si l'on trace la variation de θ avec σ_{lv}, on obtient la Fig. 3.17. Sur cette figure apparaît également la droite permettant la meilleure interpollation linéaire des résultats expérimentaux obtenue par la méthode des moindres carrés. Cette droite a pour équation :

$$cos(\theta) = 2,16834 - 0,0570672\sigma_{lv} \tag{3.25}$$

On en déduit que la valeur de σ_{lv} correspondant à σ_{cr} d'après les commentaires du 3.3.1 est de

$$\sigma_{cr} = 20,5\, mJ.m^{-2}$$

C'est cette valeur que l'on prendra pour la tension de surface du solide constitué par la pâte de ciment.

3.5 Conclusions

La détermination des relations enoncées en introduction requiert surtout des méthode expérimentales dans la mesure où les formulations théoriques sont difficilement adaptables aux mélanges binaires particuliers que constituent les polymères en solution qui sont de grandes molécules.

Nous avons finalement choisi les expressions suivantes pour la tension de surface σ_{lg} (3.26) et l'angle de contact θ (3.27) :

$$\sigma_{lg}(\omega_s) = 27,6 + (37,5 - 27,6)(1 - \omega_s)^{2,7} \qquad \sigma_{lg}\ en\ mN.m^{-1} \tag{3.26}$$

$$cos(\theta) = 2,16834 - 0,570672\sigma_{lg} \qquad \sigma_{lg}\ en\ mN.m^{-1} \tag{3.27}$$

Chapitre 4

Viscosité dynamique et coefficient de diffusion

Introduction

Nous avons vu au chapitre 2 la nécessité de pouvoir disposer de la valeur des caractéristiques de transports (coefficient de diffusion mutuelle D et viscosité dynamique η) des deux fluides (gaz et liquide) et des espèces présentes dans ces deux phases. Nous devons également déterminer leur évolution avec la composition de la phase qu'elles représentent. La viscosité et la diffusion faisant appel à des mécanismes physiques similaires, nous avons choisi de les présenter dans un même chapitre.

Ces deux caractéristiques sont définies précisément en 4.1. La partie 4.2 s'attache à apporter une expression des coefficients de diffusion en phases gazeuse et liquide, puis la partie 4.3 propose une détermination de la viscosité pour ces deux mêmes phases.

La partie 4.4 permet de conclure en rappelant les expressions de ces 4 caractéristiques (D^g,D^l,η^g et η^l) qui seront employées par la suite dans la modélisation.

4.1 Définitions

4.1.1 Coefficient de diffusion mutuelle

Le phénomène de diffusion est le transport de masse créé par des gradients de concentration, ou plus précisément par des gradients de potentiel chimique. [Turner 75] a montré que la diffusion n'est pas simplement affectée par des variations de concentration mais que le processus pouvait être affecté par des changements au niveau des interactions moléculaires. Les théories modernes de la diffusion [Ghai 73] préfère donc définir la position d'équilibre à atteindre par un système perturbé en termes d'annulation de gradients de potentiels chimiques, afin de tenir compte de toutes les variations des environnements chimique et physique des molécules. Nous choisirons donc de lier les flux de masses résultant de ce déséquilibre à ces mêmes gradients.

Pour un système binaire contenant les espèces 1 et 2, nous introduisons les coefficients phénoménologiques d'ONSAGER $\underline{\underline{a}}_{ij}$ [Rehage 70] qui relient les flux de masses $\underline{J}_i$ de chaque espèce $i = 1, 2$ aux gradients des potentiels chimiques μ_i.

$$\begin{aligned} \underline{J}_1 &= -\underline{\underline{a}}_{11}\underline{grad}(\mu_1) - \underline{\underline{a}}_{12}\underline{grad}(\mu_2) \\ \underline{J}_2 &= -\underline{\underline{a}}_{21}\underline{grad}(\mu_1) - \underline{\underline{a}}_{22}\underline{grad}(\mu_2) \end{aligned} \tag{4.1}$$

La règle de réciprocité d'Onsager permet de disposer de la relation :

$$a_{12} = a_{21} = \alpha\sqrt{a_{11}a_{22}} \tag{4.2}$$

où α est un paramètre d'interaction.

L'équation de GIBBS-DUHEM (4.3) permet de relier les gradients de potentiels chimiques aux concentrations massiques c_i en $kg.m^{-3}$ de chaque espèce.

$$c_1 \underline{grad}(\mu_1) + c_2 \underline{grad}(\mu_2) = 0 \tag{4.3}$$

Des relations (4.1) et (4.3) nous déduisons la relation suivante pour chaque espèce $i = 1, 2$:

$$\underline{J}_i = -\underline{\underline{a}}_i c_i \underline{grad}\mu_i \tag{4.4}$$

où nous avons défini $\underline{\underline{a}}_i = 1/c_1 \underline{\underline{a}}_{i1} - 1/c_2 \underline{\underline{a}}_{i2}$.

En reliant le flux de masse de l'espèce i au gradient de potentiel nous avons fait apparaître une grandeur $\underline{\underline{a}}_i$. Lorsque le fluide est isotrope, $\underline{\underline{a}}_i$ se réduit à un scalaire a_i.

[Bearman 61] montre que l'on peut définir à partir de la mécanique statistique un *coefficient de friction* $\zeta_{12} = \zeta_{21}$ tel que

$$\underline{grad}\mu_1 = -\frac{c_2}{m_2}\zeta_{12}(\underline{u}_1 - \underline{u}_2) \tag{4.5}$$

si m_2 est la masse d'une molécule 2 et $\underline{u}_i$ est la vitesse de l'espèce i. La relation (4.5) n'est valable que pour une petite perturbation du système engendrant l'apparition du gradient $\underline{grad}\mu_1$. La démonstration de cette relation repose en effet sur un développement limité au premier ordre de la fonction de distribution de la répartition des molécules en fonction de la vitesse relative $(\underline{u}_1 - \underline{u}_2)$.

A partir de la relation (4.5), il est possible de définir la loi de diffusion mutuelle de FICK. Pour cela, il convient de choisir un cadre de référence dans lequel on se place pour faire les mesures de flux. Ce choix est arbitraire mais il doit être fait.

Cadre de référence en volume

Si l'on choisit un cadre de référence en volume, nous utilisons la fraction volumique ϕ_i définie à partir du volume molaire partiel $\hat{V}_i$ de l'espèce i

$$\phi_i = \frac{\frac{\hat{V}_i}{M_i}c_i}{\frac{\hat{V}_1}{M_1}c_1 + \frac{\hat{V}_2}{M_2}c_2} \tag{4.6}$$

où M_i est la masse molaire de l'espèce i. Nous définissons alors une vitesse volumique moyenne $\underline{u}^v$:

$$\underline{u}^v = \phi_1 \underline{u}_1 + \phi_2 \underline{u}_2 \tag{4.7}$$

Le flux de diffusion de i par rapport à cette vitesse $\underline{u}^v$ est alors de

$$\underline{J}_i^v = c_i(\underline{u}_i - \underline{u}^v) \tag{4.8}$$

Les flux $\underline{J}_i^v$ ne sont pas indépendants, car en utilisant la définition des flux volumiques (4.8), la définition de la vitesse volumique moyenne (4.7) et la définition (4.6) des fractions volumiques, nous obtenons la propriété suivante

$$\frac{\hat{V}_1}{M_1}\underline{J}_1^v + \frac{\hat{V}_2}{M_2}\underline{J}_2^v = 0 \tag{4.9}$$

Nous allons relier le flux volumique au gradient de concentration massique. Pour cela, nous considérons la relation (4.5). Le potentiel de l'espèce i, μ_i, est une fonction de la pression de la phase considérée,

de la température et de la composition de la solution binaire. Nous choisissons de prendre pour variable d'état caractéristique de la composition la concentration massique en l'espèce 1 : c_1. (4.5) peut alors se réécrire :

$$\underline{grad}\mu_1 = \underline{grad}c_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} = -\frac{c_2}{m_2}\zeta_{12}(\underline{u}_1 - \underline{u}_2) \tag{4.10}$$

La différence des vitesses des deux espèces peut alors s'écrire :

$$\underline{u}_1 - \underline{u}_2 = -\frac{m_2}{c_2}\frac{1}{\zeta_{12}}\underline{grad}c_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \tag{4.11}$$

En utilisant la relation (4.9) appliquée successivment à l'espèce 1 et à l'espèce 2 puis en retranchant les deux expressions, nous avons par ailleurs :

$$\underline{u}_1 - \underline{u}_2 = \frac{1}{c_1}\underline{J}_1^v - \frac{1}{c_2}\underline{J}_2^v \tag{4.12}$$

En rapprochant les deux équations (4.11) et (4.12) et en rappelant la relation (4.9) nous obtenons un système de deux équations à deux inconnues en $\underline{J}_i^v$ $(i = 1, 2)$ qui une fois résolu permet d'écrire

$$\underline{J}_i^v = -D_v \underline{grad}c_i \tag{4.13}$$

avec

$$D_v = \frac{1}{\zeta_{12}}\left(c_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right) = \frac{1}{\zeta_{12}}\left(c_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial c_2}\right) \tag{4.14}$$

Le coefficient D_v, appelé *coefficient de diffusion mutuelle* est défini à travers la relation (4.13). C'est ce cadre de référence que nous utiliserons pour la description de la diffusion **en phase liquide**.

Coefficients d'auto-diffusion

On peut définir également un *coefficient d'auto-diffusion* pour une espèce. Il s'agit alors de suivre une molécule repérée (par exemple par un traceur) dans une solution ne contenant que l'espèce du traceur. Nous utilisons ici le formalisme proposé par [Bearman 61] pour décrire les processus de diffusion en phase liquide.

Si nous appelons 1* ce traceur posé sur une molécule 1, nous considérons sa diffusion dans une solution contenant 1 et 2. Dans la relation (4.5) appliquée à cette molécule, les vitesses des molécules non marquées (1 ou 2) peuvent être négligées car la seule molécule marquée ne peut induire de forte vitesse dans les autres espèces 1 et 2. En utilisant (4.5) et en cumulant les effets de diffusion dans les molécules 1 et 2 nous obtenons alors :

$$\underline{grad}\mu_{1^*} = -\left(\frac{c_2}{m_2}\zeta_{1^*2} + \frac{c_1}{m_1}\zeta_{1^*1}\right)\underline{u}_{1^*} \tag{4.15}$$

Comme 1* est de même nature chimique que 1, nous en déduisons dans un cadre volumique :

$$\zeta_{1^*i} = \zeta_{1i}$$

Pour un traceur en faibles proportions, nous pouvons écrire : $\mu_{1^*} = \mu^0 + kT\ln(f_{1^*}/M_1 c_{1^*})$ et le coefficient d'activité ne varie que très peu avec c_{1^*}. Nous en déduisons donc que

$$\underline{grad}\mu_{1^*} = \frac{1}{c_{1^*}}\underline{grad}c_{1^*}$$

De (4.15), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \underline{J}^v_{1^*} &= -D_1 \underline{grad} c_{1^*} \\ D_1 &= \frac{1}{\zeta_1} \\ \zeta_1 &= \frac{c_2}{m_2}\zeta_{1^*2} + \frac{c_1}{m_1}\zeta_{1^*1} \end{aligned}$$

Ainsi pouvons définir un coefficient d'auto-diffusion pour chaque espèce.

Remarque A partir des relations précédentes, il est possible d'établir un lien entre les coefficients d'auto-diffusion et le coefficient de diffusion mutuelle en faisant une hypothèse sur la forme de ζ_{12}.

$$\zeta_{12} = (\zeta_{11}\zeta_{22})^{1/2} \tag{4.16}$$

Dans ce cas, on montre que

$$D_v = \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln(x_1)}(D_1 x_1 + D_2 x_2) \tag{4.17}$$

si x_i est la fraction molaire en i.

Cadre de référence en moles

La quantité d'espèce i (en moles) par unité de volume de solution est notée N_i. La quantité totale par unité de volume est notée $N = N_1 + N_2$. Nous définissons la vitesse moyenne molaire $\underline{u}^x$ à partir des vitesses des espèces présentes et des fractions molaires $x_i = N_i/N =$ de chacune de ces espèces i

$$\underline{u}^x = \sum_i x_i \underline{u}_i$$

Nous définissons alors le flux molaire relatif de l'espèce J_i^x par

$$\underline{J}_i^x = N_i(\underline{u}_i - \underline{u}^x)$$

Nous pouvons vérifier que la somme des flux molaires relatifs est nulle :

$$\begin{aligned} \sum_i \underline{J}_i^x &= \sum_i N_i \underline{u}_i - \underline{u}^x \sum_i N_i \\ &= \sum_i N_i \underline{u}_i - \sum_i N_i \underline{u}_i \\ \sum_i \underline{J}_i^x &= 0 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Définissons à présent le coefficient de diffusion mutuelle molaire de l' espèce i D_i à travers la relation (4.19) liant le flux molaire relatif de cette espèce et le gradient de la fraction molaire x_i

$$\underline{J}_i^x = -D_i N \underline{grad} x_i \tag{4.19}$$

A partir de (4.18), et en utilisant le fait que $x_1 + x_2 = 1$,

$$\begin{aligned} -N \sum_i D_i \underline{grad} x_i &= \sum_i \underline{J}_i^x = 0 \\ -N \underline{grad} x_1 (D_1 - D_2) &= 0 \end{aligned}$$

Cette relation étant vraie $\forall \underline{grad} x_1$, nous en déduisons que $D_1 = D_2 = D^x$, et nous appelerons D^x le coefficient de diffusion mutuelle en cadre de référence molaire.

C'est ce cadre que nous utiliserons pour la description de la diffusion dans **la phase gazeuse**.

4.1.2 Viscosité dynamique d'un fluide

Définition générale

Le coefficient de viscosité dynamique η d'un fluide est défini en imaginant une expérience pendant laquelle le fluide est cisaillé à un taux de déformation d_{12} constant à partir d'un instant $t = 0$. Nous définissons $\eta(t)$ comme le rapport entre la contrainte de cisaillement $\sigma_{12}(t)$ et d_{12}.

$$\eta(t) = \frac{\sigma_{12}(t)}{d_{12}} \tag{4.20}$$

Remarque : Relation entre η et D

Lorsque le mélange est régulier (ie sans variation de volume lors du mélange) on peut montrer que ηD est constant lorsque la composition du mélange varie.

Viscosité dynamique d'un liquide newtonien

La forme des macro-molécules de polymère induit un grand nombre d'interactions entre les chaînes et le solvant. Ces interactions entraînent l'existence d'une configuration spatiale d'équilibre pour la chaîne. Lorsque l'on impose une déformation sur une molécule de polymère, on va la placer dans un état de déséquilibre configurationnel qui correspond à un stockage d'énergie. Cette énergie va progressivement se libérer pour permettre à la molécule de retrouver sa configuration d'équilibre.

Cette libération se fait sous forme de mouvements plus ou moins rapides de segments de molécule les uns par rapport aux autres, selon des temps caractéristiques différents [Rouse 70]. Il est donc naturel d'associer à ces liquides un comportement visco-élastique, c'est-à-dire un comportement lui permettant de présenter à la fois des propriétés de fluides visqueux et de solides élastiques.

Considérons donc un fluide compressible pour lequel nous supposons un comportement viscoélastique linéaire sans vieillissement. Ces hypothèses impliquent l'existence d'un tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{G}}}}(t)$ d'ordre 4 tel que le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}(t)$ soit lié au tenseur des taux de déformation $\underline{\underline{d}}(t)$ par la relation (4.21) qui traduit la sommation durant un certain intervalle de temps des réponses incrémentales de relaxation. Cette relation constitue l'intégrale de superposition de Boltzmann.

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = \int_{-\infty}^{t} \underline{\underline{\underline{\underline{G}}}}(t-\tau) : \underline{\underline{d}}(\tau) d\tau \tag{4.21}$$

Si le fluide est supposé incompressible, la relation entre $\underline{\underline{\sigma}}(t)$ et $\underline{\underline{d}}(t)$ est définie à un tenseur isotrope près qui reste indéfini.

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = \int_{-\infty}^{t} \underline{\underline{\underline{\underline{G}}}}(t-\tau) : \underline{\underline{d}}(\tau) d\tau - p\underline{\underline{I}} \tag{4.22}$$

Si nous faisons une hypothèse d'isotropie, nous aboutissons à la loi de comportement d'un fluide newtonien :

$$\underline{\underline{\underline{\underline{G}}}}(t) = K(t)\underline{\underline{I}} \otimes \underline{\underline{I}} + 2G(t)\underline{\underline{\underline{\underline{J}}}} \tag{4.23}$$

Dans cette relation, le tenseur $\underline{\underline{\underline{\underline{J}}}}$ est défini par $\underline{\underline{\underline{\underline{J}}}} : \underline{\underline{d}} = \underline{\underline{dev}}(\underline{\underline{d}})$. De plus, nous avons la propriété : $\underline{\underline{I}} \otimes \underline{\underline{I}} : \underline{\underline{d}} = tr(\underline{\underline{d}})\underline{\underline{I}}$. Dans la relation (4.23),

- $K(t)$ est le *module d'incompressibilité*
- $G(t)$ est le *module de cisaillement*

Pour un fluide, le module de cisaillement vérifie la propriété suivante :

$$\lim_{t\to\infty} G(t) = 0$$

$$\sigma_{12}(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t-\tau) d_{12} d\tau = d_{12} \int_{0}^{\infty} G(\tau) d\tau \tag{4.24}$$

A partir de (4.24) et de (4.20), nous obtenons donc une expression de la viscosité dynamique pour un liquide newtonien (4.25).

$$\eta^l = \int_{0}^{\infty} G(\tau) d\tau \tag{4.25}$$

Si nous pouvons décrire l'évolution du module de relaxation de la solution de polymère, nous pouvons calculer la valeur de la viscosité dynamique du fluide à partir de la relation (4.25).

Remarque : En général, les solutions liquides contenant des molécules de polymère n'ont pas un comportement newtonien.

4.2 Coefficient de diffusion

4.2.1 Coefficient de diffusion en phase gazeuse D^g

Pour un gaz parfait

Pour un gaz parfait, l'expression du potentiel chimique est

$$\mu_i(P_i, T) = RT Ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right) + \mu_i(P_0, T) \tag{4.26}$$

Dans un milieu ou seule varie P_i, la pression partielle de l'espèce i,

$$\underline{grad}\mu_i = \frac{RT}{P_i} \underline{grad} P_i \tag{4.27}$$

Pour un mélange de gaz parfaits, nous avons vu que le potentiel chimique de chaque espèce i était le même que celui de l'espèce i pure en remplaçant les pressions par les pressions partielles P_i. A partir des relations d'Onsager (4.1), et en utilisant le fait que pour un mélange de gaz parfaits, il n'y pas d'interaction (et donc $\alpha = 0$ dans la relation (4.2)) l'équation (4.27) nous permet d'écrire :

$$\underline{J}_i = -\underline{\underline{a}}_{ii} \frac{RT}{P_i} \underline{grad} P_i$$

Nous pouvons en déduire que la vitesse $\underline{u}_i = \frac{1}{\rho_i} \underline{J}_i$ associée à l'espèce i est reliée au gradient de pression partielle par :

$$\underline{u}_i = -\underline{\underline{a}}_{ii} \frac{RT}{P_i \rho_i} \underline{grad} P_i \tag{4.28}$$

Nous allons montrer qu'il existe un paramètre D, coefficient de diffusion mututelle défini comme :

$$\underline{u}_1 - \underline{u}_2 = D\left(-\frac{\underline{grad} P_1}{P_1} + \frac{\underline{grad} P_2}{P_2}\right) \tag{4.29}$$

Définition du coefficient de diffusion mutuelle en phase gazeuse

Lien avec les vitesses $\underline{u}_i$

Calculons à présent la différence des vitesses des deux espèces i $\underline{u}_1 - \underline{u}_2$.

$$\begin{aligned}
\underline{u}_1 - \underline{u}_2 &= \frac{J_1^x}{\overline{\overline{N_1}}} - \frac{J_2^x}{\overline{\overline{N_2}}} \\
&= -DN^g \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right) \underline{grad} x_1 \\
&= -DN^g \frac{N^g}{N_1 N_2} \underline{grad} \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right) \\
&= -D \frac{N^{g\,2}}{N_1 N_2} \left(\frac{N^g}{N^{g\,2}} \underline{grad} N_1 - \frac{N_1}{N^{g\,2}} \underline{grad} N^g\right) \\
&= -D \left(\frac{1}{N_1} \underline{grad} N_1 - \frac{1}{N_2} \underline{grad} N_2\right)
\end{aligned}$$

Or pour un gaz parfait $N_i RT = P_i V$. Nous pouvons donc transformer la dernière relation en l'équation recherchée (4.29)

$$\underline{u}_1 - \underline{u}_2 = D \left(-\frac{\underline{grad} P_1}{\overline{\overline{P_1}}} + \frac{\underline{grad} P_2}{\overline{\overline{P_2}}}\right)$$

Fonction de distribution des vitesses

Considérons une molécule de gaz de masse m et de vitesse $\underline{v} = \sum v_i \underline{e}_i$. La composante de sa quantité de mouvement dans la direction x est donc mv_x.

La probabilité $p(\underline{v})d\underline{v}$ que la vitesse de la molécule soit comprise entre $\underline{v}$ et $\underline{v} + d\underline{v}$ est donnée par la fonction de distribution de la vitesse de cette molécule $f(v_x, v_y, v_z)$.

$$p(v_x, dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z) = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Par isotropie du comportement du gaz, $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = g(v_x) g(v_y) g(v_z) dv_x dv_y dv_z$. Par le fait que le sens des vecteurs que l'on utilise ne doit pas intervenir dans la distribution probabiliste, (ie $p(v_x, dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z) = p(-v_x, -dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z)$), nous avons également $g(v_x)dv_x = h(v_x^2)dv_x$. Si nous faisons l'hypothèse que la probabilité pour qu'une molécule ait une vitesse $\underline{v}$ est indépendante de la direction de $\underline{v}$, la fonction h doit vérifier la propriété $h(v_x^2 + v_y^2 + v_y^2) = h(v_x^2) h(v_y^2) h(v_z^2)$. Nous en déduisons que h est une fonction de la forme $h(v) = K exp(\zeta v)$ où K et ζ sont des constantes, soit $g(v_x) = K exp(\zeta v_x^2)$ En utilisant le fait que la probabilité pour la molécule d'avoir une vitesse v_x comprise entre $-\infty$ et ∞ est de 1, $\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1$, ce qui conduit à $K = \sqrt{\zeta/\pi}$. L'expression de $g(v_x)$ permet de calculer

$$c^2 = < v^2 > = < v_x^2 > + < v_y^2 > + < v_z^2 > = 3 \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \sqrt{3/2\zeta} \tag{4.30}$$

Calculons d'autre part la valeur de c^2 en fonction des variables d'état pour ce gaz parfait. L'hypothèse de gaz parfait assure que les chocs entre molécules et entre une molécule et les parois sont élastiques. Une molécule frappant une paroi supposée perpendiculaire à la direction x arrive donc avec une quantité de mouvement dans la direction x de mv_x et repart avec une quantité de mouvement de $-mv_x$. La quantité de mouvement apportée à la paroi est donc de $2mv_x$. En un intervale de temps Δt, si $n(|v_x|)$ est la densité de molécules ayant une vitesse $|v_x|$, le nombre de molécules $n_q(v_x)$ venant apporter une variation de quantité de mouvement de $2mv_x$ sur une portion de paroi de surface A est de $n_q(v_x) = \frac{1}{2} n(v_x) v_x \Delta t A$,

le terme $1/2$ venant du fait que la moitié des molécules vont vers les x positifs et la moitié vers les x négatifs. La force F s'exerçant sur la paroi est donc de

$$F = \frac{n_q(v_x)mv_x}{\Delta t} = n(v_x)v_x^2 Amv_x$$

Nous en déduisons la participation à la pression $dP(v_x) = F/A$ de ces molécules.

$$dP(v_x) = n(v_x)mv_x^2$$

La pression totale est obtenue en effectuant une moyenne sur la distribution des vitesses de la relation précédente :

$$P = nm < v_x^2 > \tag{4.31}$$

si n est la densité de molécules. Comme pour un gaz parfait, $nkT = P$, où k est la constante de Boltzmann, nous déduisons de (4.31) une expression de $c^2 =< v^2 >= 3 < v_x^2 >$:

$$c^2 = \frac{3kT}{m} \tag{4.32}$$

A partir de (4.30) et de (4.32), nous pouvons obtenir une expression de $\zeta = m/2kT$ soit

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT}$$

La fonction de distribution est alors obtenue en écrivant que $b(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z$, ce qui nous permet d'écrire la fonction de distribution relative à la norme seule du vecteur vitesse :

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv_x^2/2kT} \tag{4.33}$$

A partir de (4.33), nous pouvons déterminer
- la vitesse moyenne

$$\bar{c} = \int_0^\infty v f(v) dv^3 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tag{4.34}$$

- la vitesse moyenne relative $\bar{c}_{rel} = \bar{c}\sqrt{2}$, c'est-à-dire la vitesse moyenne à laquelle une molécule s'approche d'une autre molécule

Collisions entre molécules

Nous supposons que deux molécules entrent en collision lorsqu'elles parviennent à une distance inférieure à d l'une de l'autre. d est de l'ordre de grandeur du diamètre réel de la molécule et est caractéristique de la molécule. Si $\sigma^2 = \pi d^2$ est l'aire de collision, le nombre de collisions par unité de temps pour une molécule z est :

$$z = n\sigma^2 \bar{c}_{rel}$$

Le libre parcours moyen d'une molécule λ défini comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions est donc en utilisant (4.34) et la loi des gaz parfaits :

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma^2 P} \tag{4.35}$$

Approche cinématique du coefficient de diffusion

Equations de GREEN-KUBO Soit $\underline{\Gamma}(t)$ un vecteur vitesse avec la valeur moyenne $\bar{\underline{\Gamma}} =< \underline{\Gamma} >$. Toute déviation de l'équilibre $\bar{\underline{\Gamma}}$ va tendre à disparaître avec le temps. Si l'on fait l'hypothèse que le taux de dissipation est linéaire, par rapport à l'amplitude de la déviation par rapport à l'équilibre, l'équation de LANGEVIN (4.36) décrit le processus de dissipation

$$\frac{d(\underline{\Gamma}(t) - \bar{\underline{\Gamma}})}{dt} = -\gamma(\underline{\Gamma}(t) - \bar{\underline{\Gamma}}) \tag{4.36}$$

γ est le coefficient de dissipation linéaire associé à la vitesse $\underline{\Gamma}$. $-\gamma(\underline{\Gamma}(t) - \bar{\underline{\Gamma}})$ représente la force de friction qui s'oppose au changement de $\underline{\Gamma}$. Ainsi, si $\underline{\Gamma}$ évolue depuis une valeur initiale $\underline{\Gamma}_0$, l'expression de $\underline{\Gamma}(t)$ se déduit facilement de (4.36).

$$\underline{\Gamma}(t) = (\underline{\Gamma}_0 - \bar{\underline{\Gamma}})exp(-\gamma t) + \bar{\underline{\Gamma}} \tag{4.37}$$

Nous définissons la mobilité associée à ce processus $\mu = 1/\gamma$ et nous avons la propriété (4.38) qui est appelée équation de GREEN-KUBO.

$$\mu = \frac{1}{< \underline{\Gamma}^2 >} \int_0^\infty < \underline{\Gamma}.\underline{\Gamma}_0 > dt \tag{4.38}$$

Selon le *théorème de fluctuation-dissipation*, le coefficient de dissipation γ fixant le taux de dissipation des fluctuations correspond également, dans l'approximation linéaire, au taux de dissipation si la dévation de $\bar{\underline{\Gamma}}$ est due à une action extérieure. Ce théorème permet donc de relier les réponses linéaires d'un système macroscopique ayant subi un déséquilibre thermodynamique aux fluctuations spontanées du système mésoscopique associé lorsqu'il est à l'équilibre. Il relie en fait le comportement macroscopique d'un système à la description des phénomènes microscopiques à l'origine de ce comportement.

Application au coefficient de diffusion Les équations de GREEN-KUBO permettent de relier le coefficient de diffusion D_0 intrinsèque d'une espèce à la fonction d'autocorrélation de la vitesse $\underline{V}(t)$ du centre de masse de la particule considérée.

En effet, appliquons la relation (4.38) au vecteur vitesse $\underline{\Gamma} = \underline{V}$.

$$\mu_{\underline{V}} = \frac{1}{< \underline{V}^2 >} \int_0^\infty < \underline{V}(t).\underline{V}(0) > dt \tag{4.39}$$

EINSTEIN a étudié le mouvement brownien et a montré que la coefficient de diffusion intrinsèque D est associé à la mobilité $\mu_{\underline{V}}$ des molécules selon la relation

$$D = \frac{\mu_{\underline{V}} kT}{m} \tag{4.40}$$

où m est la masse de la molécule et k est la constante de Boltzmann. D'autre part, le théorème d'équipartition impose à la valeur moyenne de l'énergie cinétique de la molécule d'être égale à $3kT$, le nombre de degrés de liberté fois l'énergie associée à un degré de liberté.

$$m < \underline{V}^2 >= 3kT \tag{4.41}$$

de (4.39), (4.40) et (4.41), nous déduisons l'équation suivante :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty < \underline{V}(t).\underline{V}(0) > dt \tag{4.42}$$

En choisissant le modèle de gaz parfait avec un libre parcours moyen de λ, nous pouvons représenter chaque molécule comme une particule ayant une vitesse aléatoire $\underline{V}(0)$ fixée par la fonction de distribution

au temps $t = 0$, vitesse qu'elle garde jusqu'à ce qu'elle heurte une autre molécule à un temps t_h défini par : $t_h = \frac{\lambda}{|\underline{V}(0)|}$.

Après cette collision, sa vitesse étant de nouveau aléatoire en direction, la fonction d'autocorrélation $< \underline{V}(t).\underline{V}(0) >$ s'annule.

L'équation (4.42) peut donc s'écrire

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3}\int_0^\infty < \underline{V}(0)^2 H\left(\frac{t|\underline{V}(0)|}{\lambda}\right) > dt \\ &= \frac{1}{3} < \underline{V}(0)^2 \int_0^\infty H\left(\frac{t|\underline{V}(0)|}{\lambda}\right) dt > \\ &= \frac{1}{3} < \underline{V}(0)\lambda \int_0^\infty H(\tau) d\tau > \\ &= \frac{1}{3}\lambda < \underline{V}(0) > \\ &= \frac{1}{3}\lambda\bar{c} \end{aligned}$$

où $H(x) = 1$ si $x < 0$ et $H(x) = 0$ si $x > 1$. Le coefficient de diffusion d'un gaz parfait s'écrit alors :

$$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{c} = \frac{1}{3}\frac{kT}{\sqrt{2}\sigma^2 P}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{0,00266T^{3/2}}{P\sqrt{M}\sigma^2} \tag{4.43}$$

Calcul du coefficient de diffusion pour un mélange binaire de gaz réels

Lorsque les interactions entre molécules sont prises en compte à travers une fonction d'énergie $\psi(r)$ qui dépend de la distance r entre molécules, La théorie cinétique des gaz permet un traîtement exact (méthode de CHAPMAN-ENSKOG [Chapman 70]) à partir des relation de GREEN-KUBO appliquées à la vitesse (4.42). Ce traîtement nécessite toutefois l'adoption de quatre hypothèses importantes :

- le gaz est suffisamment peu dense pour ne permettre que des collisions binaires (c'est à dire des collisions ne faisant intervenir que 2 molécules simultanément). C'est la théorie du mélange gazeux idéal.
- la mécanique classique permet de décrire le mouvement des molécules lors des collisions
- les collisions ne se font que de manière élastique
- la fonction de potentiel intermoléculaire est de symétrie sphérique (ie : on peut considérer que ce sont les centres des molécules qui interagissent)

Ces hypothèses montrent que cette modélisation n'est valide à priori que pour des cas de faible pression et de haute température.

Les équations nécessitent l'emploi de solutions numériques complexes selon le choix fait pour $\psi(r)$. Dans la plupart des cas, une approximation au premier ordre de la solution permet d'écrire :

$$D = \frac{0,00266T^{3/2}}{p\sqrt{M_{12}}\sigma_{12}^2\Omega_D} f_D \tag{4.44}$$

Nous voyons apparaître dans (4.44) plusieurs paramètres.

- les masses molaires des deux gaz M_1 et M_2.
- le terme f_D, un terme de correction qui dépend des masses molaires des deux gaz composant le mélange. Si $M_1 \approx M_2$, $f_D \approx$1,0-1,02. f_D diffère de ces valeurs uniquement si les deux constituants ont des masses très différentes et si le constituant le plus léger est présent à l'état de traces. Dans ce cas, la valeur de f_D peut varier entre 1 et 1,1.

- Ω_D indique la dépendance en température de l'intégrale de collision et dépend du choix des interactions fait dans la fonction $\psi(r)$. En particulier, pour des molécules n'interagissant pas, $\Omega_D = 1$ et l'on retrouve le résultat concernant les gaz parfaits. Nous en discutons davantage plus bas.
- Enfin la relation (4.44) fait intervenir deux termes composites :

$$M_{12} = 2\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \tag{4.45}$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \tag{4.46}$$

Dans le but d'expliciter davantage le terme Ω_D, nous prenons le cas d'une description des interactions par un potentiel de LENNARD-JONES, ce qui correspond à des gaz non polaires.

$$\psi(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

dans laquelle σ est la valeur de la distance r pour laquelle $\psi(r) = 0$ et ϵ est l'énegie caractéristique de l'interaction, c'est à dire l'énergie minimale d'interaction atteinte à l'équilibre. De nombreux auteurs ont calculé Ω_ψ dans ce cas. [Neufeld 72] a proposé une équation empirique adaptée pour les applications numériques :

$$\Omega_D = 1,0636T^{*-}0,15610 + 0,193e^{-0,47635T^*} + 1,03587e^{-1,52996T^*} + 1,76474e^{-3,89411T^*} \tag{4.47}$$

Dans cette relation, T^* est une température adimensionnée à travers l'égalité :

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{12}} \tag{4.48}$$

et

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \tag{4.49}$$

Cette relation est valable dans une plage de température $0,3 \leq T^* \leq 100$.

Pour pouvoir employer cette méthode, il faut pouvoir disposer des valeurs de ϵ et de σ pour chaque composant. [Svehla 62] en a reporté un grand nombre pour différentes espèces. Dans le cas où ces valeurs ne sont pas directement disponibles, il est possible d'utiliser les relations de [Chung 84] qui ont proposé de les lier aux grandeurs critiques de l'espèce considérée :

$$\frac{\epsilon}{k} = \frac{T_c}{1,2593} \tag{4.50}$$

$$\sigma = 0,809V_c^{1/3} \tag{4.51}$$

Application numérique pour notre cas de figure

On utilise les valeurs inscrites dans le tableau suivant pour procéder à l'établissement de la relation numérique dans le cas qui nous concerne (air+THF). Le tableau suivant contient les valeurs numériques utiles pour notre modèle.

gaz	ϵ ()	T^* (-)	Ω_D (-)	σ (Å)	M $(g.mol^{-1})$
air sec [Mainguy 99]	78,6k	3,73	0,985	3,711	28,96
THF [Poling 01] & [Chung 84]	429k	0,67	1,42	2.2	72,107

L'utilisation des valeurs de ce tableau se fait comme suit.

- La valeur de ϵ est trouvée dans des sources ([Mainguy 99] pour l'air) ou calculée à partir de (4.50) et de la valeur de la température critique T_c trouvée dans une table ([Poling 01] pour le THF). Nous en déduisons ensuite la valeur de ϵ_{12} à partir de (4.49) : $\epsilon_{12} = 184k$.
- La valeur de T^* en est déduite grâce à la relation (4.48) : $T^* = 1,59$.
- La valeur de Ω_D est alors calculée à partir de cette valeur de T^* en utilisant l'équation (4.47). $\Omega_D = 1,492$ pour T=293,15 K.
- La valeur de σ est déduite d'une table ([Mainguy 99] pour l'air) ou de la relation (4.51) et de la valeur du volume critique V_c trouvée dans une table ([Poling 01] pour le THF). Nous en déduisons la valeur de σ_{12} à travers la relation (4.46)
- Les valeurs des masses molaires M_i sont trouvées dans des tables ([Poling 01]). Nous en déduisons $M_{12} = 41,31\ g.mol^{-1}$ à partir de la relation (4.46) $\sigma_{12} = 2,96$ Å

Nous déduisons de toutes ces valeurs la relation numérique pour le cas d'application qui nous intéresse :

$$D^g = \frac{0,000128}{P^g} \tag{4.52}$$

La valeur de D^g est donnée ici en $cm^2.s^{-1}$. Cette expression indique bien la dépendance en pression. Si l'on souhaite visualiser la dépendance en température, il faut tenir compte de l'intégrale de collision. Des résultats expérimentaux couplés à l'utilisation de la théorie cinétique des gaz permettent toutefois d'obtenir une dépendance de D^g en $T^{1,88}$.

4.2.2 Coefficient de diffusion en phase liquide D^l

[Masaro 99] propose une description comparative des modèles empoyés pour la caractérisation du processus de diffusion dans des mélanges polymères/solvant. Plusieurs approches théoriques existent pour décrire ce processus dans selon le degré de dilution auquel on se place.

Modèles d'obstruction et hydrodynamiques

Dans les modèles basés sur le *principe d'obstruction*. Les molécules diffusantes doivent se déplacer dans un milieu que l'on décrit par un ensemble d'obstacles qui doivent être contournés.

Certains modèles sont basés sur la prise en compte des *effets hydrodynamiques*. Ils évaluent les interactions de frottement entre le solvant et les molécules de polymère. Cela permet la description de la diffusion dans des régimes plus concentrés que précédemment lorsque les chaînes commencent à s'enchevêtrer.

Tous ces modèles ne sont valables que dans les domaine semi-dilué, dilué ou très dilué. Le seul modèle du type hydrodynamique qui pourrait être utilisé ici est le modèle de [Phillies 86] qui peut être employé en régime semi-dilué. Ce modèle propose une relation basée sur un grand nombre de résultats expérimentaux. Il utilise une représentation des molécules de polymère comme des molécules mobiles décrite par des sphères jointes par des barres rigides (modèle de KRAMERS dans [Bird 87]) représenté sur la Fig. 4.3 page 57). L'interprétation physiques des paramètres intervenant dans ce modèle étant cependant très délicate, il nous est difficile de l'employer ici.

Modèle de volume libre

Définitions Le dernier type de modèles repose sur la notion de volume libre, une théorie très utilisée en science des polymères. Le volume libre d'un système est la différence entre le volume d'un système à la température de travail et le volume de ce même système à 0 K.

La théorie du volume libre est basée sur l'hypothèse que le volume libre est le facteur principal contrôlant le taux de diffusion des molécules. Le volume libre du système est continuellement redistribué par l'agitation thermique et deux évènements doivent intervenir pour autoriser un mouvement d'une molécule :

- un trou (volume libre d'une taille suffisante, que l'on note $\bar{V}^*$ et que l'on appelle volume vide critique nécessaire pour permettre à une molécule de "sauter" à une nouvelle position) doit apparaître à proximité de la molécule
- la molécule elle-même doit disposer de suffisamment d'énergie pour s'éloigner des autres molécules l'entourant. Nous notons E^* l'énergie nécessaire à la molécule pour vaincre la barrière énergétique constituée par les interactions moléculaires avec les autres molécules.

Le calcul de la probabilité qu'une molécule diffuse, c'est-à-dire se déplace ponctuellement dans une solution se définit donc par le produit de deux probabilités correspondant aux deux évènements précédemment définis. Le *coefficient d'auto-diffusion* D_{ad} d'une espèce dans une solution pure, coefficient qui caractérise le déplacement d'une molécule identique à toutes celles qui l'entourent mais qui seraient marquées par une méthode particulière pour qu'on puisse la distinguer, se calcule alors de la manière suivante :

$$D_{ad} = D_{ad}^{0} exp\Big[-\frac{\gamma \bar{V}^*}{\bar{V}_{FH}}\Big] exp\Big[-\frac{E^*}{kT}\Big] \tag{4.53}$$

Dans la relation (4.53),

- $\bar{V}$ désigne un volume molaire et $\hat{V}$ est un volume massique.
- D_{ad}^{0} est une constante pré-exponentielle qui représente les dépendances en température plus faibles que le terme exponentiel.
- La constante γ représente le fait que le volume libre est disponible en même temps pour plusieurs molécules. On considère en général $1/2 < \gamma < 1$. $\gamma \bar{V}^*$ est de fait la mesure de la taille de vide minimale nécessaire au déplacement de la molécule diffusante.
- $\bar{V}_{FH}$ est le volume libre moyen par molécule. Ce terme s'explicite de la manière suivante. Lorsque l'on fait la différence entre le volume occupé à T et le volume occupé à T_0, on obtient le volume libre spécifique $\hat{V}_F$. Une partie de ce volume est liée à la molécule concernée qui subit des fluctuations de position permanentes dont l'amplitude augmente avec T. On l'appelle le volume libre intrinsèque $\hat{V}_{FI}$. A partir de la différence entre le volume libre spécifique et le volume libre intrinsèque, nous pouvons définir le volume libre de vide $\hat{V}_{FH} = \hat{V}_F - \hat{V}_{FI}$. C'est ce volume qui permet les mouvements de diffusion dans ce modèle.

Modèle de Vrentas et Duda **(1977)** Nous choisissons d'utiliser ici le modèle de Vrentas et Duda (1977) [Vrentas 79] dérivant de cette théorie du volume libre. Il est en effet plus facile de trouver dans la littérature des exemples d'application de ce modèle [Price 97] ainsi que des tables regroupant les valeurs des paramètres nécessaires [Zielinski 92].

Dans ce modèle, le coefficient de diffusion mutuelle D dans une solution binaire polymère/solvant en fonction de la température et de la fraction massique en solvant ω_s s'écrit :

$$D(\omega_s, T) = D_0 exp\left[-\frac{E}{RT}\right] exp\left[-\frac{\omega_s \hat{V}_s^* + (1-\omega_s)\xi \hat{V}_p^*}{K_{1s}\omega_s(K_{2s} - T_{gs} + T)/\gamma_s + K_{1p}(1-\omega_s)(K_{2p} - T_{gp} + T)/\gamma_p}\right] \tag{4.54}$$

L'explicitation des différents termes de cette équation se fera progressivement par la suite dans la description du modèle.

Coefficients d'auto-diffusion du solvant et du polymère Le modèle part d'une description de l'autodiffusion de chacune des deux espèces s solvant et p polymère basée sur l'expression (4.53). Nous avons alors :

$$D_{ad}^{s} = \bar{D_{ad}^{s0}} exp[-\frac{\gamma_s \bar{V}_s^*}{\bar{V}_{FH}}] exp[-\frac{E^{s*}}{kT}] \tag{4.55}$$

$$D_{ad}^{p} = \frac{A}{N^* M_p/N} exp\left[-\frac{\gamma_p \hat{V}_p^*}{\hat{V}_{FH}}\right] \tag{4.56}$$

Si l'expression pour le solvant (4.55) est identique à la relation (4.53), celle pour le polymère (4.56) diffère légèrement. Elle est due à Bueche (1961) et caractérise le coefficient d'auto-diffusion de la molécule de polymère entière. La molécule ne peut bien évidemment pas se mouvoir d'un seul bloc. Ce sont des segments effectifs de la molécule qui vont se mouvoir de la même manière que la molécule de solvant, par "sauts" successifs, lorsqu'un volume de vide sera disponible. M_p est la masse moléculaire du polymère, N le nombre de segments orientés librement dans la macromolécules et N^* le nombre de segments effectifs dans chaque chaîne de polymère. $\hat{V}_{FH}$ et $\hat{V}_p^*$ sont respectivement le volume libre et le volume de vide critique nécessaire pour le saut d'un segment effectif de polymère. Ces deux valeurs sont mesurées par unité de masse de polymère.

Hypothèse de mélange binaire Nous faisons alors l'hypothèse que la nature des deux epèces chimiques présentes ne fait pas varier la distribution aléatoire des volumes de vide. Nous pouvons alors définir le volume vide moyen par molécule comme le rapport entre le volume total de vide dans le système et le nombre total de molécules de solvant et de segments effectifs de polymère.

Si $\bar{V}$ est le volume molaire et $\hat{V}$ est le volume massique, on aura

$$\begin{aligned} \bar{V}_{FH} &= \frac{M_s \hat{V}_{FH}(M_s N_s + M_p N_p)}{M_s N_s + \frac{M_p}{M_j} N_p M_s} \\ &= \frac{M_s \hat{V}_{FH}}{\omega_s + \omega_p \frac{M_s}{M_j}} \end{aligned}$$

Si l'on note $\xi = \frac{\hat{V}_s^* M_s}{\hat{V}_p^* M_p}$, les deux relations pour le coefficient d'auto-diffusion (4.55) et (4.56) deviennent :

$$D_s = D_{0s} exp\left[-\gamma_s \frac{(\omega_s \hat{V}_s^* + \omega_p \xi \hat{V}_p^*)}{\hat{V}_{FH}}\right] \tag{4.57}$$

$$D_p = \frac{A}{(N^*/N) M_p} exp\left[-\gamma_p \frac{(\omega_s \hat{V}_s^* + \omega_p \xi \hat{V}_p^*)}{\xi \hat{V}_{FH}}\right] \tag{4.58}$$

Nous disposons à travers les relations (4.57) et (4.58) des expressions des coefficients d'auto-diffusion des deux constituants dans le mélange binaire. Il nous faut encore calculer la valeur du volume libre total $\hat{V}_{FH}$ obtenu lors du mélange.

Si α_c est le coefficient d'expansion de la somme $V^T = V^I + V^*$ du volume interstitiel et du volume occupé pour l'espèce i défini comme

$$\alpha_c = \frac{1}{\hat{V}^T} \frac{\partial \hat{V}^T}{\partial T}$$

l'intégration de cette définition entre T et T_{gi}, température de transition vitreuse de l'espèce i donne :

$$\begin{aligned}\hat{V}_i^T(T) &= \hat{V}_{I1} + \hat{V}_1^* = \hat{V}_1^* exp(\alpha(T - T_{gi})) \\ &\approx \hat{V}_{I1}^*(1 + \alpha(T - T_{gi}))\end{aligned}$$

Si l'on utilise le coefficient d'expansion du seul volume occupé $\hat{V}_1^*$ $\alpha_i = \frac{1}{\hat{V}_1^*}\frac{\partial \hat{V}_1^*}{\partial T}$, nous pouvons relier la valeur de $\hat{V}_{FHi}$ à la température en faisant apparaître 2 paramètres, appelés paramètres de volume libre de l'espèce i.

$$\hat{V}_{FHi} = K_{ii}(K_{ij} + T - T_{gi}) \tag{4.59}$$

$$K_{1i} = \hat{V}_i^*(T_{gi})(\alpha_i - (1 - f_{Hi}^G)\alpha_{ci}) \tag{4.60}$$

$$K_{2i} = \frac{f_{Hi}^G}{\alpha_i(1 - f_{Hi}^G)\alpha_{ci}} \tag{4.61}$$

$$f_{Hi}^G = \frac{\hat{V}_{FHi}(T_{gi})}{\hat{V}_i^*(T_{gi})} \tag{4.62}$$

Calcul du coefficient de diffusion mututelle D On utilise le formalisme de BEARMAN vu plus haut 3.3.1 et pour lequel la relation (4.17) s'exprime ici sous la forme :

$$D = \frac{D_1 x_2 + D_2 x_1}{RT}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln(x_1)}\right) \tag{4.63}$$

Cette relation (4.63) lie le coefficient de diffusion mutuelle au gradient du potentiel chimique d'une des deux espèces. Pour pouvoir utiliser (4.63), il nous faut donc choisir une expression du potentiel chimique des espèces présentes dans la solution binaire. Cela peut se faire en choisissant une équation d'état pour la solution. Une méthode souvent employée pour les polymères en solution est la théorie de PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON [Patterson 78]. Cette théorie

- utilise la théorie de FLORY-PRIGOGINE [Flory 70] basée sur l'hypothèse que tout système thermodynamique peut être décrit par une équation d'état reliant la température, le volume et la pression et établit cette équation d'état à partir de considérations issues de la thermodynamique statistique. mélange sur les activités des deux espèces présentes en solution. L'expression obtenue alors fait, entre autres, intervenir un coefficient d'échange dans l'expression de l'enthalpie de mélange. Ce coefficient χ est appelé le coefficient de Flory et sera davantage décrit dans la partie 6.3.3, page 114.
- utilise l'hypothèse simplificatrice d'une valeur de χ indépendante de la composition du mélange, ce qui revient à dire que les interactions physico-chimiques entre les molécules de polymère et de solvant restent identiques quelle que soit la concentration de solvant autour des molécules de polymère.

Un calcul complexe à partir de la relation (4.63) conduit alors à l'expression recherchée pour le coefficient de diffusion mutuelle (4.54).

Application numérique à notre cas L'utilisation de la relation (4.54) requiert la connaissance de plusieurs paramètres :

- D_0 est le coefficient d'auto-diffusion du solvant en l'absence de polymère.
- E est l'énergie d'activation pour une molécule de solvant (nous la supposerons faible devant kT, ce qui permet d'écrire $E = 0$)
- $\hat{V}_i^*$ est le volume spécifique nécessaire au mouvement d'une unité mobile de l'espèce i.
- ξ est le rapport $\hat{V}_s^*/\hat{V}_p^*$
- T_{Gi} est la température de transition vitreuse de l'espèce i

composition cis :trans :vinyl	T_g (K)	C_1	C_2
43 :50 :7	172	3,64	186,5
96 :2 :2	161	3,44	196,6
27 :37 :36	205	5,97	123,2
7 :1,5 :91,5	261	6,23	72,5

TAB. 4.1 – *Valeur des coefficients de la théorie WLF et de la tempérautre de transition vitreuse pour différents types de polybutadiène*

- K_{ij} sont les paramètres de volume libre définis à partir des coefficients d'expansion thermique α_i et α_{ci} par les relations (4.60) et (4.61).

Certaines de ces caractéristiques sont liées au solvant, d'autres au polymère.

Détermination des caractéristiques liées au solvant La table suivante donne les caractéristiques liées au solvant THF. Ces valeurs sont issues de [Zielinski 92] et de [Van Krevelen 90].

Caractéristiques	Valeur	Unité	source
M	72,107	$g.mol^{-1}$	[Van Krevelen 90]
$\hat{V}_s^*$ (diff.)	0,899	$cm^3.g^{-1}$	[Zielinski 92]
$\tilde{V}_1^0(0)$ (diff.)	64,82	$cm^3.mol^{-1}$	[Zielinski 92]
$(K_{1S/\gamma})x10^3$ (diff.)	0,753	$cm^3.g^{-1}.K$	[Zielinski 92]
$K_{2s} - T_{gs}$ (diff.)	10,45	K	[Zielinski 92]
D_0 x 10^4 (diff.)	14,4	$cm^2.s^{-1}$	[Zielinski 92]

Détermination des caractéristiques liées au polymère [Zielinski 92] ne fournissant pas de données pour le polybutadiène, il nous a fallu trouver d'autres sources.

Ces paramètres sont calculés en employant les méthodes de détermination tirées de [Zielinski 92].

Volume critique $\hat{V}_p^*$ Il s'agit du volume d'un gramme de polymère à la température de 0 K. On utilise la méthode de contribution de groupes de [Biltz 34] pour déterminer le volume d'une mole de monomère.

Pour $-CH_2 - CH = CH - CH_2-$, les contributions sont C(aliphatique) 0,77 $cm^3.mol^{-1}$ H 6,45 $cm^3.mol^{-1}$ et liaison double 8,6 $cm^3.mol^{-1}$.

D'où un volume à 0K de 50,38 $cm^3.mol^{-1}$ pour une masse molaire de 54,1 $g.mol^{-1}$, soit $\hat{V}_p^* \approx 0,931$ $cm^3.g^{-1}$.

Paramètres WLF C_1 et C_2, et T_G La valeur de la T_g du polybutadiène varie avec sa composition cis-trans-vinyl. Les valeurs données par [Van Krevelen 90] varient entre 171 et 259 K. On peut trouver dans [Ferry 80] les valeurs de la table 4.1 pour T_g en fonction de la composition.

On peut également utiliser les relations suivantes :

- $T_g(vinyle) \approx 250$ K
- $T_g(trans) \approx T_g(cis) + 10$

La composition du polymère dont nous disposons s'approchant des deux premières de la table 4.1 nous en prendrons la valeur moyenne soit $T_g = 166$ K.

La théorie WLF (pour WILLIAM, LANDEL & FERRY) [Ferry 80] est une théorie permettant de calculer l'évolution des temps de relaxation d'une chaîne de polymère avec la température. Cette théorie fait intervenir deux paramètres C_1 et C_2 qui sont reliés directement aux deux paramètres de la théorie du volume libre [Zielinski 92] :

$$K_{2p} = C_2 \quad (4.64)$$

$$\frac{\hat{V}^*\gamma}{K_1} = 2,303 C_1 C_2 \quad (4.65)$$

Comme pour le cas de T_g, nous utilisons une valeur moyenne des deux premières valeurs issues de la table 4.1 :

$C_1 = 3,54$ et $C_2 = 191,5$ K. Nous tirons donc de ces valeurs et des relations (4.64) et (4.65) les valeurs suivantes $K_{2p} - T_{gp} = 25,5$ K Dans notre cas, $\frac{K_1}{\gamma} = 5,96.10^{-4}\ cm^3.g^{-1}.K$.

Caractéristiques de l'unité de saut de polymère Le volume molaire de l'unité est donné par la relation

$$\tilde{V}_{2j} = 0,6224 T_{gp} - 86,95$$

Dans notre cas, on a $\tilde{V}_j = 16,4\ cm^3.mol^{-1}$. La valeur obtenue est inférieure à la valeur de $\tilde{V}_1^0(0)$, volume molaire du solvant. Ce qui donne un coefficient ξ largement supérieur à 1. Les valeurs reportées par [Zielinski 92] sont dites toujours inférieures à 1. La plus grande valeur de ξ dans notre cas est due à la faible valeur de la T_g qui est un indicateur de la raideur de la molécule. Dans notre cas avec une T_g faible, la raideur est faible.

Cette taille correspond à une masse M_{2j} de $\frac{\tilde{V}_{2j}}{\hat{V}_p^*} \approx 17,6\ g.mol^{-1}$. Dans [Zielinski 92] aucune donnée n'est fournie concernant le polybutadiène. Cependant, pour des résultats sur le SB (poly(styrène-butadiène)), on peut remarquer que le rapport $\frac{M_{pmono}}{M_{pj}}$ est supérieur à la valeur assez couramment rencontrée de 2/3.

Si l'on choisit arbitrairement une valeur de $\tilde{V}_{2j} = \frac{3}{2}\hat{V}_p^* M_p = 75,55\ cm^3.mol^{-1}$, on obtient une valeur de 0,858 pour ξ, ce qui est plus en accord avec les résultats expérimentaux concernant cette valeur pour différents mélanges de polymères et de solvants [Zielinski 92]. Nous conserverons donc cette valeur.

Récapitulatif des propriétés du polymère

Caractéristiques	Valeur	Unité	Source
Masse volumique	0,886	$g.cm^{-3}$	[Poling 01]
$\hat{V}_p^*$ (diff.)	0,931	$cm^3.g^{-1}$	
C_1 (diff.)	3,54	-	[Ferry 80]
C_2 (diff.)	191,5	K	[Ferry 80]
$K_{2p} - T_{gp}$ (diff.)	25,5	K	
$\frac{K_1}{\gamma} x 10^4$ (diff.)	5,96	$cm^3.g^{-1}.K$	
$\tilde{V}_{2j}$ (diff.)	75,55	$cm^3.mol^{-1}$	

Globalement, nous avons donc l'expression suivante pour le coefficient de diffusion mutuelle en phase liquide

$$D^l(\omega_s, T) = 14,4.10^{-4} exp\left[-\frac{0,899\omega_s + 0,799(1-\omega_s)}{0,753.10^{-3}\omega_s(10,45+T) + 5,96.10^{-4}(1-\omega_s)(25,5+T)}\right] \quad (4.66)$$

L'évolution de cette fonction en fonction de la fraction massique en polymère $\omega_p = 1 - \omega_s$ est indiquée sur la Fig. 4.1

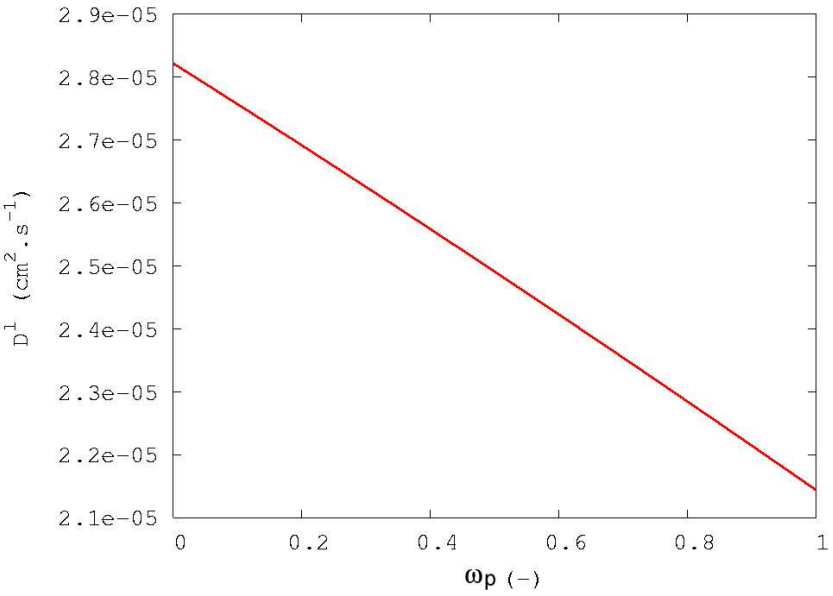


FIG. 4.1 – *Evolution du coefficient de diffusion mutuelle en phase liquide D^l avec la fraction massique en polymère ω_p*

4.3 Viscosité dynamique

4.3.1 Viscosité dynamique de la phase gazeuse

Equations de GREEN-KUBO relatives à la viscosité dynamique

Considérons un fluide constitué d'un ensemble de N particules interagissant entre elles et repérées par leur vecteur position $\underline{r}_i$. On désigne la position relative $\underline{r}_{ij} = \underline{r}_j - \underline{r}_i$. L'énergie potentielle E_p est donnée par

$$E_p = E_p(\underline{r}_i, ..., \underline{r}_N, V)$$

et sa dérivée ne dépend de de la variation des vecteur position relative :

$$\Delta E_p = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j\neq i}^{N} \frac{\partial E_p}{\partial \underline{r}_{ij}} \otimes d\underline{r}_{ij} + \frac{\partial E_p}{\partial V} dV \tag{4.67}$$

A l'équilibre, les contraintes vérifient l'équation

$$div\underline{\underline{\sigma}} + \underline{F} = \underline{0}$$

si $\underline{F}$ est la force exercée en tout point. Lorsque l'on déforme avec un taux de déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$ un milieu fluide de volume initial V à température constante, on effectue plusieurs modifications :

- l'énergie potentielle varie de

$$\delta E_p = V\underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\epsilon}} \tag{4.68}$$

- tout vecteur $\underline{r}$ se voit modifié selon :

$$\underline{r} \rightarrow \underline{r} + \underline{\underline{\epsilon}}\underline{r} \tag{4.69}$$

– le volume varie

$$\Delta V = V tr(\underline{\underline{\epsilon}}) \tag{4.70}$$

– les vitesses varient de la même manière que les vecteurs

$$\underline{v} \rightarrow \underline{v} + \underline{\underline{\epsilon}}\underline{v} \tag{4.71}$$

A partir des relations (4.69) et (4.70), (4.67) s'écrit :

$$\Delta E_p = \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j\neq i}^{N} \frac{\partial E_p}{\partial \underline{r}_{ij}} \otimes \underline{r}_{ij} \right) : \underline{\underline{\epsilon}} + \frac{\partial E_p}{\partial V} V tr(\underline{\underline{\epsilon}}) \tag{4.72}$$

En comparant (4.72) et (4.68) nous obtenons une expression des contraintes :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j\neq i}^{N} \frac{\partial E_p}{\partial \underline{r}_{ij}} \otimes \underline{r}_{ij} + \frac{\partial E_p}{\partial V} \underline{\underline{1}} \tag{4.73}$$

L'augmentation de l'énergie cinétique devrait être d'après (4.71) et en effectuant un développement limité sur cette énergie en $\underline{\underline{\epsilon}}$:

$$\Delta E_c = \left(\sum_{i=1}^{N} m_i \underline{v} \otimes \underline{v} \right) : \underline{\underline{\epsilon}} \tag{4.74}$$

Comme l'énergie cinétique est inchangée (du fait de l'invariance de température), cette variation est compensée par un terme de contraintes thermiques $\underline{\underline{\sigma}}^T$ qui d'après (4.68) provoque la variation d'énergie $\Delta E_p^T = \underline{\underline{\sigma}}^T \underline{\underline{\epsilon}}$ soit d'après (4.74),

$$\underline{\underline{\sigma}}^T = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N} m_i \underline{v} \otimes \underline{v} \tag{4.75}$$

Ainsi, en utilisant (4.73) et (4.75) nous obtenons l'expression des contraintes résultant d'une déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j\neq i}^{N} \frac{\partial E_p}{\partial \underline{r}_{ij}} \otimes \underline{r}_{ij} - \sum_{i=1}^{N} m_i \underline{v} \otimes \underline{v} \right) + \frac{\partial E_p}{\partial V} \underline{\underline{1}} \tag{4.76}$$

Considérons maintenant une déformation ne se faisant que pour un seul couple (α, β) avec $\alpha \neq \beta$. Nous nous plaçons dans le cas de l'expérience définie en 3.3.1 pour introduire la notion de viscosité dynamique.

Si nous utilisons les relations issues du théorème de fluctuation-dissipation (cf. 4.2) en remplaçant $\underline{\Gamma}$ par $\sigma_{\alpha\beta}$ dans (4.38), nous obtenons la relation :

$$\eta^l = \frac{V}{NkT} \int_0^\infty < \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(0) > \tag{4.77}$$

Viscosité d'un gaz parfait pur

Si nous appliquons la relation (4.77) à un gaz parfait pur avec N molécules identiques, l'expression de la contrainte $\sigma_{\alpha\beta}$ issue de (4.76) se réduit à

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N} m_i v_i^\alpha v_i^\beta \tag{4.78}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha\beta}(t)\sigma_{\alpha\beta}(0) &= \frac{1}{V^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} m_i m_j v_i^{\alpha}(t) v_i^{\beta}(t) v_j^{\alpha}(0) v_j^{\beta}(0) \\
< \sigma_{\alpha\beta}(t)\sigma_{\alpha\beta}(0) > &= \frac{1}{V^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} m_i m_j < v_i^{\alpha}(t) v_i^{\beta}(t) v_j^{\alpha}(0) v_j^{\beta}(0) > \\
&= \frac{1}{V^2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} m_i m_j < v_i^{\alpha}(t) v_j^{\alpha}(0) >< v_i^{\beta}(t) v_j^{\beta}(0) > \\
&= \frac{1}{V^2}\sum_{i=1}^{N} m^2 < v_i^{\alpha}(t) v_j^{\alpha}(0) >^2 \qquad (4.79)
\end{aligned}$$

$$(4.80)$$

En utilisant la même démonstration que pour le coefficient de diffusion, nous obtenons à partir de (4.80) une série de relations permettant d'aboutir à

$$\eta^g = \frac{1}{3} m n \lambda \bar{c} \qquad (4.81)$$

si $n = N/V$ est la densité de molécules. En utilisant les valeur des constantes λ et $\bar{c}$, nous obtenons

$$\eta^g = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma^2 P}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 2,6693.10^{-6}\frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2} \qquad (4.82)$$

Viscosité d'un gaz réel

De même que précédemment pour le coefficient de diffusion mutuelle en phase gazeuse, lorsque les interactions entre molécules sont prises en compte à travers une fonction d'énergie $\psi(r)$ qui dépend de la distance r entre molécules, La théorie cinétique des gaz permet un traîtement exact fait par Chapman-Enskog à partir des relation de Green-Kubo (4.38).

Les équations nécessitent l'emploi de solutions numériques complexes selon le choix fait pour $\psi(r)$. Dans la plupart des cas, une approximation au premier ordre de la solution permet d'écrire :

$$\eta = 2,6693.10^{-6}\frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\eta} \qquad (4.83)$$

Ω_η indique la dépendance en température de l'intégrale de collision et dépend du choix des interactions fait dans la fonction $\psi(r)$. En particulier, pour des molécules n'interagissant pas, $\Omega_\eta = 1$ et l'on retrouve le résultat concernant les gaz parfaits.

Nous prenons le cas d'une description des interactions par un potentiel de Lennard-Jones, ce qui correspond à des gaz non polaires.

$$\psi(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

dans laquelle σ est la valeur de la distance r pour laquelle $\psi(r) = 0$ et ϵ est l'énergie caractéristique de l'interaction, c'est à dire l'énergie minimale d'intaraction atteinte à l'équilibre. De nombreux auteurs ont calculé Ω_η dans ce cas. Neufeld et al. [1972] ont proposé une equation empirique adaptée pour les applications numériques :

$$\Omega_\eta = 1,16145T^{*-0,14874} + 0,52487e^{-0,7732T^*} + 2,16178e^{-2,43787T^*} \tag{4.84}$$

Dans cette relation, T^* est une température adimensionnée à travers l'égalité :

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} \tag{4.85}$$

Cette relation est valable dans une plage de température $0,3 \leq T^* \leq 100$.

Viscosité d'un mélange binaire

La théorie cinétique rigoureuse de CHAPMAN-ENSKOG peut être étendue pour prendre en compte des mélanges gazeux à basses pressions. Cependant, les résultats de ces calculs sont trop complexes pour être employés directement. De nombreux auteurs ont établi des lois de mélange simplifiées tirées des expressions rigoureuses.

Ces lois de mélange expriment généralement la viscosité du mélange comme une combinaison linéaire des viscosités de chaque constituant.

Nous citerons REICHENBERG (1979), WILKE (1950), HERNING ET AL. (1936) (dans [Poling 01])). La dernière référence est également la plus simple à utiliser et c'est donc celle-ci que nous détaillerons.

La relation de HERNING ET AL. utilise les fractions molaires y_i des gaz numérotés 1 et 2, les valeurs η_i de leur viscosité dynamique et un coefficient $\phi_{ij} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} = \phi_{ji}^{-1}$:

$$\eta_m^g = \frac{y_1\eta_1}{y_1 + y_2\phi_{12}} + \frac{y_2\eta_2}{y_2 + y_1\phi_{21}}$$

Si nous voulons relier cette relation avec notre besoin initial d'une relation $\eta^g(P_s^g, P_a^g)$, nous pouvons écrire :

$$\eta^g = \eta_a \frac{P_a^g}{P_a^g + P_s^g\sqrt{\frac{M_v}{M_a}}} + \eta_v \frac{P_s^g}{P_s^g + P_a^g\sqrt{\frac{M_a}{M_v}}} \tag{4.86}$$

Valeurs numériques Le tableau suivant contient les valeurs numériques utiles pour notre modèle pour chaque gaz à T=295,15 K.

gaz	ϵ ()	T^* (-)	Ω_ψ (-)	σ (Å)	M ($g.mol^{-1}$)	η (Pa.s)
air sec [Mainguy 99]	78,6k	3,73	0,985	3,711	28,96	1,81 10^{-5}
THF [Poling 01] & [Chung 84]	429,3k	0,67	1,42	2.2	72,107	5,64 10^{-5}

L'utilisation des valeurs de ce tableau se fait comme suit.

- La valeur de ϵ est trouvée dans des sources ([Mainguy 99] pour l'air) ou calculée à partir de (4.50) et de la valeur de la température critique T_c trouvée dans une table ([Poling 01] pour le THF)
- La valeur de T^* en est déduite grâce à la relation (4.85)
- La valeur de Ω_η est alors calculée à partir de cette valeur de T^* en utilisant l'équation (4.84)
- La valeur de σ est déduite d'une table ([Mainguy 99] pour l'air) ou de la relation (4.51) et de la valeur du volume critique V_c trouvée dans une table ([Poling 01] pour le THF)
- Les valeurs des masses molaires M_i sont trouvées dans des tables ([Poling 01])
- toutes les caractéristiques sont alors connues pour estimer à partir de la relation (4.83) la viscosité dynamique de chacun des composants. Cette valeur calculée est reportée dans la table.

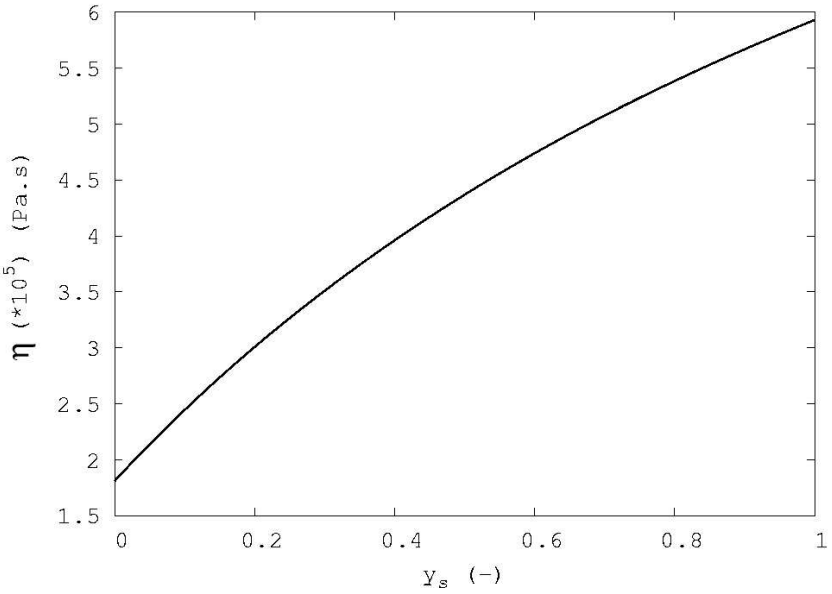


FIG. 4.2 – *Evolution de η^g avec la fraction molaire de solvant y_s*

Des valeur de η_i, nous déduisons la relation numérique pour le cas d'application qui nous intéresse à partir de la relation (4.86)

$$\eta^g = (1,81\frac{P_a^g}{P_a^g + 1,64P_s^g} + 5,93\frac{P_s^g}{P_s^g + 0,61P_a^g})10^{-5} \tag{4.87}$$

avec η^g exprimé en (Pa.s). La Fig. 4.2 représente la variation de la viscosité du gaz en fonction de la fraction molaire de solvant $y_s = \frac{P_s^g}{P_s^g + P_a^g}$.

4.3.2 Viscosité dynamique de la phase liquide

Modèle de représentation de la dynamique des solutions de polymère

Pour la résolution de problèmes dynamiques faisant intervenir des liquides à base de polymère, il faut pouvoir diposer d'une équation constitutive reliant le tenseur des contraintes aux différents tenseurs cinématiques.

Trois approches différentes permettent de résoudre ce problème

- des mesures expérimentales des propriétés rhéologiques permettent d'établir des relations constitutives empiriques valables dans des limites raisonnables
- la mécanique des milieux continus apporte des informations sous la forme de moyen de passage entre le comportement à l'échelle de la molécule et le comportement macroscopique du milieu.
- des théories moléculaires sont utilisées pour obtenir des propriétés rhéologiques et dans certains cas des équations constitutives complètes. La réussite de ces modèles dépend de la précision adoptée dans le modèle mécanique.

La meilleure méthode consiste à utiliser les trois approches simultanément. Les théories moléculaire

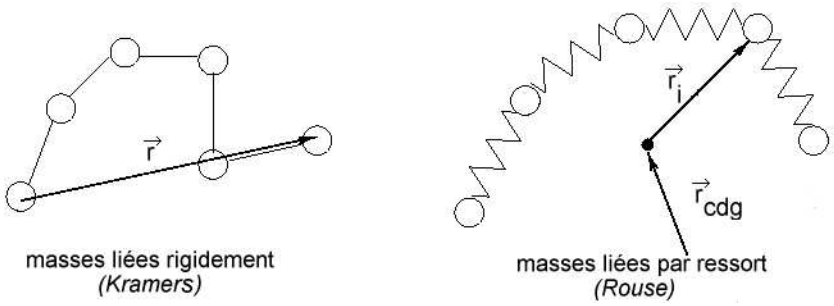


FIG. 4.3 – *différents modèles moléculaires*

et cinétique peuvent aider à proposer des lois constitutives qui pourraient être valables sur de larges domaines. Pour établir ces lois, nous devons employer des relations de mécanique des milieux continus employant des tenseurs de déformation et de taux de déformation. Les constantes ou les fonctions intervenant dans les équations finales ne peuvent pas être déterminées a priori et nécessitent une comparaison avec l'expérience pour être identifiées.

Nous allons apporter ici une description succinte la dernière méthode.

Théories moléculaires Cette théorie est développée longuement dans [Ferry 80]. Les molécules de polymère sont de longues chaînes au motif répétitif. Une telle chaîne peut s'orienter dans l'espace et a une importante flexibilité résultant du nombre très important de degrés de liberté internes. La chaîne peut être repliée sur elle-même sous forme de pelote ou être étirée sous forme de fil. De nombreux modèles ont été utilisés pour la théorie cinétique de polymères sous forme de chaînes flexibles. Chaque modèle présente des avantages et des inconvénients et il convient de choisir celui qui correspond le mieux au type de résultat mécanique recherché. On distingue plusieurs modèles [Bird 87] :

- le modèle barre et masse de KIRKWOOD-RISEMAN, où les angles entre barres successives sont fixés. ce modèles est le plus général en terme d'emploi.
- le modèle barre et masses de KRAMERS, où la rotation est libre au niveau de chaque masse. Ce modèle convient à l'étude d'écoulement avec élongation où les molécules sont étirées considérablement.
- le modèle ressorts et masses de ROUSE-ZIMM, appelé également modèle en collier de perles [Rouse 70], où la rotation est également libre. Ce modèle est bien adapté pour l'étude de la réponse viscoélastique linéaire, où il faut un grand nombre de degrés de liberté internes.
- le modèle simple 1 ressort, 2 poids correspond le mieux aux besoins en termes de d'écoulements avec cisaillement constant car on s'intéresse alors uniquement à une rotation globale de la molécule.

Choix d'une relation analytique pour la relation $\eta^l(\psi_p, T)$

La détermination d'un modèle pour calculer la fonction de relaxation $G(t)$ requiert un grand nombre de considérations et doit se ramener dans tous les cas à une étude expérimentale afin de pouvoir connaître la valeur des constantes particulières aux modèles.

Dans la mesure où nous ne nous intéressons pas vraiment au comportement complet du mélange mais uniquement à la valeur de la viscosité dynamique η^l qui doit varier avec la concentration en polymère, la méthode la plus simple consiste à effectuer une série d'expériences.

Expériences

Nous avons effectué plusieurs mesures de viscosité sur un mélange THF/PB3000 en faisant varier la concentration de solvant. Nous avons utilisé un viscosimétre à bille (*HAAKE Falling Ball Viscometer*

Type C) disponible au laboratoire ainsi que le rhéomètre du service PCM (Physico-Chimie des Matériaux) au LCPC (*Brookfield DV-III+ Digital Rheometer*).

Les valeurs expérimentales obtenues sont les suivantes :

ω_s (-)	η (mPa.s)
1,00	0,51
0,86	2,7
0,74	7,6
0,63	16,8
0,56	38,4
0,32	100,1
0,00	2899

Utilisation des valeurs expérimentales

Choix d'une relation générale [Lyons 70] a développé une relation (4.88) semi-empirique qu'ils estiment valide sur l'ensemble du domaine de concentration. Cette méthode a été limitée par [Rodriguez 72] aux polymères présentant $M < M_c$ où M_c est la masse critique au-delà de laquelle le processus d'enchevêtrement va apparaître. Dans notre expérience, le polymère choisi avec $M = 2.900\ g.mol^{-1}$ présente cette condition. La masse critique pour le polybutadiène est en effet de $M_{cr} = 5800\ g.mol^{-1}$.

$$\eta^l = \eta_s + \eta_s c[\eta] exp \frac{k_h[\eta]c}{1 - bc} \tag{4.88}$$

Cette relation fait apparaître trois coefficients $[\eta]$, k_h et b ainsi que la concentration massique en polymère c (en $kg.m^{-3}$). (4.88) utilise également la valeur de la viscosité dynamique du solvant pur η_s.

Définition des coefficients $[\eta]$ et k_h Si l'on utilise la relation (4.88) pour des solutions très diluées, on peut procéder à un développement limité en c en se limitant au terme de degré 2 :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \approx [\eta]c + k_h[\eta]^2 c^2 + ...$$

Les deux termes $[\eta]$ et k_h sont donc :

- $[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ et est appelée viscosité intrinsèque du couple polymère/solvant considéré
- k_h est le facteur du terme de degré 2 dans le développement limité et est appelé coefficient de Huggins du couple polymère/solvant considéré. k_h traduit les interactions binaires à la fois hydrodynamiques et thermodynamiques entre les molécules de polymère.

Ces deux grandeurs dépendent de la nature du solvant et du polymère. Elles sont généralement déterminées expérimentalement. Toutefois, il existe dans la littérature des équations les reliant à d'autres grandeurs. Ce sont ces relations que nous allons utiliser pour déterminer les valeurs de $[\eta]$ et de k_h dans notre cas d'application.

Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ La relation de MARK et HOUWINK (4.89) (détaillée dans [Van Krevelen 90]) est classiquement utilisée pour estimer la valeur de $[\eta]$.

$$[\eta] = KM^a \tag{4.89}$$

Cette relation empirique fait apparaître deux paramètres, un terme de puissance (a) et un facteur multiplicatif (K) M est la masse molaire du polymère. a et K vont bien évidemment dépendre de la nature des interactions entre le solvant et le polymère.

On peut d'autre part à travers des considérations théoriques relier la valeur de $[\eta]$ aux dimensions de la molécule de polymère. La molécule de polymère dans la solution initiale se trouve dans une configuration de pelote et l'étirement de la molécule dépend de la nature du solvant. EINSTEIN a montré que des particules sphériques diluées avec une fraction volumique ψ dans une solution de viscosité dynamique η_s en l'absence de particules entraînent une augmentation de la viscosité du mélange qui devient η.

$$\eta = \eta_s + 2,5\eta_s\psi \tag{4.90}$$

Nous pouvons associer la fraction volumique ψ à la valeur

$$\psi = \frac{v_h}{V} n_p \tag{4.91}$$

où v_h est la volume hydrodynamique occupé par une molécule, V le volume de solution considéré et n_p le nombre de molécule de polymère. Si l'on fait l'hypothèse que les molécules de polymère se comportent comme des particules sphériques et que leur concentration massique est de c (en $kg.m^{-3}$), nous pouvons réécrire (4.90) en utilisant (4.91) :

$$\eta = \eta_s + 2,5\eta_s \frac{c\mathcal{N}_a v_h}{M} \tag{4.92}$$

si $\mathcal{N}_a$ est le nombre d'Avogadro et M la masse molaire de la molécule de polymère. Nous pouvons ainsi relier la viscosité intrinsèque du mélange $[\eta] = \lim_{C\to 0} \frac{\eta-\eta_s}{c\eta_s}$ au volume hydrodynamique v_h :

$$[\eta] = 2,5\frac{\mathcal{N}_a v_h}{M} \tag{4.93}$$

Nous notons h la distance entre les deux extrémités de la chaîne polymérique. Si les n différentes parties de la chaîne de longueur arbitraire l (par exemple l est la longueur d'un monomère et donc n est le nombre de monomères dans le polymère) n'interagissent pas entre elles, un calcul de marche au hasard nous montre que la configuration de la chaîne la plus probable statistiquement est une pelote sphérique vérifiant $< h^2 >= nl^2$.

Nous faisons donc l'hypothèse que le volume hydrodynamique v_h est proportionnel à $< h^2 >^{3/2}$ en remplaçant la pelote de polymère par une sphère au rayon proportionnel à $\sqrt{< h^2 >}$. Nous déduisons donc globalement

$$[\eta] = 2,5\mathcal{N}_a k \frac{< h^2 >^{3/2}}{M} \tag{4.94}$$

où k est une constante de proportionalité. Pour des polymères placés en conditions θ (c'est-à-dire lorsque les interactions des segments de molécules de polymère avec le solvant et celles avec les autres portions de polymère sont (énergétiquement) équivalentes), des études expérimentales [Van Krevelen 90] ont permis de déterminer la valeur de k qui est une constante valable pour tous les polymères :

$$[\eta]_\theta = 2,5.10^{23} \frac{< h^2 >_\theta^{3/2}}{M} \tag{4.95}$$

Avec $< h^2 >= nl^2$ dans des conditions θ et comme $n \propto M$, on trouve que dans des conditions θ,

$$[\eta] \propto \sqrt{M}$$

et donc, toujours dans de telles conditions,

$$a = 1/2$$

La valeur de a va varier et augmenter si le solvant interagit davantage avec le polymère (on parle alors de "bon" solvant). Les nombreux résultats de la littérature ont permis de lier empiriquement a à la comparaison des paramètres de solubilité du solvant δ_s et du polymère δ_p. Ce paramètre, qui traduit

l'énergie de cohésion d'une espèce, tout comme a sont en effet fortement liés à l'intensité des énergies intermoléculaires.

$$a = 0,5 \quad si \quad |\delta_s - \delta_p| > 3 \tag{4.96}$$

$$a = 0,8 - 0,1|\delta_s - \delta_p| \quad si \quad |\delta_s - \delta_p| \leq 3 \tag{4.97}$$

Dans le cas qui nous intéresse, $\delta_p \approx 17,0\ J^{1/2}.cm^{-3/2}$ [Van Krevelen 90] et $\delta_s = 18,6\ J^{1/2}.cm^{-3/2}$ [Brandrup 99]. Nous en déduisons donc à partir de (4.97) une estimation de

$$a = 0,65 \tag{4.98}$$

Toujours en restant dans le cas d'un bon solvant, $< h^2 >_h$ devient plus grand que Nl^2. On appelle α_h le facteur d'expansion hydrodynamique

$$\sqrt{< h^2 >_h} = \alpha_h \sqrt{< h^2 >_\theta} \tag{4.99}$$

Là encore, α_h est implicitement lié aux forces d'interactions entre solvant et polymère. Une relation empirique a pu être dressée :

$$log\alpha_h^3 \approx 13,0(a - 1/2)^3 \tag{4.100}$$

Numériquement,nous avons dans notre cas

$$\alpha_h = 1,03 \tag{4.101}$$

Il nous reste encore à déterminer K dans la relation (4.89). Dans des conditions θ, nous avons vu que

$$[\eta] = [\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}$$

où $[\eta]_\theta$ est la viscosité intrinsèque dans des conditions θ. K_θ ne dépend par définition pas du solvant. C'est donc une caractéristique du polymère. Pour le polybutadiène, [Van Krevelen 90] fournit la valeur $K_\theta = 0,166\ cm^3.mol^{1/2}.g^{-3/2}$.

De (4.94) et (4.99), nous tirons (4.102)

$$[\eta] = K_\theta M^{1/2} \alpha_h^3 \tag{4.102}$$

Numériquement, nous en déduisons la valeur de $[\eta]$:

$$[\eta] = 9,88\, cm^3 g^{-1} \tag{4.103}$$

remarque : Cette valeur pourrait être vérifiée expérimentalement en mesurant à l'aide du viscosimètre en augmentant le nombre de points de mesure pour les faibles degrés de dilution de polymère et en faisant tendre la concentration de polymère vers 0 en utilisant la définition de $[\eta]$ vue plus haut.

Détermination du coefficient d'huggins k_h On utilise les relations décrites dans [Lewandowska 01] pour déterminer le coefficient d'Huggins k_h.

$$k_h = 0,5\alpha^{-4} + 0,3(1 - \alpha^{-2})$$

Numériquement, nous obtenons ici avec (4.101)

$$k_h = 0,46 \tag{4.104}$$

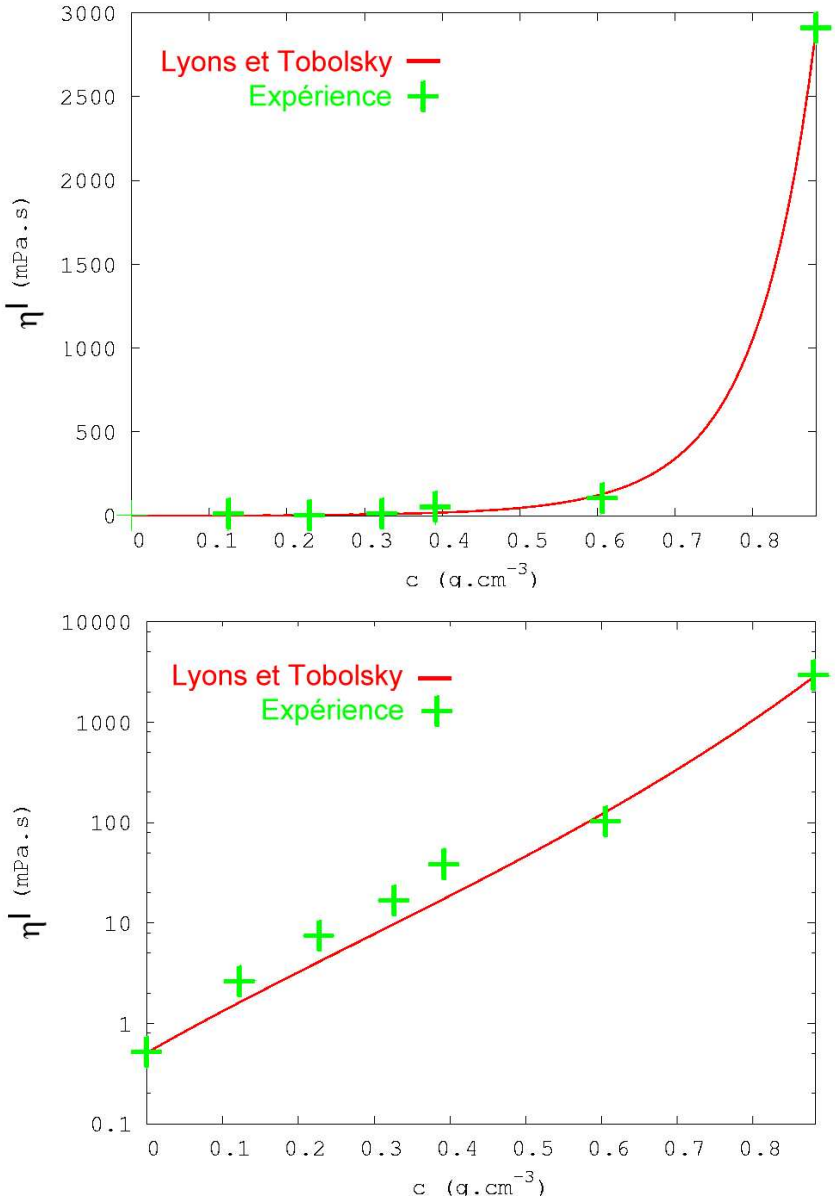


FIG. 4.4 – *Evolution de η^l avec la concentration massique en polymère c (en échelle logarithmique en bas)*

Détermination du paramètre b Le paramètre b dans la relation (4.88) est obtenu à partir des résultats expérimentaux par une méthode des moindres carrés.

Nous obtenons alors

$$b = 0,432452 \tag{4.105}$$

Expression numérique finale la relation (4.88) devient alors numériquement dans notre cas :

$$\eta^l = 0,51 + 5,04ce^{\frac{4,545c}{1-0,432452c}} \tag{4.106}$$

La Fig. 4.4 montre l'évolution de la viscosité dynamique de la phase liquide avec la concentration en polymère. Sur la même figure sont indiquées les valeurs expérimentales. Nous pouvons voir sur cette courbe que l'accord avec l'expérience est très acceptable.

4.4 Conclusions

Nous avons pu déterminer une expression numérique pour chacune des grandeurs liées au transport dans les deux phases (liquide et gaz) de notre problème

Les expressions de D^g (4.52) et de η^g (4.87) sont données en fonction des pressions des deux espèces chimiques présentes : vapeur de solvant P_s^g et air P_a^g. Nous nous contentons donc ici de les rappeler.

L'expression de D^l (4.66) dépend des fractions massique des deux espèces solvant ω_s et polymère $\omega_p = 1 - \omega_s$. Nous conserverons pour l'expression finale comme variable la fraction massique en solvant ω_s.

L'expression de η^l (4.106) dépend de la concentration massique en polymère c exprimée en $g.cm^{-3}$. Pour pouvoir l'utiliser avec des fractions massiques en solvant, nous faisons l'hypothèse que le mélange se fait sans perte de volume. C'est l'hypothèse des mélanges idéaux que nous avons déjà faite dans le chapitre sur l'équilibre 6, et qui se trouve justifiée dans la mesure où les masses volumiques des deux espèces pures sont très proches $\rho_p \approx \rho_s$ avec $\rho_p \approx 882\ kg.m^{-3}$ et $\rho_s \approx 886\ kg.m^{-3}$. La masse volumique du mélange est donc

$$\rho(\omega_s) = \rho_s\omega_s + \rho_p(1 - \omega_s)$$

et nous pouvons donc exprimer la concentration c en fonction de ω_s :

$$c = \rho(\omega_s)(1 - \omega_s) * 10^{-3} = (\rho_s\omega_s + \rho_p(1 - \omega_s))\,(1 - \omega_s) * 10^{-3} \tag{4.107}$$

De (4.106) et (4.107) nous déduisons une expression de η^l en fonction de la fraction massique en solvant ω_s : (4.111).

$$D^g(P_a^g, P_s^g, T = 298,15K) = \frac{0,000128}{P_a^g + P_s^g} \tag{4.108}$$

$$\eta^g(P_a^g, P_s^g, T = 298,15K) = (1,81\frac{P_a^g}{P_a^g + 1,64P_s^g} + 5,93\frac{P_s^g}{P_s^g + 0,61P_a^g})10^{-5} \tag{4.109}$$

$$D^l(\omega_s, T) = 14,4.10^{-8} exp\left[-\frac{0,899\omega_s+0,799(1-\omega_s)}{0,753.10^{-3}\omega_s(10,45+T)+5,96.10^{-4}(1-\omega_s)(25,5+T)}\right] \quad (4.110)$$

$$\eta^l(\omega_s, T = 298,15K) = 0,00051 + 0,00000504\left(886\omega_s + 882(1-\omega_s)\right)(1-\omega_s) * exp\left(\frac{0,004545(886\omega_s+882(1-\omega_s))(1-\omega_s)}{1-0,000432452(886\omega_s+882(1-\omega_s))(1-\omega_s)}\right) \quad (4.111)$$

Unités : Dans ces expressions, les coefficients de diffusion sont exprimés en $m^2.s^{-1}$ et les viscosités dynamiques en $Pa.s$.

Chapitre 5

Description géométrique du milieu poreux

Introduction

Nous avons établi parmi les besoins de notre modèle dans le chapitre 2 le besoin de la description de la géométrie du milieu poreux. En particulier, nous avons pu voir qu'il nous fallait établir pour ce milieu poreux la relation entre la saturation S et r une taille caractéristique des pores entièrement remplis lorsque la saturation est de S.

Nous allons d'abord définir plus précisément la description que nous avons choisie pour le milieu poreux (partie refsec :description). La partie refsec :theorie apportera une description théorique des processus d'adsorption et de capillarité apparaissant lors du processus d'imbibition qui constitue notre problème final. Nous expliciterons ensuite dans la partie refsec :experimental deux méthodes expérimentales envisagées lors de ce travail pour déterminer la relation $S(r)$ pour un matériau concret : la pâte de ciment durcie.

La partie 5.5 est une conclusion de ce chapitre.

5.1 Description générale du milieu poreux

5.1.1 Définition des longueurs caractéristiques des pores

Les milieux poreux qui nous concernent sont des matériaux cimentaires à l'intérieur desquels la distribution des tailles de pores varie de moins de 20 Å à quelques μm. Les connections existant entre ces pores sont complexes et une description détaillée du volume poreux total est difficilement accessible. Pour en apporter toutefois une description simple et utilisable dans notre étude, nous supposons que la matrice solide peut être décrite à travers :

- la porosité Φ définie comme le rapport du volume des pores sur le volume total. Elle est constante dans notre problème.
- la relation $r(S)$ où S est la fraction de volume du réseau poreux contenant les pores de taille caractéristique inférieure à r.

Il nous faut donc pouvoir apporter une description précise au rayon de pore r. Nous allons voir qu'à chaque point du réseau poreux, nous pouvons associer deux grandeurs caractéristiques pour notre problème

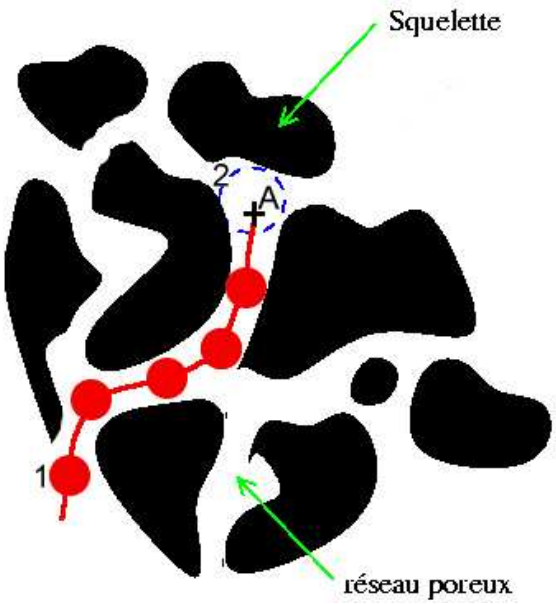


FIG. 5.1 – *Description du milieu poreux. Le cercle (1) représente la sphère associée au rayon d'accès et le cercle (2) la sphère associée au rayon propre au point A*

Rayon d'accès et rayon poreux

La figure 5.1 indique un réseau poreux caractéristique et la manière dont nous choisissons de le décrire dans notre modèle. La matière solide est caractérisée par le squelette (en noir). Le réseaux poreux par des espaces vides (en blanc). Un pore peut être caractérisé par deux paramètres : son "rayon" propre et son "rayon" d'accès. Nous choisissons un point A quelconque du réseau poreux.

Rayon propre Considérons l'ensemble $\mathcal{S}$ des sphères contenant le point A et incluses totalement dans le réseau poreux. Il est évident que le rayon de ces sphères noté $R(s)$ si $s \in \mathcal{S}$ est borné. Nous pouvons en conclure qu'il existe une longueur L telle que $\forall s \in \mathcal{S}\ R(c) \leq L$ Si nous extrayons de $\mathcal{S}$ une suite s_n de sphères de rayon $R_n = R(s_n)$ telle que $R_{n+1} > R_n$ et $s_n \in s_{n+1}$ cette suite admet une limite S_p, la sphère de plus grand rayon contenant le point A et incluse totalement dans le réseau poreux.

Nous appellerons $R_p = R(S_p)$ le rayon propre du réseau poreux au point A.

Rayon d'accès Considérons maintenant une sphère s'_0 de rayon $R(s'_0) = 2R_p$ placée à l'extérieur du réseau poreux. Nous déplaçons s'_0 en la faisant parcourir tout l'espace poreux qu'elle peut atteindre. Cette sphère ne peut pas englober le point A car sinon, comme $R(s'_0) > R_p$, S_p ne pourrait être la limite de la suite définie dans la définition du rayon propre. Nous pouvons donc définir une suite de sphères s'_n telle que $R(s'_{n+1} < R(s'_n))$ et telle que s'_n ne peut englober le point A. Le réseau poreux est connecté, cela signifie qu'il existe un rayon r_{min} tel qu'une sphère de rayon r_{min} peut englober n'importe quel point de ce réseau en étant déplacé de la manière décrite précédemment.

La suite $r'_n = R(s'_n)$ étant donc une suite décroissante bornée par r_{min}, elle admet une limite que nous appellerons R_a qui correspond au rayon le plus grand permettant à une sphère d'englober le point A en venant de l'extérieur du milieu poreux. R_a est le rayon d'accès du réseau poreux au point A.

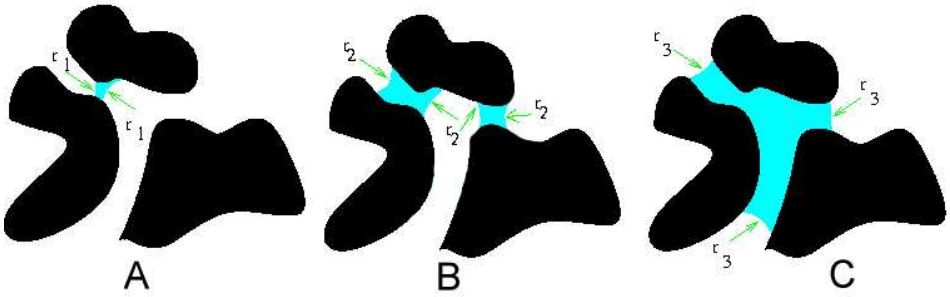


FIG. 5.2 – *Imprégnation du milieu poreux* ($S^l(A) < S^l(B) < S^l(C)$)

Conclusions A tout point du réseau poreux A nous pouvons associer deux longueurs caractéristiques : le rayon d'accès R_a et le rayon poreux R_p, dont les définitions ont été indiquées précédemment.

Ces deux longueurs caractéristiques n'interviennent cependant pas de la même manière dans les processus de mouvement de fluide qui nous intéressent ici.

5.1.2 Lien entre les rayons des pores et les mouvements de fluide

Comportement lors de la sorption Lorsque le liquide pénètre le milieu poreux, la saturation augmente progressivement. Nous supposons que cette pénétration se fait à une vitesse suffisamment lente pour permettre à un équilibre thermodynamique entre les phases liquide et gazeuse de s'établir en tout point à tout instant. La relation de Laplace décrit cet équilibre en liant la différence de pression entre la phase liquide et la phase vapeur à un rayon de ménisque r que l'on suppose égal au rayon caractéristique de la géométrie locale du réseau poreux.

$$P^g - P^l = \frac{2\sigma cos\theta}{r}$$

Si l'on suppose les deux phases (liquide et gazeuse) suffisamment connectées pour pouvoir transmettre instantanément sur une petite distance (de l'ordre de la dimension du pore) les pressions correspondantes, on déduit de la relation précédente que le volume poreux rempli sera celui dont le rayon associé est inférieur à r.

La figure 5.2 illustre le remplissage progressif du pore associé au point A de la Fig. 5.1. On peut donc associer à une valeur de r une mesure du volume de pore occupé par le liquide, par exemple S. Dans la figure 5.2, on peut voir progressivement le volume se remplir.

- en A, le rayon associé à la saturation r_1 est tel que $R_a < r$
- en B, r continue à croître ($r_2 > r_1$) mais reste inférieur à R_p. Par conséquent, le pore n'est pas rempli et seuls les accès dont le rayon est plus faible que r_2 sont remplis.
- en C, $r_3 > R_p$. Le pore central s'est rempli brutalement pour $r = R_p$.

Par conséquent, lors de la sorption, le volume principal du pore ne se remplit que lorsque $r = R_p$. C'est donc le rayon poreux qui gouverne le processus de sorption.

Comportement lors de la désorption La figure 5.3 illustre le séchage progressif du pore associé au point A de la Fig. 5.1. Cette fois, la saturation diminue.

- en A, le rayon associé à la saturation r_4 est tel que $R_a < r$ et tout le pore est rempli.
- en B, r continue à décroître ($r_5 < r_4$) mais reste supérieur à R_a. Par conséquent, le pore n'est pas vidé car les ménisques se forment dans tous les canaux d'accès.

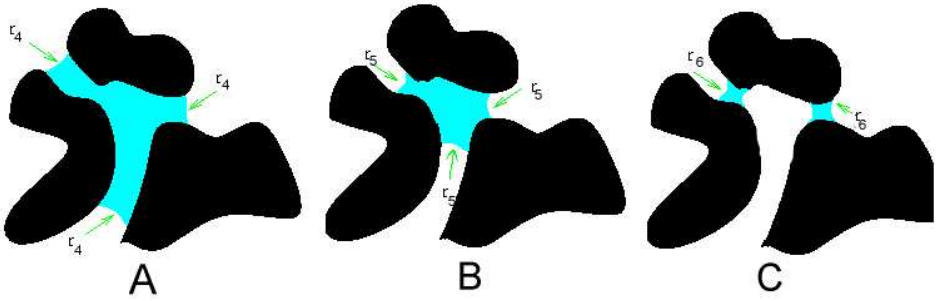


FIG. 5.3 – *Séchage du milieu poreux* ($S^l(A) > S^l(B) > S^l(C)$)

– en C, $r_6 < R_a$. Il n'est plus possible de créer un ménisque dans le canal principal avec une courbure de $1/r_6$. Ce canal va donc se vider et avec lui, brutalement, le volume central. Au niveau des autres canaux d'accès, un ménisque de courbure $1/r_6$ reste formé.

Lors du séchage, c'est donc le rayon d'accès qui détermine le vidage du volume central du pore.

Comportement d'hystérésis Le remplissage des pores peut ne pas être identique pour un même degré de saturation comme le montrent les explications précédentes. C'est là une source du phénomène d'hystérésis observé lors des essais de sorption-désorption dans un milieu poreux.

5.2 Phénomènes d'adsorption et de capillarité

5.2.1 Définitions

Notre problème concerne l'étude de l'imbibition d'un milieu poreux par une phase liquide mouillante en équilibre avec sa vapeur. Si l'on suppose comme on le fait que la phase liquide et la phase vapeur sont en équilibre, notre problème revient à connaître localement la situation thermodynamiquement acceptable pour les trois phases en présence (solide, vapeur gazeuse et liquide).

La description de l'évolution de cet équilibre en fonction de l'augmentation de la pression de vapeur est appelée processus de sorption.

En fait, le processus de sorption ne se limite pas au seul phénomène capillaire comme nous l'avons illustré dans la partie 5.1.2. Le remplissage d'un pore est décrit en effet par QUÉNARD en 4 phases illustrées sur la Fig. 5.4

On peut distinguer à l'origine de ce processus deux phénomènes physiques importants :

– Les interactions entre les phases vapeur et liquide d'une part et le solide d'autre part (phénomène d'adsorption).

– Les interaction entre la phase vapeur et la phase liquide (phénomène de condensation)

Pour QUÉNARD, la condensation capillaire est considérée comme un cas particulier de l'adsorption multicouches, lorsque les multicouches qui grandissent depuis les parois des pores se rencontrent en leur milieu ce qui remplit le pore entièrement. Tandis que l'adsorption continue, le film d'eau s'épaissit le long du capillaire jusqu'à ce que celui-ci soit ponctuellement connecté. A ce point, un ménisque se forme, la formation du film d'eau cesse et la condensation capillaire peut commencer.

Dans l'analyse des résultats de sorption de gaz, les auteurs ont cependant généralement tendance à distinguer les deux phénomènes. Nous allons donc les décrire dans un premier temps séparément.

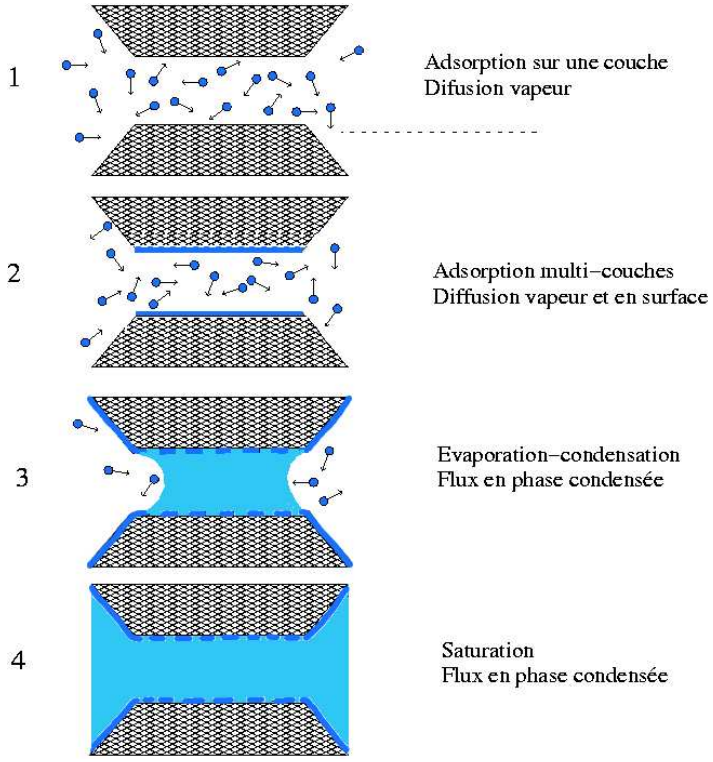


FIG. 5.4 – *Mécanisme de la sorption*

5.2.2 Adsorption

Phénomènes physiques

Parmi les forces intermoléculaires qui nous intéressent ici, deux sont remarquables.

La liaison hydrogène Lorsqu'une molécule M_1 comporte un atome A fortement électronégatif lié à un atome d'hydrogène H, cette liaison est fortement polaire. A et H se comportent comme si ils portaient une charge électrique constante.

Cette molécule M_1 peut être alors attirée vers une autre charge, en particulier vers un doublet non liant porté par une autre molécule M_2 et va voir sa mobilité réduite. M_1 est également orientée selon la position de M_2 si cette dernière est fixe.

L'énergie de cette liaison d'origine électrostatique et qui est appelée liaison hydrogène est de l'ordre de 20 à 30 kJ/mol pour l'eau.

Les forces de Van der Waals Il s'agit ici d'interactions électromagnétiques entre molécules.

- interactions entre dipôles permanents (orientation)
- interactions entre dipôles induits (induction)
- interactons entre dipôles fluctuants (dispersion)

Ce sont les dernières qui prédominent sauf dans le cas des molécules très polaires.

L'énergie de ces interactions est de l'ordre du dixième de kJ/mol.

Modèles thermodynamiques décrivant l'adsorption

Modèle thermodynamique 2D

Théorie Dans cette approche, l'adsorbat est considéré comme une couche intermédiaire entre la phase gazeuse et la phase solide. Cette couche s'étend sur toute la surface du solide et a une très petite épaisseur. Le solide adsorbant est caractérisé par les mêmes variables intensives et extensives que la phase gazeuse. Deux nouvelles variables conjuguées sont toutefois ajoutées :

- la surface d'étalement A, qui est celle du solide ainsi que celle de la couche d'adsorbat
- la pression d'étalement Π exercée par les molécules adsorbées sur la surface du solide.

On définit alors une thermodynamique en 2 dimensions.

$$dF_s = -S_s dT + V_s dP + A d\Pi + \mu_s dn_s \tag{5.1}$$

Cette approche requiert un grand nombre d'hypothèses dont la validité est douteuse, adsorbant inerte, gaz parfait, volume de la phase adsorbée négligeable. Nous savons par exemple que le potentiel chimique de l'adsorbant varie lorsque l'adsorbat se dépose. Cependant, ces hypothèses sont généralement admises : l'effet de variation du potentiel chimique, par exemple, reste d'une importance négligeable devant les énergies de physisorption.

Avec ces hypothèses, pour une variation isotherme, $dT = 0$.

Exemple d'application : le modèle d'adsorption d'un mélange idéal (IAS) Nous considérons un mélange gazeux constitué de plusieurs espèces i en équilibre à la pression P avec un adsorbant solide. Nous avons alors

- l'équilibre thermodynamique impose l'isofugacité de chaque espèce i pour les molécules de i contenues dans la couche de surface et pour les molécules de i dans la phase gazeuse.

$$y_i P = x_i P_i^*(\Pi) \tag{5.2}$$

  Dans cette relation, y_i est la fraction molaire de i dans la phase gazeuse, x_i la fraction molaire de i dans la phase adsorbée et $P_i^*(\Pi)$ est la pression du composant i à l'équilibre avec la pression d'équilibre Π. Pour obtenir (5.2) nous avons utilisé l'hypothèse des pressions partielles pour identifier la fugacité dans la phase gazeuse, soit $f_i = y_i P$ et l'hypothèse des mélanges liquides idéaux pour identifer la fugacité dans la phase adsorbée avec le produit de la fraction molaire x_i et de la pression d'équilibre avec une pression d'étalement Π pour une phase pure en i $P_i^*(\Pi)$.
- La variation étant isotherme, l'énergie libre F_s ne varie pas. D'après (5.1), en supposant le volume de l'adsorbat V_s très faible, nous avons donc pour chaque espèce i

$$A d\Pi + \mu_i dn_i = 0 = A d\Pi - n_i d\mu_i$$

  la seconde relation ayant été obtenue à partir de la première en utilisant la relation de Gibbs-Duhem. Comme $\mu_i = -RT\ln(\Pi_i)$, la relation précédente intégrée entre la valeur finale de la pression d'étalement et une situation initiale à pression nulle devient :

$$\frac{\Pi A}{RT} = \int_0^{P_i^*(\Pi)} n_i \frac{dP_i}{P_i}$$

- la somme des fractions molaires des N_c consituants du gaz est égale à 1.

Ces $2N_c + 1$ relations permettent de connaître parfaitement la situation en explicitant les $2N_c + 1$ variables : x_i,y_i et Π. Les valeurs de n_i sont données par les isothermes de sorption, méthode expérimentale que nous décrirons plus loin.

Modèle thermodynamique MYERS-PRAUSNITZ [Myers 02] propose une méthode inspirée de la thermodynamique des solutions et qui évite toutes les hypothèses précédemment citées pour la thermodynamique 2D.

Définition de l'adsorption par le modèle de GIBBS GIBBS (1928) a proposé de modéliser l'interface par une surface nette placée quelque part dans la zone de transition entre le gaz adsorbé et le gaz.

Si n^a est la quantité de matière adsorbée et n^t la quantité totale de matière, le bilan de matière permet de relier ces deux grandeurs au volume de la phase gazeuse V^g ainsi qu'à sa densité ρ^g.

$$n^a = n^t - \rho^g V^g \tag{5.3}$$

La quantité n^a dépend de la position de l'interface. On choisit de fixer cette position en déterminant les valeurs des différents paramètres pour un gaz de référence. L'hélium a été choisi pour sa petite taille et son caractère inerte et toutes les expériences doivent être basée sur cette référence.

On fixe alors arbitrairement pour l'hélium (He)

$$n^a = n^t - \rho^g V^g = 0 \; pour \; He \tag{5.4}$$

ce qui permet de fixer V^g pour le sytème à

$$V^g = \frac{n^t}{\rho^g} pour \; He \tag{5.5}$$

La phase condensée regroupe la phase solide et la matière adsorbée. Nous considérons la phase condensée comme un sous-système du système complet. Les variables intensives de la phase condensée sont :

- la température T
- la pression P
- le potentiel chimique des adsorbats μ_i(en $J.mol^{-1}$)
- le potentiel chimique de la phase solide μ_s (en $J.kg^{-1}$)

Les variables extensives de la phase condensée sont :

- l'entropie S
- le volume V
- l'énergie interne U
- le nombre de moles de chaque adsorbat n_i
- la masse de solide m

Nous supposons que le solide adsorbant est homogène ce qui permet d'écrire :

$$U(\eta S, \eta V, \eta n_i, \eta m) = \eta U(S, V, n_i, m)$$

Si nous supposons que U est une fonction homogène de degré 1 de toutes les variables, nous pouvons écrire l'égalité suivante

$$U = TS - PV - \sum_i \mu_i n_i + \mu m$$

que nous ramenons à une relation par unité de masse de solide adsorbant en ramenant toutes les grandeurs extensives à des grandeurs par unité de masse de solide adsorbant ($\tilde{X} = X/m$)

$$U = TS - PV - \sum_i \mu_i n_i + \mu \tag{5.6}$$

Développement Nous utilisons deux hypothèses principales.

Hypothèse 1 : Nous supposons que le solide adsorbant a la même surface pour tous les gaz adsorbés.

Hypothèse 2 : Nous supposons le solide thermodynamiquement inerte et incompressible.

Le solide étant considéré incompressible, U^s,V^s et S^s sont constantes et égales à leur valeur dans le vide U^*,V^* et S^*. La pression affecte cependant l'énergie libre de sorte que $\mu = \mu^+ PV^*$.

Pour le solide pur,

$$U^* = TS^* - PV^* + \mu^s \tag{5.7}$$

Nous pouvons alors exprimer les grandeurs extensives associées à l'adsorbat :

$$\begin{aligned} U^a &= U - U^* \\ S^a &= S - S^* \\ V^a &= V - V^* = 0 \\ N_i^a &= n_i \end{aligned}$$

En utilisant (5.6), (5.7) et les relations précédentes, nous obtenons

$$U^a = TS^a + \sum_i \mu_i n_i^a + \mu - \mu^s \tag{5.8}$$

La variation d'énergie s'écrit alors à partir de (5.6) et en tenant compte du fait que V ne varie pas

$$dU = TdS - PdV - \sum_i \mu_i dn_i = TdS - \sum_i \mu_i dn_i \tag{5.9}$$

Pour le solide pur, nous avons à partir de (5.7) :

$$dU^* = TdS^* = 0$$

Donc, nous pouvons écrire pour l'adsorbat seul :

$$dU^a = TdS^a + \sum_i \mu_i dn_i^a \tag{5.10}$$

Nous définissons $\Phi = \mu - \mu^s$ le potentiel de surface. Nous avons alors à partir de (5.8) $G^a = U^a - TS^a = \sum_i \mu_i n_i^a + \Phi$ soit, en utilisant la différentielle $dG^a = -S^a dT \sum_i \mu_i dn_i^a$

$$d\Phi = -S^a dT - \sum_i n_i^a d\mu_i \tag{5.11}$$

Pour une transformation isotherme, nous pouvons donc relier directement la variation de potentiel Φ à la variation de la fugacité du gaz f_i ($\mu_i = RT \ln(f_i)$) en utilisant le fait que le potentiel chimique du gaz adsorbé est égal au potentiel chimique du gaz non condensé correspondant :

$$d\phi = -RT \sum_i n_i^a d\ln f_i \tag{5.12}$$

Φ étant une somme de fonctions d'état est également une fonction d'état, ce qui implique que sa valeur est indépendante du chemin suivi. Nous considérons donc une augmentation progressive de la pression de la phase gazeuse depuis la pression nulle (le vide où $\mu = \mu^s = \mu^*$) jusqu'à la pression P. Si nous faisons de plus l'hypothèse que le gaz est un gaz parfait (soit $f = P$), nous obtenons à partir de (5.12) la relation

$$\phi = -RT \int_0^P \frac{n^a}{P} dP = -RT \int_0^{n^a} \frac{d\ln P}{d\ln n^a} dn^a \tag{5.13}$$

Application Nous pouvons analyser le potentiel Φ en supposant qu'il correpond au potentiel donnée par la loi de RAOULT pour un solvant. Cette hypothèse ne peut être valable qu'au début du processus d'adsorption lorsque la quantité de gaz adsorbée est faible et donc que la fraction molaire de solide dans la phase condensée x_s est proche de 1. Nous aurons alors

$$\Phi = \mu - \mu^s = \frac{RT}{M} \ln x^s = \frac{RT}{M} \ln(1 - x^a) \approx -\frac{RT}{M} x^a \tag{5.14}$$

Comme le nombre de moles d'adsorbat par unité de masse de solide est de n^a, et que le nombre de moles de solide par unité de masse de solide est de $1/M \gg n^a$ dans la plage d'adsorption qui nous intéresse,

$$x^a = \frac{n^a}{n^a + 1/M} \approx M n^a$$

et nous pouvons donc relier Φ à n^a par :

$$\Phi \approx -RT n^a$$

Nous obtenons donc à partir de (5.13) et en utilisant la relation précédente une relation implicite en $n^a(P)$

$$n^a = \int_0^{n^a} \frac{d \ln P}{d \ln n^a} dn^a \tag{5.15}$$

Expressions d'isothermes d'adsorption

Le but de ces modèles thermodynamiques est de proposer des expressions de la relation entre la quantité de matière adsorbée et la pression de gaz, relations que l'on appelle *isothermes d'adsorption.*

De nombreux modèles semi-empiriques proposent également des relations de ce type. les premiers modèles développés l'ont été pour décrire la création d'une simple couche d'adsorbat. Par la suite, des modèles multi-couches ont été construits.

Modèles monocouches La théorie la plus simple pour ce type de modèles est celle de [Langmuir 18] qui est basée sur 3 hypothèses.

- L'adsorption ne peut se faire au-delà de la première couche
- tous les sites sont équivalents. En particulier, la surface doit être plane et uniforme à l'échelle microscopique.
- la probabilité pour une molécule d'occuper un site donné est indépendant de l'occupation des sites voisins.

La situation en surface de l'adsorbat (matériau solide plan) est un équilibre entre les molécules de gaz s'échappant et celles attirées par les forces à l'origine de l'adsorption, soit si v_a et v_d sont respectivement les vitesses d'adsoprtion et de désorption, nous pouvons écrire à l'équilibre (et donc à T constant)

$$v_a = v_d$$

On note S_0 la fraction de surface non recouverte de molécule et S_1 celle recouverte de molécule. La vitesse v_a d'adsorption est directement proportionnelle à la pression de gaz P. C'est un résultat que l'on peut tirer de la cinétique des gaz. En effet, nous avons montré dans le chapitre 4.3 concernant la viscosité que le flux F de molécules bombardant un plan donné est donné par la relation

$$F = \frac{1}{4} \bar{c} n = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume. Pour un gaz parfait $n = \frac{p}{kT}$, donc

$$F = \frac{1}{4} \bar{c} n = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

On remarque donc que le flux de molécules arrivant sur une surface est proportionnel à la pression. Nous pouvons donc écrire que

$$v_a = KPS_0 \tag{5.16}$$

où K est une constante indépendante de la pression P. La vitesse de désorption v_d est proportionnelle à la surface occupée.

$$v_d = bS_1 \tag{5.17}$$

La constante b rend compte des interactions entre le film et le solide. En écrivant l'égalité des deux vitesses (5.16) et (5.17) et en rapportant S_1 et S_0 à une fraction de surface occupée a, nous obtenons la relation de LANGMUIR :

$$a = \frac{CP}{1+CP} \tag{5.18}$$

où C est une constante dépendant du couple solide/gaz. [Myers 02] montre que

$$C = \frac{1}{P^0} exp\left(\frac{A}{R}\right) exp\left(\frac{-B}{RT}\right)$$

où B est l'enthalpie d'adsorption, $P^0 = 1bar$ est la pression standard de référence et A est la limite de l'entropie molaire à saturation (lorsque la pression devient très grande).

D'autres modèles monocouche se sont développés autour de cette loi en ajoutant un puis deux paramètres comme

$$a(P) = \frac{AP}{1+BP}$$

ou

$$a(P) = \frac{AP}{(1+(BP)^c)^{1/c}}$$

cette dernière expression étant proposée par TOTH.

Ces modèles permettent de retrouver les isothermes expérimentaux de certains matériaux.

Modèles multicouches S'inspirant du principe d'équilibre de vitesse au niveau de chaque couche, [Brunauer 38] a proposé une relation faisant la double hypothèse d'absence d'interaction particulière entre les molécules adsorbées et d'une chaleur d'adsorption très différente pour la première couche par rapport aux suivantes pour lesquelles cette grandeur est supposée constante.

En écrivant les équilibres sur la première couche et sur les suivantes puis en sommant le volume correspondant à chaque portion de surface recouverte d'un nombre donné de couches, on obtient la relation suivante (BET) :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx\left(1-(n+1)x^n+nx^{n+1}\right)}{(1-x)\left(1+(C-1)x-Cx^{n+1}\right)}$$

Dans cette relation, C est une constante caractéristique de la nature des interactions entre le solide et le gaz, n est le nombre de couches à l'équilibre, V est le volume total et V_m est le volume de la monocouche. x est le rapport entre la pression de gaz et la pression de vapeur saturante.

En général, on utilise la relation BET pour $n \to \infty$, ce qui signifie que l'on ne tient plus compte de facteurs géométriques pour $x = 1$ et ce qui permet d'écrire plus simplement

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \tag{5.19}$$

[Aranovitch 95] remarque que ce modèle comme tous les autres qui ont été construits pour décrire $\frac{V}{V_m}(P)$ sont du type

$$a(p) = f(p)m(p/p_s)$$

$f(p)$ décrit l'adsorption dans la première couche moléculaire et est une fonction de la forme décrite par un modèle monocouche. $m(p/p_s)$ décrit l'adsorption dans les couches suivantes. Un grand nombre de modèles ont alors été développés pour proposer des formulations de ces deux fonctions avec de plus en plus de paramètres pour se rapprocher des résultats expérimentaux (modèle FFH [Halsay 48], d'ARANOVITCH [Aranovitch 91]).

La limite principale de ces modèles reste néanmoins le fait qu'il n'y a pas de borne supérieure à la quantité de matière qui peut être adsorbée. Par conséquent, ces modèles ne pourront pas décrire le comportement d'adsorption pour les pressions élevées et auront alors tendance à surestimer le volume adsorbé.

Une autre limite tient dans l'équivalence des sites d'adsorption. On remarque expérimentallement que l'enthalpie d'adsorption devient d'autant moins négative que la surface recouverte augmente, ce qui suggère que les sites les plus favorables énergétiquement sont occupés les premiers.

Plusieurs modèles envisagent alors d'éviter une loi linéaire en pression. En supposant par exemple que l'enthalpie d'adsorption varie linéairement ou logarithmiquement avec la pression, on obtient les relations de TEMKIN (prenant en compte les interactions adsorbat/adsorbat) [Tempkin 40] et de FREUNDLICH (faisant l'hypothèse que la concentration d'adsorbat sur la surface augmente comme la quantité de matière adsorbée) [Freundlich 06] respectivement :

$$a(P) = c_1 ln(c_2 P) \qquad a(P) = c_1 P^{1/c_2}$$

Considérations expérimentales Si ces modèles permettent de se rapprocher des résultats expérimentaux dans certains domaines de pression, ils demeurent néanmoins largement empiriques.

La question fondamentale est de savoir si il existe une méthode fiable pour la détermination de la capacité dans la première couche $f(p)$. On a pu observer expérimentalement que lors des adsorptions en surface et lorsque l'on se plaçait dans un domaine de pression correspondant à une monocouche, le modèle BET était bien adapté.

Il est devenu une référence pour la détermination d'une surface spécifique $S_{BET} = NA_m$ où N est le nombre de molécules formant la monocouche et A_m l'aire d'encombrement d'une molécule adsorbée dans la monocouche. Pour calculer A_m et N on fait les hypothèses suivantes :

- $N = \frac{V_m}{V_M}$ où V_m est le volume de la monocouche expérimental obtenu par la méthode BET et V_M est le volume molaire de la molécule adsorbée.
- la couche monomoléculaire est supposée être un arrangement hexagonal compact de molécules assimilées à des sphères. L'aire occupée A_m s'écrit alors :

$$A_m = 1,091 \left(\frac{V_m}{\mathcal{N}_a}\right)^{2/3} \tag{5.20}$$

Ce modèle BET utilisé dans sa plage de validité de la monocouche permet également d'estimer l'énergie mise en jeu par les forces d'interaction entre le solide et les molécules adsorbées : $C = e^{\frac{E_1 - E_l}{RT}}$ avec E_1 énergie d'adsorption et E_l énergie de liquéfaction.

Son domaine de validité est généralement fixé à $\frac{5}{C} < P/P_{sat} < 0,35$. La limite inférieure $\frac{5}{C}$ est liée à des hétérogénéités d'énergie, d'où la prise en compte de la valeur de C pour la détermination de cette borne. La limite supérieure est liée à l'apparition des phénomènes de capillarité.

5.2.3 Capillarité

Dans cette section, nous noterons h le rapport ente la pression de gaz P et la valeur de la pression de vapeur saturante P_{sat}

$$h = \frac{P}{P_{sat}}$$

La capillarité est décrite par la relation de KELVIN-LAPLACE. Les auteurs sont d'accord pour employer la relation suivante dans le cas de pores cylindriques.

$$(P^l - P_{atm}) = \frac{\rho^l RT}{M} ln(h) = -\frac{\sigma}{r} \tag{5.21}$$

Cette relation est néanmoins jugée limitée pour les pores de trop petite taille et pour les pressions trop fortes [Al-Rub 98]. Ce choix de taille de pore minimale pour la validité de la relation de Laplace-Kelvin est inévitablement arbitraire. Certains auteurs la fixent entre $h = 0,95$ [Badmann 80] et $h = 0,9$ soit r_p =100Å (pour le cas de la vapeur d'eau). La différence n'est en fait pas vraiment significative dans notre cas vu la faible quantité de pores dans ce domaine de rayons.

Transition adsorption-capillarité Il est difficile de juger du moment où la capillarité prend le pas sur l'adsorption. A la jonction du film adsorbé et du ménisque liquide, la potentiel chimique doit être la résultante energétique de l'attraction de la surface et de la courbure du ménisque. Ainsi, la courbure passe nécessairement d'une valeur finie loin de la paroi à une valeur infinie au niveau de la jonction.

5.3 Méthodes expérimentales de détermination de $S(r)$

5.3.1 Description sommaire de deux méthodes

On peut essayer de relier la géométrie des pores à une variation de leur saturation. Pour obtenir cette variation de saturation, il faut effectuer un changement de phase du liquide en vapeur ou inversement. La variation de l'équilibre liquide/vapeur peut être obtenu de deux manière :

- Soit en modifiant la température. Cela permet de modifier l'équilibre vapeur/liquide. C'est ce qu'illustre la section 5.3.2. Cette méthode pourra paraître plus rapide que la suivante dans la mesure où il ne s'agit pas ici de transferts de masse mais de transferts de chaleur, ce qui se fait en genéral plus rapidement.
- Soit en modifiant la pression de vapeur à l'équilibre à l'extérieur de l'échantillon et en attendant que l'équilibre se fasse dans tout le volume de l'échantillon. Cela suppose des transports de masse de vapeur et de liquide, et donc un temps d'équilibre assez important. C'est cette méthode que décrit la section 5.3.3.

5.3.2 Utilisation de la modification de température

Introduction

On dispose d'un échantillon à tester dans lequel on a placé une masse totale d'eau (liquide *et* vapeur) connue e. On rend imperméable la surface de l'échantillon pour éviter tout échange de masse avec l'extérieur y compris la masse d'air notée a. On utilise un capteur de pression pour mesurer les variations de pression (totale ou partielle) au sein de l'échantillon.

Définitions

Le tableau 5.1 regroupe toutes les définitions des termes utilisés dans cette partie.

Symbole	Définition	Unité
a	masse d'air dans l'échantillon	$kg.m^{-3}$
e	masse d'eau dans l'échantillon	$kg.m^{-3}$
i	espèce ($i = v$ vapeur d'eau,$i = a$ air,$i = e$ eau)	(-)
P_i	pression de l'espèce i	Pa
P^g	pression de la phase gazeuse	Pa
$P_s^a(T)$	pression de saturation en vapeur d'eau en équilibre avec de l'eau liquide à 1 Atm	Pa
P^l	pression de la phase liquide	Pa
S^l	saturation en eau liquide	(-)
ϕ	porosité	(-)
M_i	masse molaire de l'espèce i	$g.mol^{-1}$
ρ	masse volumique de l'eau liquide	$kg.m^{-3}$
σ	tension de surface eau/vapeur d'eau	$N.m^{-1}$
r	rayon de courbure du ménisque	m

TAB. 5.1 – *Définitions des différentes variables et constantes utilisées dans la méthode par modification de température*

Utilisation de la mesure de pression de vapeur totale P^g

Expressions Nous fixons a et e.

Le but est d'exprimer S^l et r en fonction de la pression totale de gaz P^g mesurée expérimentalement et d'en déduire la courbe $S^l(r)$.

Nous supposons S^l connue. Si l'on fait l'hypothèse que l'air est un gaz parfait, $P_a(S^l)$ est donnée par

$$P_a(S^l) = \frac{aRT}{\phi M_a}\frac{1}{1-S^l} \tag{5.22}$$

De même, $P_v(S^l)$ est donnée par

$$P_v(S^l) = \frac{(e-\rho S^l\phi)RT}{\phi M_e}\frac{1}{1-S^l} \tag{5.23}$$

en supposant que le mélange de gaz est un mélange idéal, nous pouvons calculer $P^g(S^l)$.

$$P^g(S^l) = P_a(S^l) + P_v(S^l) = \frac{RT}{\phi(1-S^l)}\left[\frac{a}{M_a} + \frac{e}{M_e} - \frac{\rho S^l\phi}{M_e}\right] \tag{5.24}$$

Nous en déduisons une expression de $S^l(P^g)$

$$S^l(P^g) = \frac{\left(\frac{P^g\phi}{RT} - \frac{a}{M_a} - \frac{e}{M_e}\right)}{\phi\left(\frac{P^g}{RT} - \frac{\rho}{M_e}\right)} \tag{5.25}$$

Nous connaissons donc à partir de (5.23) et de (5.25) $P_v(P^g)$

$$P_v(P^g) = \frac{e-\rho S^l(P^g)\phi}{\phi(1-S^l(P^g))}\frac{RT}{M_e} \tag{5.26}$$

Et enfin celle de $P^l(P^g)$ en utilisant la relation de CLAPEYRON généralisée

$$P^l(P^g) = P_{atm} + \frac{RT\rho}{M_e} ln\left(\frac{P_v(P^g)}{P_s^a(T)}\right) \tag{5.27}$$

La relation de KELVIN-LAPLACE permet d'exprimer le rayon du ménisque r en fonction de P^g

$$r(P^g) = \frac{2\sigma(T)}{(P^g - P^l(P^g))} \tag{5.28}$$

En regroupant les expressions précédentes, on obtient une relation algébrique directe entre la valeur de r et celle de P^g :

$$r(P^g) = \frac{2\sigma(T)}{\left(P^g - P_{atm} - \frac{RT\rho}{M_e} ln\left(\frac{e - \rho\frac{\left(\frac{P^g\phi}{RT} - \frac{a}{M_a} - \frac{e}{M_e}\right)}{\phi\left(\frac{P^g}{RT} - \frac{\rho}{M_e}\right)}\phi}{P_s^a(T)\left(\phi(1 - \frac{\left(\frac{P^g\phi}{RT} - \frac{a}{M_a} - \frac{e}{M_e}\right)}{\phi\left(\frac{P^g}{RT} - \frac{\rho}{M_e}\right)})\right)}\frac{RT}{M_e}\right)\right)} \tag{5.29}$$

Résultats Nous utilisons un milieu poreux modèle dont la distribution poreuse correspond à la relation $S(r)$ illustrée sur la Fig. 5.5 par la courbe pleine.

Sur la Fig. 5.5 sont également indiqués les points correspondant à une variation de température de 17°C à 75°C et ce pour différentes valeurs de la masse e initiale et pour une masse d'air nulle ($a = 0$).

Nous remarquons que la longueur de la portion de la courbe $S(r)$ parcourue à e constant et en faisant varier T diminue progressivement lorsque e augmente. Très rapidement, pour une faible valeur de e, on ne distingue plus qu'un point lors de la variation de température.

Si l'on s'intéresse maintenant à la précision de la mesure, on obtient la Fig. 5.6 qui montre le domaine de validité de cette méthode. Nous supposons que la valeur mesurée de P^g a une erreur de $\pm 1\%$, et nous calculons la variation résultante sur la valeur de $r(P^g)$ calculée avec (5.29).

On peut remarquer que le résultat est plus fiable pour des petites valeurs de saturation, ce que montre la figure Fig. 5.7 qui met en valeur l'effet de l'erreur de précision sur la mesure de la pression d'équilibre sur les valeurs de r et de S^l pour des saturations inférieures à 0,1.

Calcul de la dérivée $\frac{\partial S^l}{\partial r}$ A partir des mêmes résultats, nous calculons l'évolution de la dérivée $\frac{\partial S^l}{\partial r}$. Nous utilisons les valeurs obtenues pour les températures limites pour calculer cette valeur :

$$\frac{\partial S^l}{\partial r} \approx \frac{S^l(T_f) - S^l(T_0)}{r_f - r_0} \tag{5.30}$$

La figure Fig. 5.8 indique la précision sur la valeur de la pente obtenue par le calcul à partir d'une valeur de P^g mesurée avec une certaine précision pour différentes valeurs de e.

On remarque que la précision nécessaire sur la pression de gaz est bien trop importante (de l'ordre de 10^{-8}) pour avoir une précision sur la pente de 1 %. On ne peut donc pas envisager d'approche expérimentale pour cette méthode.

Résultats sur une plus grande plage de températures

Si l'on effectue les mêmes calculs pour une plage de température plus grande (de 15°C à 105°C) et pour une masse d'air nulle, on peut remarquer que la plage des valeurs de r balayée par la variation de température reste encore réduite et que la précision du résultat ne se trouve pas améliorée.

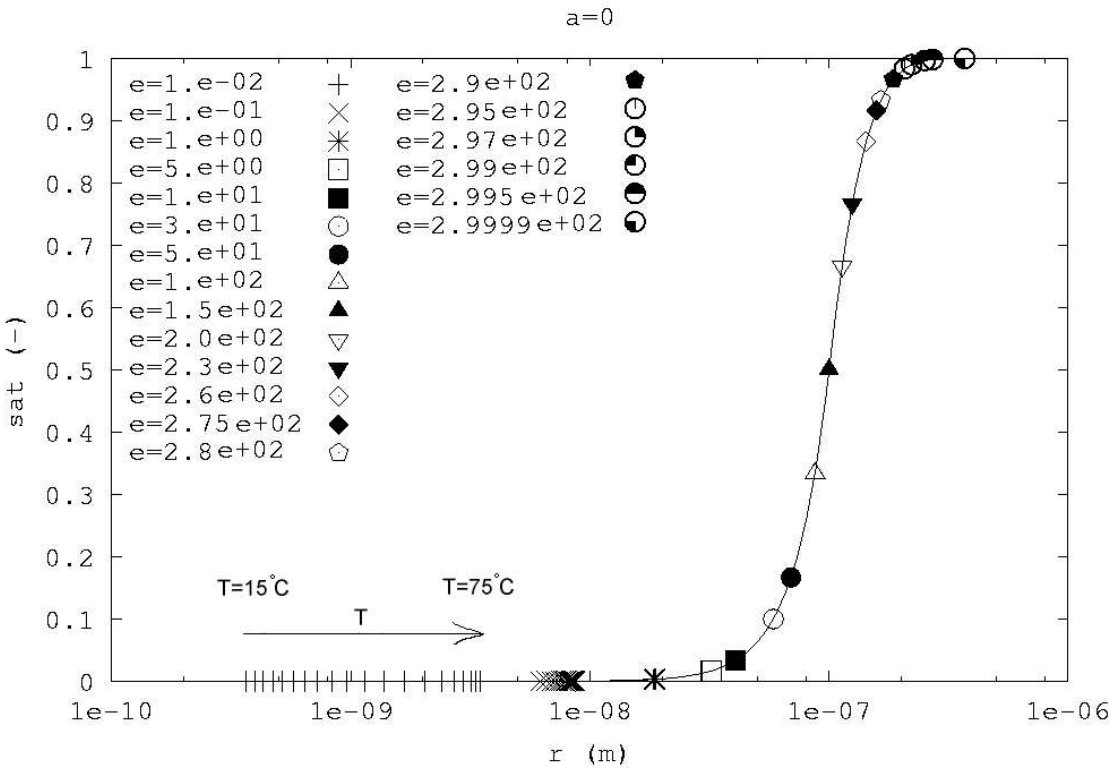


FIG. 5.5 – *Position dans la courbe $S^l(r)$ pour différentes masses initiale e (en $kg.m^{-3}$) en faisant varier la température*

Cependant, la plage de valeurs de e pour lesquelles on peut atteindre une précision de quelques pourcents sur la valeur de la pente avec une précision de 10^{-3} sur la mesure de la pression est réduite à des valeurs inférieures à $S^l \approx 10^{-3}$.

On peut de même rechercher la dépendance en e du résultat. Les calculs montrent que le besoin de précision de la mesure de masse est moins important que celui de la pression.

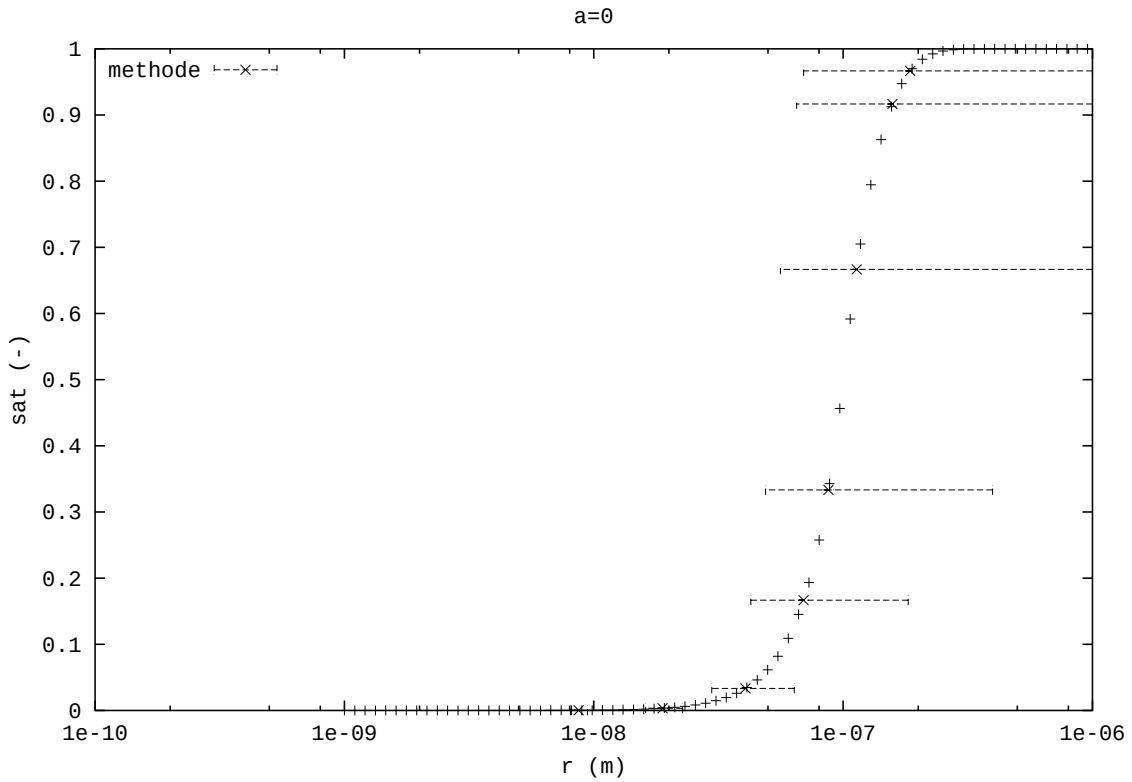


FIG. 5.6 – *Valeurs obtenues avec la méthode exposée plus haut en tenant compte d'une marge d'erreur de 1 % sur la mesure de la pression P^g*

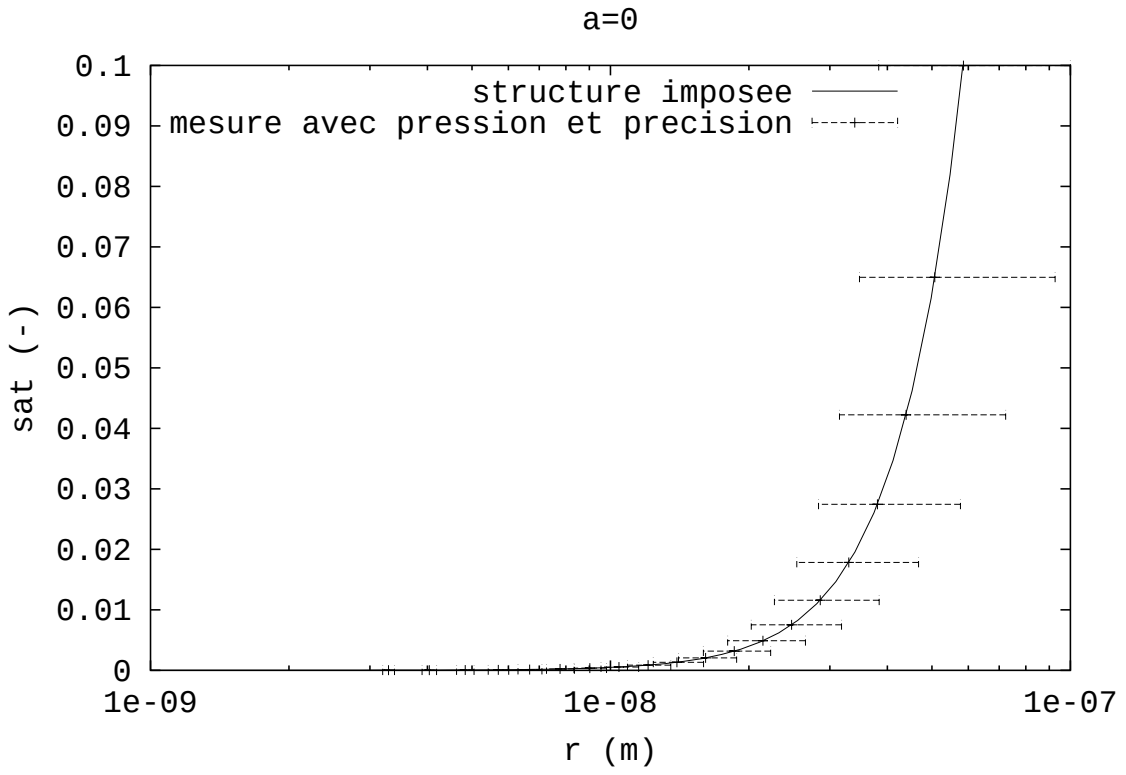


FIG. 5.7 – *Valeurs obtenues avec la méthode exposée plus haut en tenant compte d'une marge d'erreur de 1 % sur la mesure de la pression P^g (pour des saturations inférieures à 0,1)*

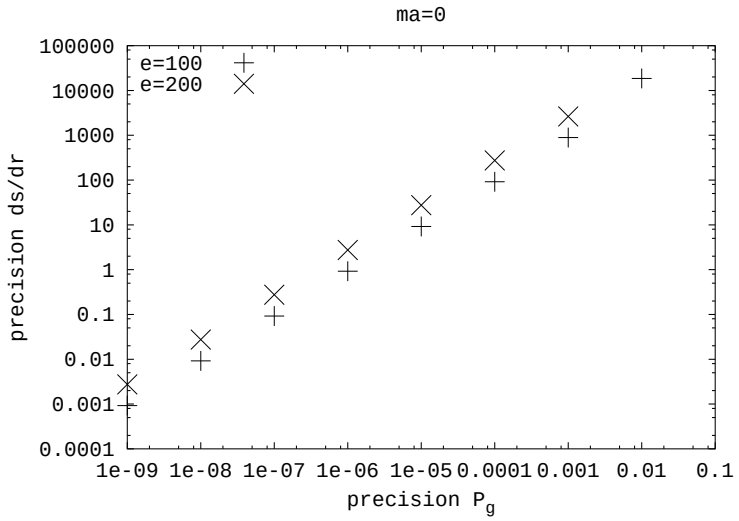


FIG. 5.8 – *Précision sur la valeur de la pente en fonction de la precision sur la pression P^g mesurée*

Influence de l'air

Si l'on ajoute une masse initiale d'air non nulle, la precision du résultat de trouve affaiblie. Ce même type de perte de précision se retrouve sur la valeur de la pente qui dépend de la valeur de S^l et de r obtenues par un calcul similaire. Cette perte de précision est due au fait que lorsque P^g augmente, d'après (5.25), la valeur de S_m evolue également en diminuant d'autant plus rapidement que $\frac{P^g}{RT}$ est proche de $\frac{\rho}{M_e}$.

Or, la mesure de la pression de vapeur P_v dépend fortement de la valeur de S^l d'après la relation (5.26). En effet, la masse de vapeur d'eau étant très faible devant la masse d'eau liquide, on a (en particulier pour les plus fortes saturations)

$$e \approx \rho S^l \phi$$

Dès que l'on fait diminuer S^l, l'augmentation relative de la masse de vapeur d'eau dans la relation (5.26) donnée par $\frac{-\rho\phi dS^l}{e-\rho\phi S^l}$ est très importante et ce d'autant plus que la saturation est proche de 1.

On peut alors être rapidement conduit à une valeur de P_v supérieure numériquement à $P_s^a(T)$, ce qui est impossible et qui donne des résultats aberrants pour P^l et donc r.

Conclusions sur cette méthode

Cette méthode pourrait être exploitée mais il semble que l'eau ne soit pas le fluide le plus adapté pour cette étude. Il faut trouver un fluide qui ait une pression de vapeur bien plus importante, ce qui permet d'avoir une variation de saturation plus importante lorsque l'on élève (ou abaisse) la température.

Cela permettrait d'explorer une plus grande plage de valeurs de rayons avec une variation de température du même ordre de grandeur que précédemment. Ce fluide devrait également avoir une température de vaporisation plus élevée que celle de l'eau, ce qui permettrait d'explorer une plus grande plage de température.

La molécule choisie doit cependant répondre à certains critères de dimensions (afin de pouvoir pénétrer dans les pores de taille réduite) et de polarité, afin de pouvoir juger des interactions avec le squelette

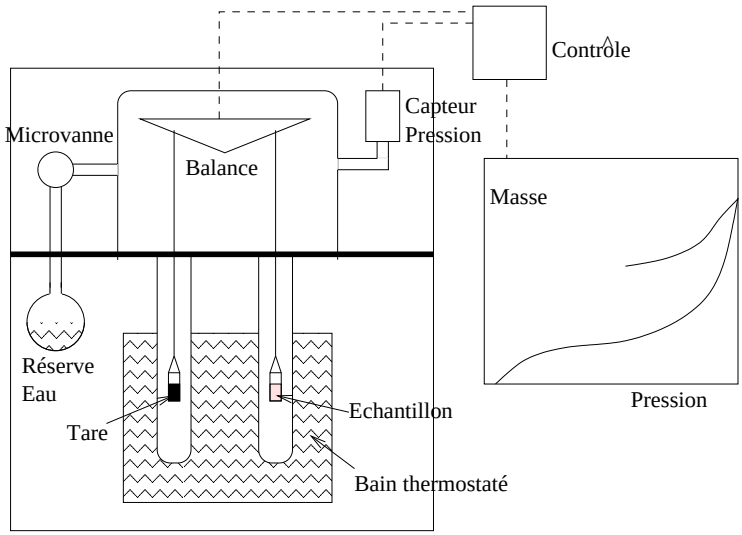


FIG. 5.9 – *Schéma général de l'appareil de mesure AGLAE (LMSGC-LCPC)*

solide et donc de l'épaisseur des couches adsorbées, phénomène dont nous n'avons pas tenu compte dans les calculs précédents.

5.3.3 Utilisation de la modification de l'humidité ambiante (isothermes de sorption et de désorption)

Principe

Une expérience de sorption désorption isotherme à 296 K a été réalisée sur une pâte de ciment Calcia CEM II/B-M (LL-S) 32.5 R CE CP2 NF. La masse utilisée était à la pression atmosphérique de 113,7 mg et sous vide de 106,8 mg, à l'aide du dispositif expérimental appelé Appareil gravimétrique de Laboratoire d'Adsorption d'Eau (AGLAE) du Laboratoire des Matériaux et des Structures de Génie Civil (LMSGC). Une description de cet appareil, dont le principe de fonctionnement est sommairement indiqué sur la Fig. 5.9, est disponible dans [Raoof 95].

Cet appareil permet une mesure "continue" de la variation de masse avec la variation de pression en utilisant une microvanne laissant entrer avec un réglage extra-fin du débit de l'eau dans une enceinte sous vide dans laquelle est placé l'échantillon à étudier, lui-même pesé par une microbalance. On mesure alors simultanément la pression de gaz et la masse de l'échantillon lorsque la quantité d'eau pénétrant dans l'enceinte augmente. Cela se fait de manière suffisamment lente pour pouvoir garantir que l'isotherme enregistré constitue une succession d'états d'équilibre.

Les deux courbes apparaissant sur la figure Fig. 5.10 ont été obtenues en 3 semaines grâce à ce dispositif.

On remarque sur ce graphique

- la présence d'une boucle d'hystérésis pour les pressions relatives élevées entre la sorption (courbe inférieure) et la désorption (courbe supérieure)
- la présence d'une courbure caractéristique pour les faibles pressions relatives.

Cette configuration et ces deux caractéristiques principales correspondent au type IV dans la classification BDDT (cf. Fig. 5.11).

La boucle d'hystérésis traduit l'existence de pores capillaires (mésopores), tandis que la courbure initiale est le fait de micropores (la courbure au niveau du point B sur la Fig. 5.11 est la caractéristique

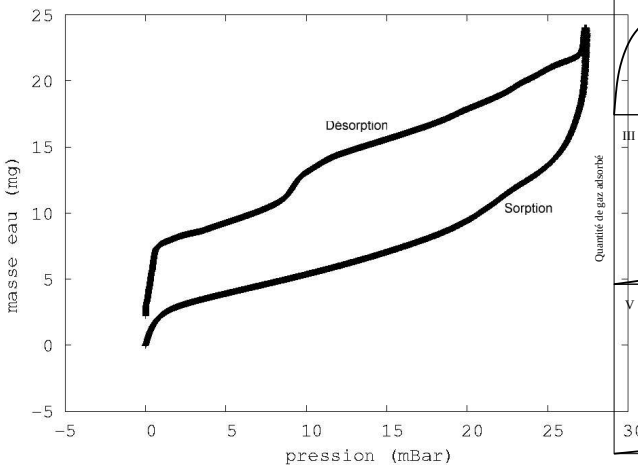


FIG. 5.10 – *Résultats de l'expérience de sorption désorption menée à 296 K sur la pâte de ciment*

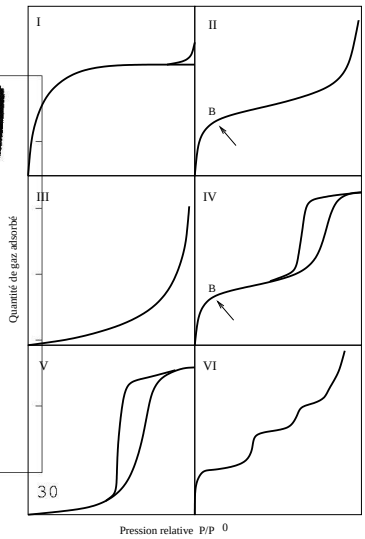


FIG. 5.11 – *Les cinq types d'isothermes d'adsorption de la classification BDDT. Le type VI est l'isotherme à palliers (tiré de [Gregg 82])*

de la précence de ces mésopores).

Nous allons essayer de caractériser la géométrie de cette pâte de ciment. Nous allons d'abord caractériser les mésopores puis nous tâcherons de décrire sommairement les caractéristiques des micropores.

Caractérisation des mésopores

Détermination de la surface cumulée des mésopores Nous supposons que sur la portion de courbe de sorption correspondant aux valeurs de pression relative h comprises entre 0,05 et 0,35 le phénomène de capillarité n'est pas encore apparu. Nous pouvons donc utiliser pour cette portion de courbe V-h une théorie d'adsorption.

Nous choisissons d'utiliser la théorie BET. Si nous traçons la fonction

$$\frac{1}{V(h)}\frac{h}{1-h} = f(h)$$

avec les valeurs expérimentales de $V(h)$, volume d'eau adsorbée pour une pression relative de h, la relation (5.19) issue de la théorie BET, doit nous permettre d'obtenir pour $f(h)$ une droite

$$f(h) = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)h}{CV_m}$$

Cette relation est parfaitement vérifiée comme le montre la figure 5.12 sur laquelle la courbe expérimentale et la courbe théorique sont confondues.

Les deux constantes du modèle BET sont alors obtenues par la méthode des moindres carrés et nous obtenons alors les valeurs suivantes pour notre pâte de ciment :

- La masse expérimentale correspondant au volume V_m est de 3,59 mg. Cela représente un volume de la monocouche de V_m=3,59 10^{-9} m^3
- C=38,1

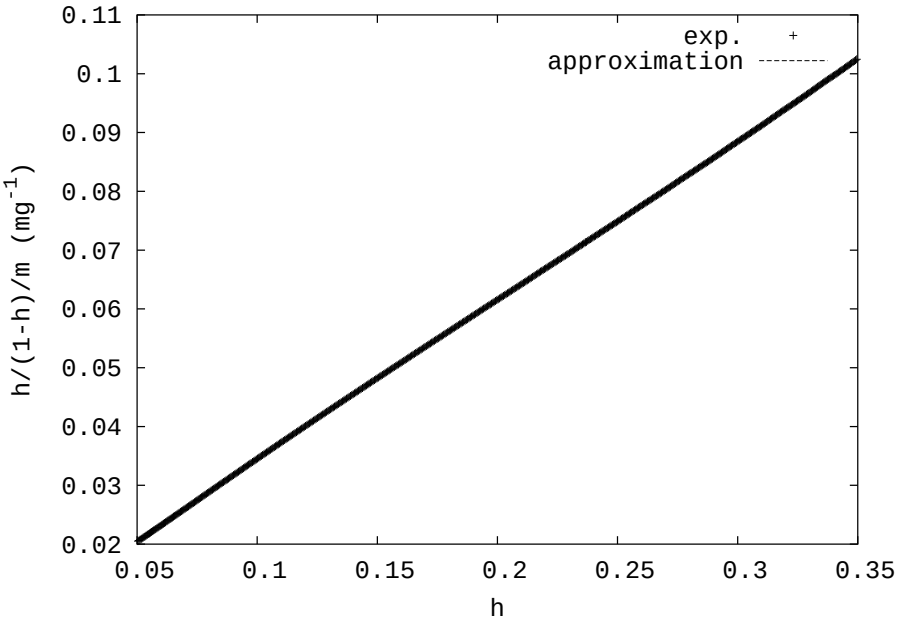


FIG. 5.12 – *Approximation BET pour notre essai*

De la valeur expérimentale de V_m, on déduit une surface spécifique (à partir de la relation (5.20)) de 118 $m^2.g^{-1}$. Cette surface spécifique correspond en théorie à la surface cumulée des mésopores de notre milieu poreux.

Détermination de la distribution en surface et en volume en fonction de la taille des pores

Description de la méthode BJH Plusieurs méthodes proposent d'exploiter l'isotherme de désorption. Nous avons choisi ici de suivre la méthode de BARRET-JOYNER-HALENDA [Barret 51] ou méthode BJH. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- on suppose au début de la désorption que tous les pores sont remplis d'eau.
- pendant le processus de désorption, le liquide contenu dans chacun des pores commence à s'évaporer.
- l'eau liquide est supposée être à l'équilibre avec la vapeur d'eau.
- la forme des pores est supposée connue
- les processus de perte d'eau par capillarité et par désorption de surface sont simultanés.

Le but de ce modèle est de déterminer deux fonctions d'une grandeur r caractéristique de la forme des pores.

- le volume cumulé des pores dont la taille caractéristique r est inférieur à r_p donné $V^{BJH}(r_p)$
- la surface cumulée des parois des pores dont la taille caractéristique r est supérieure à r_p donné $S^{BJH}(r_p)$

Le schéma de calcul de ce modèle est résumé à travers la relation

$$dV_{ads} = \frac{dV^{BJH}}{dr}(r_p(h))\frac{dr_p(h)}{dh}dh + S^{BJH}(r_p(h))\frac{de_{ads}(h)}{dh}dh \tag{5.31}$$

La relation (5.31) traduit l'hypothèse suivante :

la quantité d'eau adsorbée dV_{ads} lorsque la pression relative h varie de h à $h + dh$ est le cumul de deux effets :

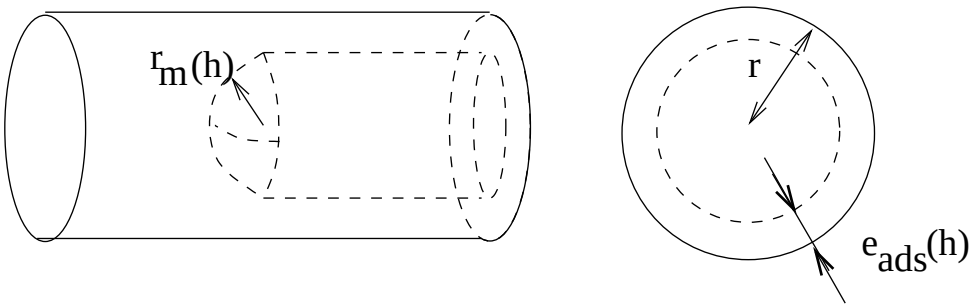


FIG. 5.13 – *Définition des différentes distances (rayons et eau adsorbée) pour un pore de géométrie cylindrique*

- la condensation dans tous les pores dont la taille caractéristique r est plus petite que $r_p(h)$ où $r_p(h)$ est la taille maximale des pores totalement remplis d'eau pour une pression relative de h. Cela correspond à un volume de

$$\frac{d}{dh}V^{BJH}(r_p(h))dh = \frac{dV^{BJH}}{dr}(r_p(h))\frac{dr_p(h)}{dh}dh$$

- la variation de l'épaisseur (notée $e_{ads}(h)$) de la couche d'eau adsorbée sur toute la surface accessible à la vapeur, c'est-à-dire $S^{BJH}(r_p(h))$

Nous faisons l'hypothèse que les pores sont de forme cylindrique. La taille caractéristique de ces pores r est alors le rayon du cylindre. La Fig. 5.13 indique toutes les grandeurs géométriques intervenant dans notre modèle.

Nous utilisons la loi de KELVIN-LAPLACE pour traduire le lien entre le rayon de courbure r_m du ménisque et la pression relative h.

$$\frac{\rho RT}{M_e}\ln(h) = -\frac{\sigma}{r_m} \tag{5.32}$$

Cette relation fait intervenir la masse volumique ρ et la masse molaire M_e de l'eau.

Pour cette géométrie cylindrique, [Daian 88] suggère de considérer comme remplis les pores dont le rayon r est suffisamment petit pour permettre à un ménisque *sphérique* de se former, c'est-à-dire pour $r \leq r_p(h)$ avec

$$r_p(h) - e_{ads}(h) \leq 2r_m(h) \tag{5.33}$$

Il nous reste alors à déterminer la fonction $e_{ads}(h)$, c'est-à-dire l'épaisseur d'eau adsorbée sur une surface plane non poreuse et chimiquement équivalente à notre pâte de ciment en terme d'interactions physiques avec la molécule d'eau.

[Hagymassy 68] a été le premier à faire l'étude expérimentale de l'adsorption de la vapeur d'eau. Ses études lui ont permis de souligner un lien entre l'allure générale des isothermes d'adsorption (et donc la nature du solide adsorbant) et la valeur de de la constante BET C. Il a fourni un grand nombre de données expérimentales d'adsorption pure pour des surfaces correspondant à différentes valeurs de C.

[Badmann 80] a proposé une relation semi-empirique à deux paramètres et basée sur des essais prenant en compte le comportement particulier de l'adsorption pour les plus grandes valeurs du taux d'humidité $h > 0,95$.

$$t(P/P_0) = K_1 + K_2 ln(-ln(P/P_0))$$

Pour être mieux comprise, cette relation peut être écrite sous forme énergétique (5.34) en s'inspirant de l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait $\mu(P,T) = \mu_0(P_0,T) - RT\ln(P/P_0)$.

$$\mu(t) = -\mu_0 exp\left(\frac{-t}{h_0}\right) \tag{5.34}$$

Cette relation fait intervenir un paramètre énergétique μ_0 liée selon les auteurs à la nature de la pâte de ciment (et donc à la constante C) par

$$\mu_0 = 5,9C^{1/3} \tag{5.35}$$

et une distance h_0. Ces deux paramètres doivent pouvoir être liés aux interactions physiques mises en jeu lors du processus d'adsorption.

En effet, la valeur expérimentale de h_0, distance caractéristique de l'interation est de $1,91$ Å, ce qui correspond à la distance de la liaison hydrogène.

De plus, pour la valeur de $C = 31$ qui caractéristique des pâtes de ciment usuelles (selon [Badmann 80]), la valeur de μ_0 de l'énergie mise en jeu dans la liaison est (d'après la relation (5.35)) de 4,4 $Kcal.mol^{-1}$ ce qui est comparable à l'énergie attribuée à la liaison hydrogène 4,5 $Kcal.mol^{-1}$.

Le phénomène prépondérant est donc la création de liaisons hydrogène entre la surface et les molécules d'eau. [Badmann 80] a également montré que les forces de dispersion de Van der Waals sont négligeables dans le cas de l'eau.

Nous avons choisi cette relation pour décrire l'adsorption $e_{ads}(h)$ durant le processus de désorption.

Application de la méthode BJH à notre cas Nous disposons à travers les résultats expérimentaux de la désorption d'une série de couple de valeurs $[h_i,V_i(h_i)]$ et donc d'une série d'incréments de pression relative $(\delta h)_i$ et d'incrément de volume adsorbé $(\delta V^{BJH})_i$.

Nous utilisons alors la procédure récursive suivante pour décrire le processus de désorption. Nous supposons connues au pas i les valeurs de $V^{BJH}(r_p(h_i))$ et de $S^{BJH}(r_p(h_i))$. Nous faisons subir à h une décroissance de $(\delta h)_i$.

$(\delta e_{ads})_i$ est alors la variation de l'épaisseur de la couche adsorbée et $(\delta S^{BJH})_i$ est la variation de surface accessible à la vapeur.

La variation totale du volume d'eau $(\delta V^{BJH})_i$ est ainsi donnée par :

$$(\delta V^{BJH})_i = (\delta S^{BJH})_i \frac{(r_p(h_i) - e_{ads}(h_i))}{2} + S^{BJH}(r_p(h_i))(\delta e_{ads})_i$$

On en tire la variation de surface $(\delta S^{BJH})_i$

$$(\delta S^{BJH})_i = \frac{2}{r_p(h_i) - e_{ads}(h_i)}((\delta V^{BJH})_i - S^{BJH}(r_p(h_i))(\delta e_{ads})_i) \tag{5.36}$$

Nous pouvons déduire de (5.36) la valeur de $(S^{BJH})_{i+1} = (S^{BJH})_i + (\delta V^{BJH})_i$. Simultanément, nous tirons de la géométrie cylindrique du pore le fait que le volume des pores V_i^{BJH} se trouve incrémenté de

$$(\delta V^{BJH})_i = (\delta S^{BJH})_i \frac{r_p(h_i)}{2} \tag{5.37}$$

En procédant pas par pas à partir des résultats expérimentaux, il est alors possible de déterminer $V^{BJH}(r)$ et $S^{BJH}(r)$ à condition de disposer d'une expression de $e_{ads}(h)$ qui soit adaptée à notre milieu.

Détermination des surfaces et volumes cumulés

Choix d'une fonction $e_{ads}(h)$ La constante du modèle BET C trouvée précédemment est de 38,1. Si l'on utilise cette valeur dans la détermnation de la constante énergétique μ_0 intervenant dans relation 5.34, la portion de courbe de sorption expérimentale où n'apparaît théoriquement que l'adsorption ne correspond pas à notre courbe théorique $t_{Badmann}(h)$. Cela est dû probablement au fait que les essais de [Badmann 80] étaient faits sur une surface plane sans pores. Dans notre cas, l'adsorption dans les pores implique une distribution des potentiels liés aux forces d'interaction entre le solide et le liquide différente de celle existant sur une surface plane.

Nous choisissons une courbe $e_{ads}(h)$ décrite de manière identique par la relation

$$e_{ads}(h) = K_1 + K_2 ln(-ln(h))$$

Mais nous déterminons les constantes K_1 et K_2 par la méthode des moindres carrés sur la portion de courbe $0,05 < h < 0,35$. Nous obtenons alors : $K_1 = 5.29255$ mg et $K_2 = -2.50174$ mg (cf. 5.14).

Un programme incrémental a alors été réalisé en langage C pour calculer la variation de volume et de surface liée à la variation d'humidité et utilisant la méthode de [Daian 88] décrite plus haut. Nous supposons la surface $S^{BJH}(h = 1) = 0$ et nous utilisons la description incrémentale précédente pour calculer pas à pas la diminution de $S^{BJH}(r)$ surface des pores de taille supérieure à r et $V^{BJH}(r)$, volume des pores de taille inférieure à r.

On obtient l'évolution de la surface $S(r)$, surface des pores de taille supérieure à r en $m^2.g^{-1}$ et le volume cumulé des pores $V(r)$ en $m^3.g^{-1}$. Ces deux fonctions sont représentées sur la figure 5.15.

La limite minimale d'application de cette méthode en terme de rayon est difficile à appréhender. On peut remarquer que les valeurs de $S^{BJH}(r)$ et de $V^{BJH}(r)$ divergent lorsque $h \to 0$ du fait de la présence d'une énergie potentielle importante. On verra plus loin que la modification du potentiel d'adsorption lié à la taille des pores n'apparaît qu'en deça de pores d'un diamètre de 10Å.

On peut déjà comparer les valeurs obtenues par cette méthode à d'autres valeurs.

Dans les diverses publications, les auteurs se limitent à une application de la méthode BJH pour des pores de taille supérieure à 10Å de rayon. On gardera cette ordre de grandeur dans la mesure où pour cette valeur, la valeur de $S^{BJH}(r)$ est encore de l'ordre de grandeur de celle donnée plus haut par la méthode BET et que le volume correspond à une porosité de 0,28, valeur inférieure à la porosité à l'eau mesurée par gain de masse (0,324) (cf. 5.4.1).

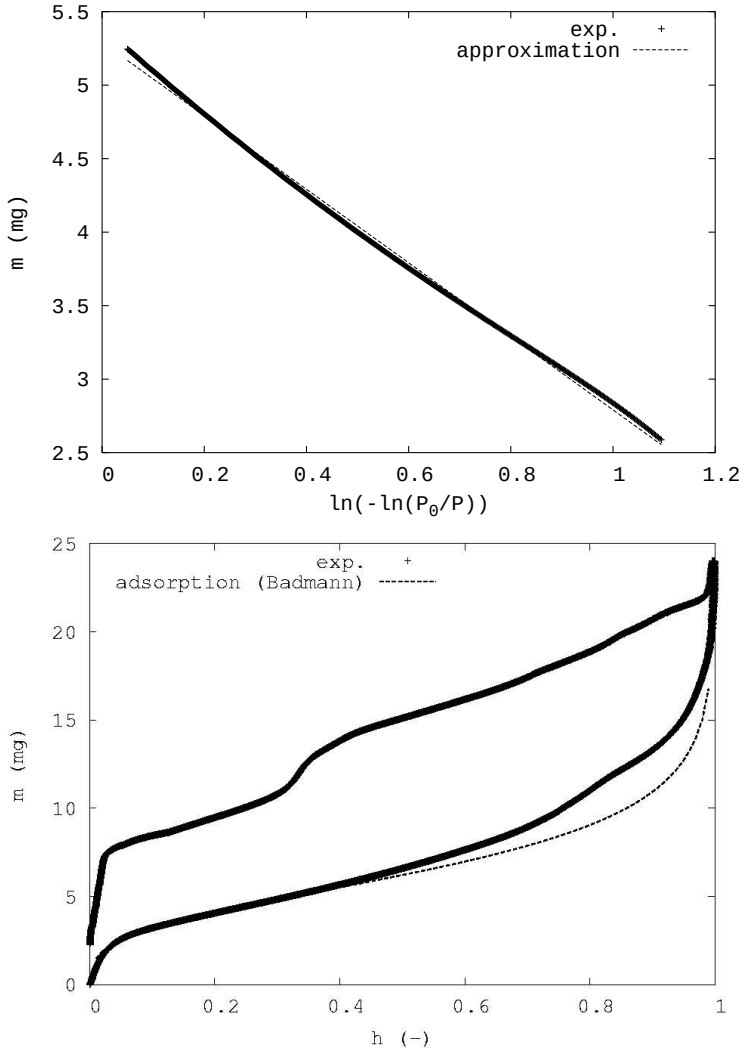


FIG. 5.14 – *Approximation linéaire de la courbe expérimentale tracée selon [Badmann 80] (en haut) et comparaison avec les courbes de sorption-désoprtion sur tout le domaine de h (en bas)*

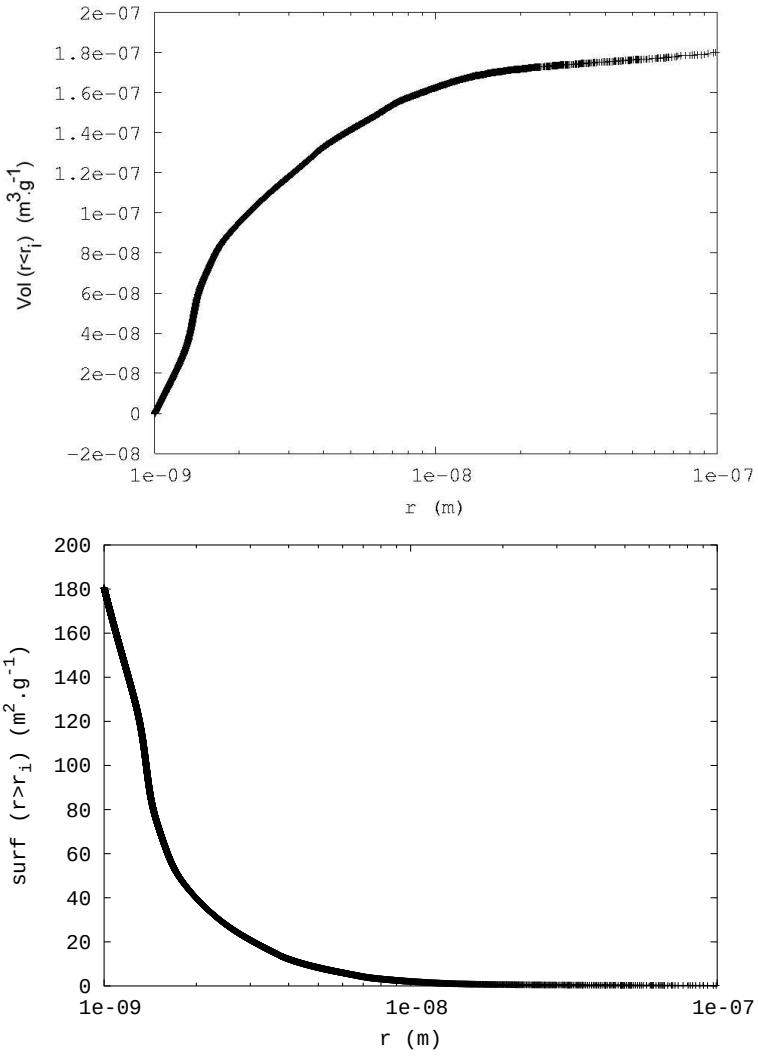


FIG. 5.15 – *Volume cumulé $V(r)$ (en haut) et surface $S(r)$ (en bas) pour la désorption*

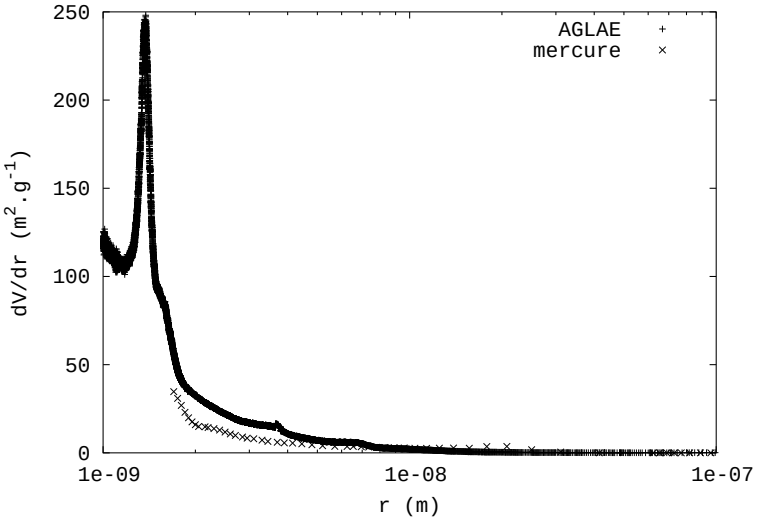


FIG. 5.16 – *Distribution poreuse obtenue avec le calcul de la dérivée en desorption et comparaison avec la courbe obtenue en porosimétrie à mercure*

Conclusions sur la distribution poreuse On effectue à partir des résultats précédents un calcul de dérivée en traçant :

$$\frac{dV^{BJH}}{dr} = f(r)$$

Nous obtenons alors la courbe de la figure 5.16 sur laquelle se trouve également la courbe de sorption issue d'une expérience de porosimétrie à mercure sur le même matériau.

Utilisation de la courbe de sorption On peut s'interroger sur l'emploi de la courbe d'adsorption ou de désorption pour cette méthode. En fait, dans l'un et l'autre cas, des processus spontanés son mis en jeu et l'on est loin d'une véritable situation d' équilibre décrite par la relation de Kelvin-Laplace. L'emploi de la procédure en sorption puis en désorption permet toutefois de mettre en avant une distribution poreuse différente, ce qui montre l'irréversibilité de ce processus, explique partiellement le processus d'hystérésis et donne une idée sur les rayons d'accès et les rayons poreux, les deux grandeurs caractéristiques choisies en 5.1 pour représenter la géométrie des pores.

Si l'on utilise la même méthode que précédemment pour la courbe de sorption on obtient les courbes suivantes (cf. fig 5.17 et5.18).

Remarque Cette différentiation des pores en rayon d'accès et rayon poreux (principe de la bouteille d'encre) s'est avérée être, à travers les résultats de la littérature, trop simpliste pour expliciter seul le phénomène d'hystérésis. Dans un solide réel, les pores sont connectés entre eux comme dans un réseau. Ainsi, un modèle plus réaliste consiste en un ensemble de cavités connectées par des liens vides de petite dimension. Un modèle numérique pour un tel réseau tridimensionnel a été réalisé et l'étude de la sorption/désorption dans ce cas a montré une similitude avec les résultats pour des solides réels. Ce modèle a permis de mettre en avant le phénomène de "trapping" pour expliquer l'hystérésis. Une autre cause de l'hystérésis est le fait que l'angle de contact d'un fluide sur un solide est différent suivant que le fluide avance ou recule sur cette surface.

Conclusions Si l'on superpose les deux courbes obtenues ci-dessus pour la distribution poreuse, on obtient la courbe de la figure 5.19

On observe une distribution différente des tailles de pore suivant que l'on utilise la courbe de sorption ou de désorption pour le calcul (différenciation rayon de pores et rayon d'accès de pores). Cela est lié à l'hystérésis. Le volume cumulé en sorption est plus important que le volume cumulé en désorption. En effet, en désorption, on ne peut pas atteindre les "îlots" discontinus d'eau qui sont accessibles uniquement par des pores de taille inférieure à la taille correspondant au domaine de pression atteint et qui ne sont donc pas vides.

La distribution poreuse en désorption (prise habituellement comme référence) indique une proportion plus importante de pores de rayon 13,7 Å. Cette valeur correspond aux résultats expérimentaux de [Baroghel-Bouny 94] qui cite la valeur de 14Å pour les pâtes de ciment.

La valeur obtenue pour le volume poreux pour cette plage de pression varie entre 1,6 $10^{-7} m^3.g^{-1}$ (pour la désorption) et 2,2 $10^{-7} m^3.g^{-1}$ (pour la sorption). En faisant le rapport entre ces valeurs et le volume sec de milieu poreux, ces résultats correspondent à une porosité pour les mésopores et macropores de l'ordre de 0,32 à 0,35. La porosité totale à l'eau mesurée par ailleurs (cf. 5.4.1) pour ce même matériau est de l'ordre de 0,324. On retrouve donc bien le même ordre de grandeur quant au volume cumulé accessible à l'eau par sorption/désorption.

Quant à la surface spécifique obtenue par la méthode BJH avec $S^{BJH}(r = 0)$, on peut remarquer qu'elle est dans les deux cas (sorption/désorption) supérieure à la valeur obtenue par la méthode BET (dont on dit qu'elle sous-estime la valeur réelle). Les deux valeurs trouvées (160 et 180 $m^2.g^{-1}$) sont toutefois cohérentes entre elles, la surface spécifique en désorption étant plus grande que celle en sorption.

Description des micropores

Situation dans les micropores Le calcul des interactions dans les pores de taille très fine se complique car les molécules interagissent avec les deux surfaces simultanément.

De nombreuses études ont été faites sur des bases des valeurs d'interaction entre atomes pour des pores de formes plane et cylindrique.

Il ressort de ces études que le facteur déterminant n'est pas la dimension caractéristique du pore elle-même mais plutôt le rapport $R = \frac{r_m}{r_p}$ entre la taille de la molécule et celle du pore.

On s'aperçoit alors que l'énergie d'interaction se trouve augmentée d'un facteur d' autant plus grand que le rapport R est faible. Cela permet de dire que l' adsorption dans les micropores est suffisamment différente de celle dans les pores plus grands pour qu'on la différencie. De plus, les calculs montrent que la taille maximale des pores cylindriques pour lesquels cet effet de micropore est à prendre en compte est de l' ordre de $2,5\sigma$ en diamètre, où σ est la taille caractéristique des molécules utilisées. Pour l'eau, avec $\sigma \approx 3$Å, on obtient un critère de différenciation mésopores/micropores de l'ordre de 9Å.

On peut donc dire que le choix de 10Å en rayon pour la limite minimale d'application des méthodes d'exploitation des courbes de sorption/désorption nous permet de nous placer hors du domaine des micropores.

Méthode semi-empirique de description des micropores La méthode DUBININ-RUDMAN semi-empirique se basant sur une distribution gaussienne de la taille des pores dans le domaine des micropores permet d'estimer la taille de cette catégorie de pores à partir d'isothermes d'adsorption. Elle repose sur la relation suivante, obtenue par [Dubinin 47] avec l'hypothèse que la distribution des micropores avec r est de type gaussienne.

$$log_{10} W = log_{10} W_0 - D log_{10}^2 (P_0/P) \tag{5.38}$$

Dans cette relation, D est un facteur qui prend en compte à la fois l'amplitude des énergies d'interaction et le facteur d'étalement de la distribution gaussienne. W est le volume de fluide ayant pénétré dans le solide. On utilise la courbe d'adsorption sur sa toute première partie (pour des pores de diamètre inférieur à 10 Å) soit pour une pression de vapeur faible (h inférieure à 0,05). W_0 est un paramètre à déterminer.

Cela permet d'obtenir l'approximation linéaire recherchée illustrée sur la figure 5.20.

Les coefficients obtenus par la méthode des moindres carrés sont alors : $log_{10}W_0 = 0,948971$, soit m_0=8,89 mg. $D = 0,242399$.

On peut essayer de déterminer cette valeur en tenant compte de la masse à vide du matériau testé : 106,8 mg. Cela donne un volume massique de micropore de $\frac{m_0}{\rho_e m_s} = \frac{8,89\,10^{-6}/1000}{106,8\,10^{-6}} = 83,2\ dm^3.kg^{-1}$.

Par ailleurs, pour commenter ce résultat, nous supposons que les micropores sont regroupés dans le gel de silice de la pâte de ciment. Nous estimons le volume occupé par le gel de silice dans une pâte de ciment durcie à une valeur comprise entre 50 % et 70% du volume total [Baroghel-Bouny 94] ($0,5 \leq p^g \leq 0,75$. D'autre part, la porosité des gels de silice ϕ^g est estimée à 28 %. Ces hypothèses permettent de fournir un encadrement du volume des micropores V_μ à partir d'une estimation de la masse volumique de la pâte de ciment durcie $\rho_s \approx 1780\ kg.m^{-3}$.

$$\phi^{g\,min} p^g \frac{1}{\rho_s} = 78,5 \leq V_\mu\ (dm^3.kg^{-1})\ \leq 110 = \phi^{g\,max} p^g \frac{1}{\rho_s} \tag{5.39}$$

On retrouve bien un encadrement de la valeur trouvée expérimentalement (83,2 $dm^3.kg^{-1}$). Cela correspond à une microporosité de l'ordre de 0,13 à 0,19.

5.4 Description de la géométrie du milieu poreux dans le cadre de notre modèle

5.4.1 Porosité ϕ

Nous avons pu mesurer à travers des mesures de masse pendant la préparation de nos échantillons la valeur de la porosité à l'eau. Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante :

- après la fabrication de l'échantillon et 1 mois placé dans un bassin à température constante de 20°C, nous avons pesé des échantillons et la masse $m_{S^l=1}$ correspondante est supposée être celle de l'échantillon totalement rempli ($S^l = 1$). Si ρ_{eau} et ρ_s sont respectivement les masses volumiques de l'eau et du milieu poreux sec (à 105°C), ϕ la porosité et V volume de l'échantillon observé, nous pouvons écrire
$$m_{S^l=1} = (\rho_{eau}\phi + \rho_s)V \tag{5.40}$$
Nous pouvons également peser l'échantillon dans l'eau, ce qui permet de mesurer m_{eau}
$$m_{eau} = (\rho_{eau}\phi + \rho_s - \rho_{eau})V \tag{5.41}$$
- Nous plaçons alors l'échantillon au four à 105°C pour l'assécher. Nous considérons que l'échantillon est sec lorsque la perte de masse est stabilisée. Nous considérons comme [Abbas 99] que la masse est constante lorsque la perte d'eau pendant 24 heures est inférieure à 0,1% de la masse initiale de l'échantillon. Après avoir laissé l'échantillon reprendre une température égale à la température ambiante dans un dessicateur, nous pouvons mesurer la masse sèche
$$m_s = \rho_s V \tag{5.42}$$
- En calculant le rapport $\frac{m_{S^l=1} - m_s}{m_{S^l=1} - m_{eau}}$ et en utilisant les définitions des dfférentes masses (5.40), (5.41) et (5.42), nous obtenons la valeur de ϕ

$$\frac{m_{S^l=1} - m_s}{m_{S^l=1} - m_{eau}} = \frac{(\rho_{eau}\phi + \rho_s)V - \rho_s V}{(\rho_{eau}\phi + \rho_s)V - (\rho_{eau}\phi + \rho_s - \rho_{eau})V} = \phi$$

Nous avons ainsi pu établir pour notre pâte de ciment une valeur de la porosité de

$$\phi = 0,324 \tag{5.43}$$

5.4.2 Détermination d'une relation $S(r)$

Ici, nous nous intéressons uniquement à une relation entre la saturation S en liquide mouillant et le rayon des pores associé r. A partir des résultats précédents, nous allons rechercher une relation empirique nous donnant cette relation en vue d'une utilisation dans notre problème.

Comme notre problème est une imbibition, il est naturel d'utiliser les résultats de l'essai de sorption. Nous connaissons alors à travers la relation $V^{BJH}(r)$ (en $m^3.g^{-1}$) en sorption le volume des pores totalement remplis lorsque r est le rayon maximal des pores remplis. En ramenant cette relation expérimentale à un volume des pores remplis par unité de volume de milieu poreux, nous obtenons la relation $S(r)$ recherchée.

$$S(r) = \frac{V^{BJH}(r) m_{sec}}{v_{sec}} = V^{BJH}(r)\rho_s \tag{5.44}$$

Cette relation est tracée sur la Fig. 5.21. Sur cette même figure est portée une approximation polynomiale de $S(r)$, que nous utiliserons pour le modèle numérique :

$$\begin{aligned} S(r) \quad = \quad & 99,068 + 35,4258\ln(r) + 4,96402\ln(r)^2 + \\ & 0,339679\ln(r)^3 + 0,0114127\ln(r)^4 + 0,000151376\ln(r)^5 \end{aligned} \tag{5.45}$$

5.4.3 Remarque relative à la taille des pores devant la taille des molécules de polymère

Notre problème consiste à essayer de faire pénétrer dans un milieu poreux, dont nous venons d'apporter une description de la taille caractéristique des pores, des molécules de polymère dont la dimension caractéristique est importante. Nous pouvons nous interroger sur le rapport entre ces deux tailles caractéristiques.

Taille caractéristique de la molécule de polymère

Nous avons vu au chapitre 4 que nous pouvions relier une dimension caractéristique de la molécule de polymère dans des conditions θ à la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta] = \lim_{c\to 0} \frac{\eta-\eta_s}{c\eta_s}$ si c est la concentration massique de polymère η la viscosité dynamique de la solution et η_s celle du solvant pur. Cette dimension caractéristique est la moyenne du carré de la distance entre les deux extrémités de la chaîne polymérique $< h^2 >$. Nous avions établi alors que

$$[\eta]_\theta = 2,5.10^{23} \frac{< h^2 >_\theta^{3/2}}{M} \tag{5.46}$$

si M est la masse molaire du polymère.

Nous avions également introduit α_h, le coefficient d'expansion hydrodynamique entre la situation θ et la situation avec le solvant actuel, défini comme

$$\alpha_h = \frac{< h^2 >^{1/2}}{< h^2 >_\theta^{1/2}}$$

et nous avions écrit que

$$[\eta] = 2,5.10^{23} \frac{< h^2 >^{3/2}}{M} \alpha_h^3 \tag{5.47}$$

A partir des valeurs numériques obtenues au chapitre 4 ($\alpha_h = 1,03$ et $[\eta] = 9,88\ cm^3.g^{-1}$) et de la valeur de $M = 3.000\ g.mol^{-1}$ pour le polybutadiène utilisé, nous tirons de (5.47) une estimation de la dimension caractéristique :

$$< h^2 > \approx 2,27.10^{-13}\ cm^2$$

Nous supposerons donc que la taille caractéristique de la molécule est le rayon hydrodynamique $r_h = \frac{\sqrt{<h^2>}}{2} \approx 24$Å.

A partir de la relation (5.45), nous pouvons déterminer la valeur de la saturation en-dessous de laquelle la taille des pores remplis est inférieure à la taille de la molécule de polymère. Nous trouvons alors que la saturation minimale est de

$$S^l = 0,35$$

C'est une valeur élevée, correspondant à des taux d'humidité compris entre 30 et 60 % selon le point où l'on se place entre la courbe de sorption et la courbe de désorption.

A partir de la remarque précédente, nous pouvons conclure qu'en milieu ambiant classique (où le taux d'humidité est de l'ordre de 50%), le polymère ne pourra pas pénétrer dans tous les pores mais la plus grande partie des pores qui sont de taille réduite pour le polymère seront déjà remplis par de l'eau.

Pour notre problème, nous considérerons que les pores de rayon inférieur à 24Å seront remplis par de l'eau et que la colle ne sera pas conduite à y pénétrer. Cela nous conduira à considérer dans la modélisation numérique du problème au chapitre 9

1. que le milieu est initialement partiellement saturé d'eau ($S_l = 0,35$)
2. que par conséquent, le liquide ne se trouve que dans des pores de taille suffisante pour que son comportement dynamique ne soit pas perturbé. Nous utiliserons donc pour la viscosité dynamique du liquide la relation établie au chapitre 4.

Toutefois, dans le cas où l'on souhaiterait étendre cette étude pour des colles au degré de réticulation plus élevé (et donc pour de tailles de molécule plus importantes), il convient de préciser les modifications à apporter pour prendre en compte la taille des pores.

Comparaison de r_h avec le rayon des pores

Pour mieux appréhender l'intérêt de cette comparaison de taille caractéristique, nous pouvons faire l'analogie entre notre problème et une technique de détermination de taille de polymère : la *chromatographie à perméation de gel*, décrite dans [Kausch 01]. Cette technique consiste à insérer à débit constant dans une colonne contenant un matériau poreux un polymère (présentant une inhomogénéité en terme de distribution massique) en solution dans un solvant. Les molécules de polymère diffusent dans les pores (perméation) tout en étant entraînées par l'écoulement dans le milieu interstitiel. Du fait de la différence de taille entre molécules, les plus grandes ne peuvent que pénétrer partiellement dans les pores alors que les plus petites y diffusent librement.

Suivant le rayon des pores r_0 et le rayon hydrodynamique des macromolécules r_h, le coefficient de partage K défini comme le rapport entre le nombre de molécules dans les pores et le nombre de molécules en dehors des pores est décrit par la relation thermodynamique (5.48)

$$K = exp\left[\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right] \tag{5.48}$$

où ΔH est l'enthalpie liée aux interactions entre la molécule et la surface du pore et ΔS la variation d'entropie lors de la diffusion d'une molécule dans un pore. Plus simplement, cette relation s'écrit parfois en utilisant les concentrations c_p de polymère dans le pore de rayon r_p et la concentration c_m dans la solution insérée à travers

$$K(r_h, r_p) = \frac{c_p}{c_m}$$

où les différentes concentrations sont liées par la relation (5.49).

$$\begin{cases} c_p = 0 & r_h > r_p \\ c_p = c_m \left(1 - \frac{r_h}{r_p}\right)^2 & r_h < r_p \end{cases} \tag{5.49}$$

En comparant la taille des molécules utilisées ici et les dimensions des pores de la pae de ciment, nous remarquons que ces molécules auront quelques difficulté à pénétrer le milieu poreux. Dans la réalité, la molécule de polymère va se retrouver déformée sous l'effet des écoulements de liquide, et ne plus présenter une configuration en pelote. Elle va ainsi pouvoir quand même pouvoir pénétrer dans les pores de taille inférieure à son rayon hydrodynamique r_h.

Si l'on veut tenir compte de cet effet, il faut pouvoir définir l'influence de l'écoulement dans un pore de taille réduite sur le comportement mécanique de la molécule de polymère en solution. Pour cela, une méthode peut consister à utiliser les concepts de "tube" et de reptation introduits par DE GENNES et développés dans [Doi 86]. Il s'agit pour ces modèles de rendre compte de l'effet d'enchevêtrement des molécules de polymère dans des solutions concentrées ou pour des chaînes de dimensions importantes, et pour lesquelles le mouvement de chaque chaîne se trouve limité à des déplacements logitudinaux à l'intérieur d'un tube formé par les molécules voisines.

Utilisation du modèle de ROUSE Nous avons considéré au chapitre 4 le modèle de ROUSE basé sur une description particulière de la molécule sous forme d'un agencement de $n+1$ masses et de n ressorts de longueur au repos a et de raideur caractéristique une valeur fonction des liaisons internes de la macromolécule. La molécule est ainsi divisée en n segments. Ce modèle permet de définir des temps de relaxation τ_p associés à des modes d'oscillation internes de la molécule. Chaque mode est lié au nombre d'oscillation(s) p ($1 \leq p \leq n$) qu'il engendre dans la chaîne. Il n'est valable que pour des macromolécules dont la masse est inférieure à la masse critique (c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas d'enchevêtrement de molécules). C'est le cas pour notre polybutadiène PB $M_n = 3.000$.

On montre alors que si ζ est le coefficient de frottement d'un segment dans la solution,

$$\tau_p = \frac{\zeta a^2 n^2}{3kT\pi^2 p^2} \tag{5.50}$$

De plus, cette théorie permet de déterminer une expression du module de relaxation $G(t)$ tel qu'il a été défini dans le chapitre 4 à travers la relation (5.51). Cette relation traduit le fait que chaque mode de relaxation p participe pour une quantité kT au module de relaxation.

$$G(t) = \frac{cRT}{M} \sum_{p=1}^{p=\infty} e^{\left(-\frac{2t}{\tau_p}\right)} \tag{5.51}$$

Dans cette relation, c (exprimée en $kg.m^{-3}$) est la concentration massique en polymère dans la solution et R est la constante des gaz parfaits ($R = \mathcal{N}_a k$). La définition (4.25) de la viscosité dynamique pour un liquide newtonien vue au chapitre 4 nous permet alors d'écrire

$$\eta^l = \frac{cRT}{M}\tau_1 \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{1}{p^2} = \frac{cRT\pi^2}{6M}\tau_1 \tag{5.52}$$

A partir de (5.50) et de (5.52), nous pouvons donc exprimer la valeur de ζ en fonction de la viscosité du polymère :

$$\zeta = \frac{18M\eta^l}{c\mathcal{N}_a a^2 n^2} \tag{5.53}$$

Cas d'un pore de taille réduite Le pore est de dimension caractéristique d_c, et la longueur développée de la molécule de polymère dans le pore est L_c. L'écart entre les extrémités de la chaîne $< h^2 >$ tel qu'il a été décrit au chapitre 4 doit rester le même quelle que soit la description utilisée soit

$$< h^2 >= n^2 a^2 = L_c d_c \tag{5.54}$$

Le temps pendant lequel les fluctuations sont libres dans le pore est à partir de (5.50)

$$\tau_c = \frac{\zeta a^2 n_c^2}{3kT\pi^2} \tag{5.55}$$

si n_c est le nombre de monomères compris entre deux conctacts polymère / surface du pore. n_c peut être déterminé en utilisant localement la conservation de l'écart moyen entre deux positions de la chaîne exprimé dans les deux types de description :

$$n_c a^2 = d_c^2$$

Ainsi, (5.55) devient

$$\tau_c = \frac{\zeta d_c^4}{3kT\pi^2 a^2} \tag{5.56}$$

Si le le mode de ROUSE le plus long τ_1 (pour $p = 1$ et donc pour un mode traduisant un mouvement d'ensemble de la molécule) est plus petit que τ_c, la molécule de polymère se comporte comme si elle ne voyait pas le pore qui a alors une taille trop importante pour perturber la dynamique du polymère et la valeur de la viscosité dynamique du liquide sera celle calculée précédemment au chapitre 4.

Utilisation du modèle de DOI-EDWARDS Si par contre $\tau_c < \tau_1$, la relaxation ne peut plus se faire "naturellement". La molécule est placée dans un "tube" équivalent au tube décrit plus haut pour le modèle de reptation dont utiliserons ici les résultats.

Pour les temps les plus petits associés à des distances plus faibles que d_c, la relaxation se fera toujours selon le schéma vu précédemment. Par contre, pour les temps supérieurs à τ_c, la molécule va se relaxer selon des réarrangements configurationnels correspondant à des mouvements d'aller et retour le long de l'axe principal du pore supposé cylindrique, jusqu'à ce que la chaîne quitte totalement le pore initial. [Doi 86] montre que l'expression du module de relaxation est alors donné par la relation (5.57).

$$G(t) = G_N^0 \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1(p\ impair)}^{p=\infty} \frac{1}{p^2} e^{-tp^2/\tau_d} \tag{5.57}$$

Dans cette relation,

- τ_d est le temps le plus long correspondant au temps de désengagement du pore. La longueur L_p de la molécule dans le pore est donnée par l'utilisation de la conservation de la longueur totale :

$$L = \frac{Na^2}{d_c} \tag{5.58}$$

[Strobl 97] définit alors le coefficient de frottement μ d'un groupement de monomères par $\mu = d_c \eta_s$, si η_s est la viscosité dynamique du solvant, et le coefficient de diffusion résultant D_g

$$D_g = \frac{kT}{\mu} = \frac{kT}{d_c \eta_s} \tag{5.59}$$

Nous pouvons alors déduire de (5.58) et de (5.59) la valeur du temps de désengagement du pore par diffusion :

$$\tau_d \propto \frac{L^2}{D_g} = k^* \frac{L^2}{D_g} \tag{5.60}$$

où la constante de proportionalité k^* peut être trouvée en indiquant qu'à la distance critique correspondant au temps τ_1, on doit avoir $\tau_d = \tau_1$.
- G_N^0 est une constante que nous déterminerons lors de la détermination de l'expression globale de $G(t)$.

Expression globale de $G(t)$ A partir des résultats précédents, nous pouvons déduire l'expression du module de relaxation $G(t)$ pour une molécule de polymère placée dans un pore de dimension telle que $\tau_c < \tau_1$.

$$\begin{array}{ll} G(t) = G_R(t) = \frac{cRT}{M} \sum_{p=1}^{p=\infty} e^{\left(-\frac{2tp^2}{\tau_1}\right)} & t \leq \tau_c \\ G(t) = G_N^0 \psi_D(t) = G_N^0 \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1(p\ impair)}^{p=\infty} \frac{1}{p^2} e^{-tp^2/\tau_d} & \tau_c \leq t \end{array} \tag{5.61}$$

La détermination de G_N^0 peut se faire en écrivant que le passage entre les deux fonctions se fait de manière continue en $t = \tau_c$, ce qui permet d'écrire :

$$G_N^0 = \frac{G_R(\tau_c)}{\psi_D(\tau_c)}$$

Une application numérique de calcul de $G(t)$ est donnée sur la Fig. 5.22

Application à notre mélange polymère /solvant Nous avons utilisé cette méthode pour estimer l'augmentation de la viscosité du mélange polymère / solvant dans le milieu poreux. La Fig. 5.23 permet de visualiser l'influence de la taille des pores sur la viscosité du mélange. Ces résultats ont été obtenus à partir de l'intégration numérique de la relation (5.61) dans un programme FORTRAN.

Les valeurs indiquées sur cette figure sont bien évidemment à considérer de manière relative. La méthode suggérée (théorie de la reptation) pour estimer $\eta^l(r)$ est en effet adaptée au mélange de molécules de polymère enchevêtrées et non à un milieu poreux où les "tubes" de contrainte sont moins flexibles que ceux formés par les autres molécules de polymère dans le modèle de reptation.

5.5 Conclusions

Nous avons pu apporter les éléments suivants à la description de notre modèle.
- la porosité de notre pâte de ciment est

$$\phi = 0,324 \tag{5.62}$$

- la relation numérique déterminée empiriquement entre la saturation et la taille caractéristique des pores associée à la capilarité est :

$$\begin{array}{rcc} S(r) & = & 99,068 + 35,4258\ln(r) + 4,96402\ln(r)^2 + \\ & & 0,339679\ln(r)^3 + 0,0114127\ln(r)^4 + 0,000151376\ln(r)^5 \end{array} \tag{5.63}$$

- Concernant la taille relative des pores et de la molécule de polymère en solution, nous pouvons conclure que dans notre cas d'application, avec des longueurs de chaîne relativement réduites et en tenant compte de la présence initiale d'eau dans les pores, les molécules de polymère n'auront pas à pénétrer dans des pores de taille imposant une modification de leur comportement dynamique. Nous avons proposé toutefois une méthode prenant en compte cette influence dans le cas où ce travail devait être étendu à d'autres polymères.

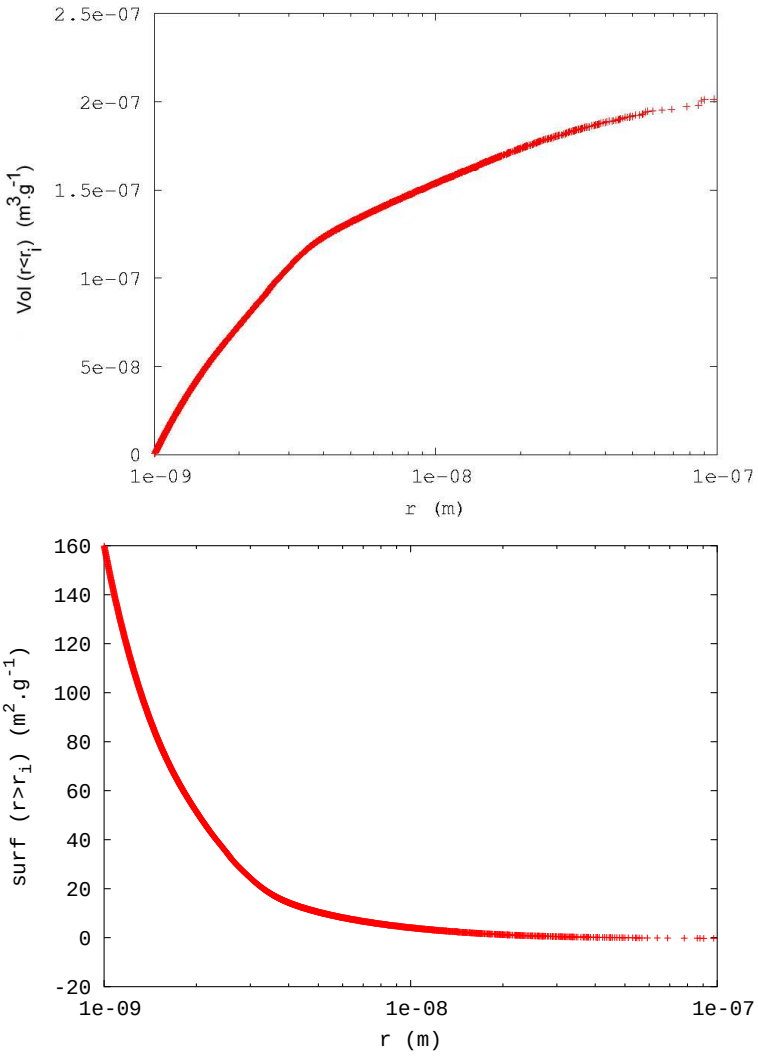


FIG. 5.17 – *Volume cumulé $V^{BJH}(r)$ (en haut) et surface $S^{BJH}(r)$ (en bas) pour la sorption*

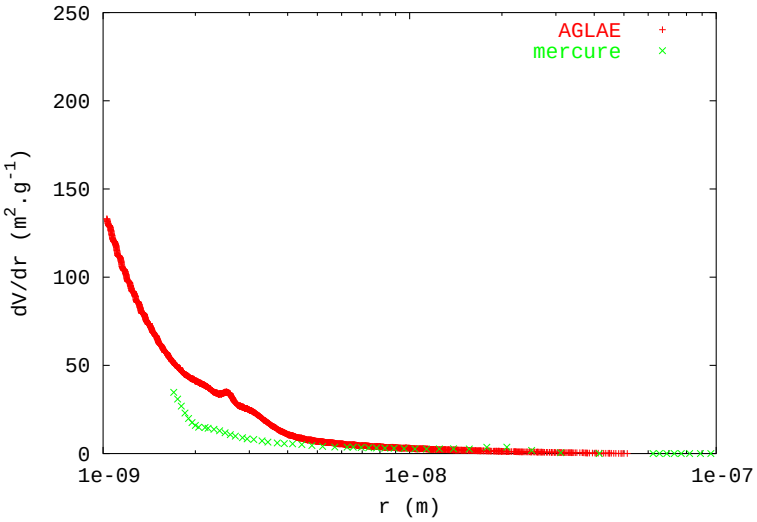


FIG. 5.18 – *Distribution poreuse obtenue avec le calcul de la dérivée en sorption*

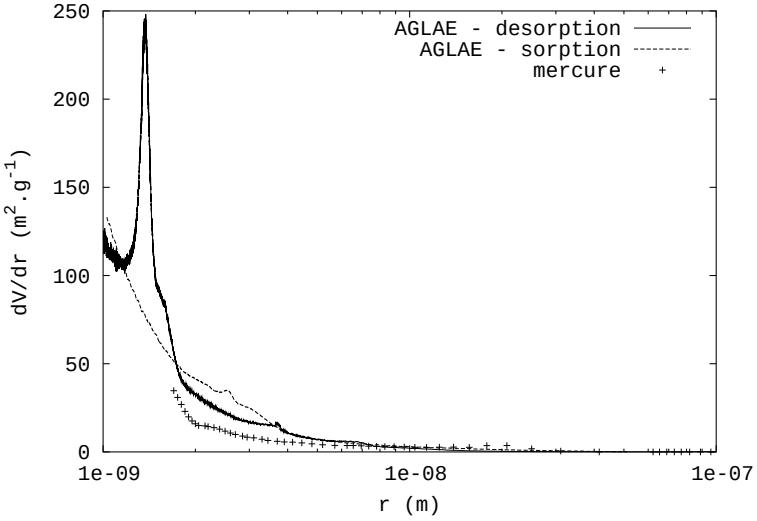


FIG. 5.19 – *Comparaison des distributions poreuses obtenues en sorption et en désorption*

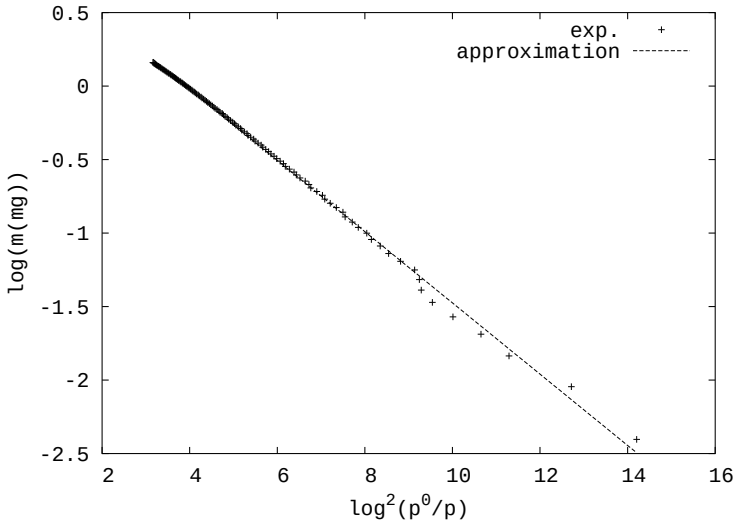


FIG. 5.20 – *Approximation linéaire de la courbe expérimentale tracée selon 5.38*

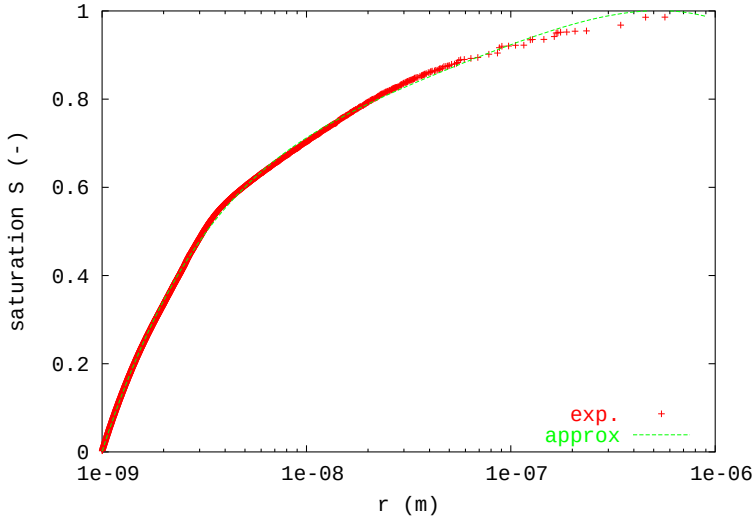


FIG. 5.21 – *Evolution de la saturation du milieu poreux S avec le rayon r*

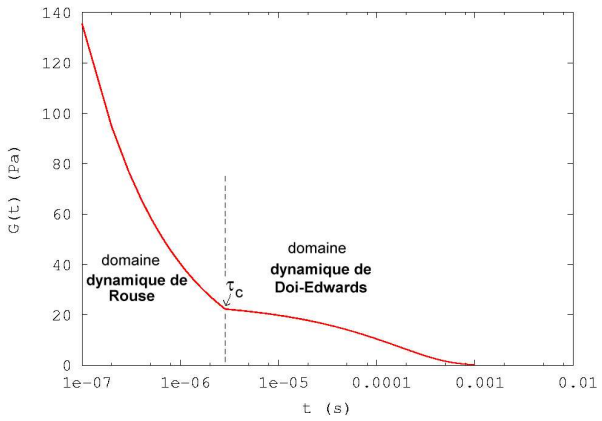


FIG. 5.22 – *Exemple de calcul de $G(t)$ pour notre mélange dans un pore de rayon 10Å et pour une concentration massique en polymère de 100 $g.m^{-3}$*

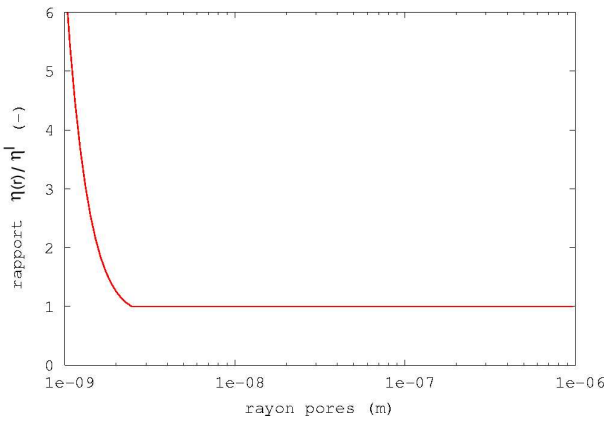


FIG. 5.23 – *Rapport entre la viscosité dynamique du mélange liquide dans un pore de rayon ($\eta(r)$) et la viscosité du mélange η^l en fonction du rayon du pore*

Chapitre 6

Equilibre liquide-vapeur

Introduction

Nous avons vu au chapitre 2 qu'il est nécessaire de trouver une relation entre la pression de vapeur de solvant P_s^g à l'équilibre et les deux variables qui caractérisent la situation thermodynamique de la phase liquide à savoir la pression P^l et la composition chimique (par exemple en termes de fraction volumique en polymère ψ_p).

$$P_s^g(\psi_p, P^l)$$

Cette relation doit être obtenue à l'aide d'une hypothèse et d'un raisonnement thermodynamique. L'hypothèse thermodynamique est que le changement de phase du solvant (entre les phases liquide et gazeuse) se fait sans dissipation d'énergie.

Nous définissons en 6.1 les grandeurs thermodynamiques employées par la suite ainsi que le raisonnement thermodynamique considéré. Nous verrons que l'équilibre cherché correspond à l'égalité des grandeurs appelées potentiels chimiques pour le solvant dans chacune des deux phases liquide et vapeur.

La partie 6.2 apporte une expression analytique du potentiel chimique de la vapeur de solvant dans le cas simple d'un mélange idéal de gaz parfaits.

La partie 6.3 présente une détermination du potentiel chimique du solvant liquide. Pour cela, on effectue une approche de type physique statistique à l'aide d'une description du mélange utilisant la notion de réseau inspirée de la méthode dite du "lattice-gas theory". Il s'agit de la théorie de FLORY.

Avec les résultats des parties 6.2 et 6.3, il est alors possible de proposer une première relation d'équilibre explicite dans la partie 6.4.

Cette relation, pour être complètement déterminée et validée, nécessite la réalisation d'expériences dans des cas très simples. Les principaux types d'expériences sont décrits en 6.5.

La partie 6.6 fera le bilan des parties précédentes en proposant une expression numérique à $P_s^g(\psi_p, P^l)$.

6.1 Approche thermodynamique de l'équilibre

6.1.1 Présentation des variables et de la fonction d'état utilisées

Description du système considéré

On considère un système matériel constitué par la juxtaposition d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. La phase liquide est un mélange solvant/polymère et la phase gazeuse est un mélange vapeur de

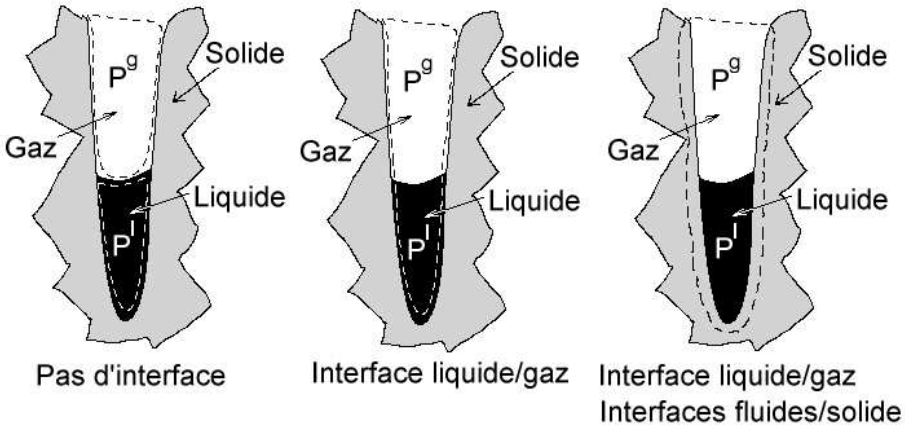


FIG. 6.1 – Schémas possibles pour le système

solvant/air. Le système occupe le volume poreux d'un milieu poreux dont le squelette est supposé rigide.

Pour simplifier, nous supposerons le volume poreux réduit à un capillaire où les deux phases liquide et gazeuse sont présentes, la phase liquide se trouvant dans la partie du capillaire de rayon le plus faible (Fig. 6.1). Pour le cas d'un milieu poreux plus complet, le raisonnement est un peu plus compliqué mais conduit aux mêmes résultats. Nous devons faire le choix de considérer ou non les interfaces fluides/solide et liquide/gaz. Si nous les considérons, il faut tenir compte des énergies surfaciques correspondantes dans les bilans d'énergie. Si nous ne les considérons pas, il faut tenir compte des efforts d'interaction entre le solide et les fluides qui sont alors des efforts extérieurs dont la puissance doit être prise en compte dans les bilans d'énergie. Bien sûr, cela revient au même. Les différentes possibilités de prise en compte de ces différentes interfaces sont illustrées sur la Fig. 6.1.

Nous choisissons ici de prendre en compte la première configuration représentée n'incluant pas d'interface.

Choix de la fonction d'état et des variables d'état

Nous serons amenés à considérer le premier principe de la thermodynamique pour décrire les échanges de chaleur et les puissances résultant de l'application d'efforts extérieurs. Ce premier principe faisant intervenir l'énergie interne du système U, c'est naturellement cette fonction d'état que nous allons considérer dans un premier temps.

Energie interne des phases gazeuse et liquide Les variables d'état *naturelles* de l'énergie interne étant le volume et l'entropie, nous ferons l'hypothèse que les variables d'état suivantes permettent de décrire entièrement l'état du système :

- V^l est le volume occupé par la phase liquide
- V^g est le volume occupé par la phase gazeuse
- S^l est l'entropie de la phase liquide
- S^g est l'entropie de la phase gazeuse
- N_s^l est le nombre de moles de solvant dans la phase liquide
- N_p^l est le nombre de moles de polymère dans la phase liquide
- N_a^g est le nombre de moles d'air dans la phase gazeuse
- N_s^g est le nombre de moles de solvant dans la phase gazeuse,

L'énergie interne s'écrit donc comme suit :

$$U\left(N_s^l, N_p^l, N_a^g, N_s^g, V^l, V^g, S^l, S^g\right)$$

On suppose que l'on peut dissocier les dépendances des énergies internes des deux phases en deux parties : une énergie interne de la phase liquide U^l ne dépendant que des variables d'état relatives à cette phase liquide et une énergie interne de la phase gazeuse U^g ne dépendant que des variables d'état relatives à cette phase gazeuse.

$$U\left(N_s^l, N_p^l, N_a^g, N_s^g, V^l, V^g, S^l, S^g\right) = U^l\left(N_s^l, N_p^l, V^l, S^l\right) + U^g\left(N_s^g, N_a^g, V^g, S^g\right)$$

Avant d'étudier une évolution faisant intervenir un changement de phase d'une partie du solvant, nous étudions une évolution sans ce changement de phase afin de déterminer les relations concernant les dérivées partielles des fonctions d'état des fluides.

6.1.2 Utilisation des principes de la thermodynamique

Evolution sans changement de phase dans le fluide

Phase liquide Nous considérons le sous-système constitué par la phase liquide et nous lui faisons subir une évolution virtuelle sans faire intervenir d'échange de masse de solvant avec la phase gazeuse : on aura donc N_p^l constant.

Pour un tel système, le premier principe de la thermodynamique s'écrit en notant C^l l'énergie cinétique du système, Pu_{ext}^l la puissance des efforts extérieurs appliqués sur le système et Q_{ext}^l l'apport de chaleur au système provenant de l'extérieur.

$$\dot{U}^l + \dot{C}^l = Pu_{ext}^l + Q_{ext}^l$$

Dans notre cas, on supposera la variation d'énergie cinétique négligeable devant la variation d'énergie interne $\dot{U}^l \gg \dot{C}^l$.

Nous admettons ici que l'étude de la conservation de la quantité de mouvement conduit à la définition de la pression P^l, pression régnant de manière homogène au sein de la phase liquide du fait de l'existence d'un équilibre mécanique.

Les forces extérieures s'exerçant sur cette phase liquide sont égales à la pression agissant sur les frontières de cette phase.

La puissance des efforts extérieurs sur cette phase s'écrit donc

$$\begin{aligned} Pu_{ext}^l &= \int_{\delta\Omega_l} -P\underline{n}.\underline{v}ds \\ &= -P^l\dot{V}^l \end{aligned}$$

Il est classiquement admis que l'apport extérieur d'entropie à un système naturel est $A_S = \frac{Q_{ext}^l}{T}$ où Q_{ext}^l est l'apport extérieur de chaleur et T la température uniforme absolue du système, température que l'on suppose ici homogène. Le deuxième principe de la thermodynamique permet d'introduire Ps^l, production interne d'entropie liée aux mécanismes dissipatifs d'énergie en écrivant :

$$\begin{cases} \dot{S}^l = \frac{Q_{ext}^l}{T} + Ps^l \\ Ps^l \geq 0 \end{cases} \tag{6.1}$$

On suppose par la suite Ps^l négligeable devant $\frac{Q_{ext}^l}{T}$. Dans ce cas, la relation (6.1) permet de relier simplement l'apport de chaleur à l'augmentation d'entropie par :

$$Q_{ext}^l = T\dot{S}^l \tag{6.2}$$

On a donc :

$$\dot{U}^l = -P^l \dot{V}^l + T\dot{S}^l \qquad \forall\, \dot{V}^l, \dot{S}^l$$

Cette relation s'écrit de la manière suivante, en utilisant les dérivées partielles de l'énergie interne, N_s^l et N_s^g étant supposés constants du fait de l'absence de changement de phase.

$$\left(\frac{\partial U^l}{\partial V^l} + P^l\right)\dot{V}^l + \left(\frac{\partial U^l}{\partial S^l} - T\right)\dot{S}^l = 0 \qquad \forall\, \dot{V}^l, \dot{S}^l$$

Cette relation étant vraie pour tout $\dot{V}^l$ et tout $\dot{S}^l$, on en déduit que

$$\begin{cases} \frac{\partial U^l}{\partial V^l} = -P^l \\ \frac{\partial U^l}{\partial S^l} = T \end{cases} \tag{6.3}$$

Il s'agit là d'une propriété liant les grandeurs P^l et T, définies par ailleurs, aux dérivées partielles de l'énergie interne. P^l et T apparaissent donc comme des fonctions de l'état du sous-système liquide défini par $P^l(N_s^l, N_p^l, V^l, S^l)$ et $T(N_s^l, N_p^l, V^l, S^l)$.

Phase gazeuse De même, avec des hypothèses et des définitions similaires comme P^g ou Q_{ext}^g, pour le sous-système gazeux nous aurons :

$$Pu_{ext}^g = -P^g \dot{V}^g \tag{6.4}$$

$$Q_{ext}^g = T\dot{S}^g \tag{6.5}$$

$$\dot{U}^g = -P^g \dot{V}^g + T\dot{S}^g \qquad \forall\, \dot{V}^g, \dot{S}^g \tag{6.6}$$

donc,

$$\begin{cases} \frac{\partial U^g}{\partial V^g} = -P^g \\ \frac{\partial U^g}{\partial S^g} = T \end{cases} \tag{6.7}$$

P^g et T apparaissent alors comme des fonctions de l'état du sous-système liquide défini par $P^g(N_s^g, N_a^g, V^g, S^g)$ et $T(N_s^g, N_a^g, V^g, S^g)$.

Prise en compte du changement de phase du solvant

On considère maintenant une transformation du système complet (liquide et gaz) qui autorise les changements de phase pour le solvant entre les phases gazeuse et liquide sans perte globale de matière en solvant. Cela implique :

$$\dot{N}_s^g = -\dot{N}_s^l \tag{6.8}$$

L'écriture du premier principe de la thermodynamique (en négligeant la variation d'énergie cinétique) pour ce système complet fournit la relation :

$$\dot{U} = \dot{U}^l + \dot{U}^g = Pu_{ext} + Q_{ext} \tag{6.9}$$

où Pu_{ext} est la puissance des efforts extérieurs appliqués sur le système et Q_{ext} l'apport de chaleur au système.

Calcul des puissances liées aux travaux des efforts extérieurs D'après le schéma du système complet (Fig. 6.1), on peut calculer la puissance des efforts extérieurs sur la phase liquide évoluant de $\dot{V}^l$ et sur la phase gazeuse évoluant de $\dot{V}^g$.

Ces efforts extérieurs sont de trois types :
- les efforts solide/fluide : ces efforts ont une puissance nulle car le solide est immobile et les efforts normaux à la surface.
- les efforts sur la frontière extérieure des fluides.

Nous cherchons ci-après à définir explicitement le dernier types d'efforts.

Bilan des puissances des efforts extérieurs La puissance des efforts fournis à chacune des phases liquide et gazeuse est donné immédiatement par l'opposé du produit de la pression du fluide et de la variation de volume soit :

$$Pu_{ext} = -P^g\dot{V}^g - P^l\dot{V}^l \tag{6.10}$$

Remarques
- Il peut paraître étonnant de trouver une puissance totale Pu_{ext} dépendant de P^l, dans la mesure où, sur le schéma Fig. 6.1, la seule phase en contact avec un milieu extérieur mobile est, à l'extrémité du capillaire, la phase gazeuse. Cette remarque rejoint le choix qui a été fait pour décrire le système. En fait, l'interface liquide-gaz est également mobile et c'est à ce niveau qu'est apportée une puisance extérieure supplémentaire $(P^g - P^l)\dot{V}^l$ au système phases + interface liquide-gaz. Cette puissance est liée à la force de contact de l'interface de surface S avec le solide travaillant lors du déplacement $\dot{\delta} = S\dot{V}^l$ de cette interface et qui permet d'équilibre mécaniquement la différence de pression $(P^g - P^l)$ existant de part et d'autre du ménisque. Cette puissance, s'ajoutant à la puisance extérieure apportée à l'extrémité du capillaire $-P^g(\dot{V}^l + \dot{V}^g)$, permet bien de retrouver le même résultat que (6.10) pour le système composé uniquement des phases fluides.
- Si l'hypothèse où la surface fluide en contact avec l'extérieur est purement gazeuse n'est pas vérifiée, il faut d'une part ajouter un terme à la puissance apportée par les efforts sur la frontière extérieure des fluides et d'autre part retirer le même terme à la puissance des efforts capillaires. Ainsi, avec ou sans l'hypothèse simplificatrice, on a bien la relation (6.10).

Calcul de l'apport extérieur de chaleur

Si il n'y a pas de dissipation d'énergie liée aux déplacements à l'interface, le flux de chaleur total est limité à la somme des deux termes (6.5), (6.2).

On aura donc :

$$Q_{ext} = T(\dot{S}^g + \dot{S}^l + \dot{S}^{men}) \tag{6.11}$$

Bilan du premier principe et conséquences pour l'équilibre

A partir de (6.9), (6.10) et (6.11) on a :

$$\dot{U} = \dot{U}^l + \dot{U}^g = -P^g\dot{V}^g - P^l\dot{V}^l + T(\dot{S}^g + \dot{S}^l) \tag{6.12}$$

Or, la dérivation $\dot{U}^l + \dot{U}^g$ peut s'écrire à partir des variables d'état (en ne faisant pas intervenir les variations des espèces a et p ne quittant pas le système) :

$$\dot{U}^l + \dot{U}^g + \dot{U}^{men} = \frac{\partial U^l}{\partial N_s^l}\dot{N}_s^l + \frac{\partial U^l}{\partial V^l}\dot{V}^l + \frac{\partial U^l}{\partial S^l}\dot{S}^l + \frac{\partial U^g}{\partial N_s^g}\dot{N}_s^g + \frac{\partial U^g}{\partial V^g}\dot{V}^g + \frac{\partial U^g}{\partial S^g}\dot{S}^g \tag{6.13}$$

Les deux expressions (6.12) et (6.13) doivent être égales. On a donc :

$$\left(\frac{\partial U^l}{\partial V^l}+P^l\right)\dot{V}^l+\left(\frac{\partial U^g}{\partial V^g}+P^g\right)\dot{V}^g+\left(\frac{\partial U^g}{\partial S^g}-T\right)\dot{S}^g+\left(\frac{\partial U^l}{\partial S^l}-T\right)\dot{S}^l+\frac{\partial U^l}{\partial N_s^l}\dot{N}_s^l+\frac{\partial U^g}{\partial N_s^g}\dot{N}_s^g \quad = \quad 0$$

A partir de (6.3) et (6.7), on peut faire disparaître les quatre premiers termes dans la relation précédente, ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{\partial U^l}{\partial N_s^l}\dot{N}_s^l+\frac{\partial U^g}{\partial N_s^g}\dot{N}_s^g=0 \qquad \forall \dot{N}_s^l=-\dot{N}_s^g$$

Avec (6.8), la relation précédente devient

$$\boxed{\frac{\partial U^l}{\partial N_s^l}=\frac{\partial U^g}{\partial N_s^g}} \tag{6.14}$$

Cette propriété permet de définir la relation d'équilibre entre le solvant en phase gazeuse et le solvant en phase liquide à savoir une égalité de la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la quantité de matière de solvant dans les deux phases sous l'hypothèse de l'absence de dissipation d'énergie lors du changement de phase et lors du déplacement de l'interface.

6.1.3 Ecriture de la condition d'équilibre en termes de potentiel chimique

Définitions

Nous avons vu ci-dessus que l'hypothèse de changement de phase du solvant sans dissipation d'énergie est équivalente à (6.14) lorsque cette hypothèse simplificatrice est acceptable. Cependant, le liquide et le gaz sont tous deux des mélanges et il est en général difficile d'exprimer directement l'énergie interne d'un mélange de fluide. D'autres fonctions d'état du mélange sont plus faciles à déterminer. C'est généralement le cas de l'enthalpie libre.

Introduisons tout d'abord la définition de l'enthalpie libre du liquide G^l (resp. du gaz G^g). C'est la transformée de Legendre de l'énergie interne sur les variables V^l et S^l (resp. V^g et S^g). C'est donc une fonction des variables duales de V^l et S^l (resp. V^g et S^g) soit P^l et T (resp. P^g et T) ainsi que de N_s^l et de N_p^l (resp. N_s^g et N_a^g).

On a donc :

$$\begin{cases} G^l(N_s^l,N_p^l,P^l,T)=U^l+P^lV^l-TS^l \\ G^g(N_s^g,N_a^g,P^g,T)=U^g+P^gV^g-TS^g \end{cases} \tag{6.15}$$

Notons la propriété suivante issue des propriétés de la transformée de Legendre :

$$\frac{\partial G^l}{\partial N_s^l}=\frac{\partial U^l}{\partial N_s^l} \quad \frac{\partial G^l}{\partial N_p^l}=\frac{\partial U^l}{\partial N_p^l} \quad \frac{\partial G^l}{\partial P^l}=\frac{\partial U^l}{\partial P^l}=V^l \quad \frac{\partial G^l}{\partial T}=\frac{\partial U^l}{\partial T}=-S^l \tag{6.16}$$

En effet, en supposant une variation virtuelle faisant intervenir un changement de phase, ainsi que des variations de pression et de température, (6.15) nous donne :

$$\dot{G}^l=\dot{U}^l+\dot{V}^lP^l+V^l\dot{P}^l-S^l\dot{T}-T\dot{S}^l \tag{6.17}$$

or, par définition de $G^l(N_s^l,N_a^l,P^l,T)$,

$$\dot{G}^j=\frac{\partial G^l}{\partial N_s^l}\dot{N}_s^l+\frac{\partial G^l}{\partial N_p^l}\dot{N}_p^l+\frac{\partial G^l}{\partial P^l}\dot{P}^l+\frac{\partial G^l}{\partial T}\dot{T} \tag{6.18}$$

En utilisant (6.3) et (6.7),

$$\begin{aligned} \dot{U}^l &= \frac{\partial U^l}{\partial N_s^l}\dot{N}_s^l + \frac{\partial U^l}{\partial V^l}\dot{V}^l + \frac{\partial U^l}{\partial S^l}\dot{S}^l \\ &= \frac{\partial U^l}{\partial N_s^l}\dot{N}_s^l - P^l\dot{V}^l + T\dot{S}^l \end{aligned} \tag{6.19}$$

En insérant les relations (6.18) et (6.19) dans la relation (6.17), on obtient :

$$\left(\frac{\partial G^l}{\partial N_s^l} - \frac{\partial U^l}{\partial N_s^l}\right)\dot{N}_s^l + \left(\frac{\partial G^l}{\partial P^l} - V^l\right)\dot{P}^l + \left(\frac{\partial G^l}{\partial T} + S^l\right)\dot{T} = 0 \qquad \forall \dot{N}_s^l, \dot{P}^l, \dot{T} \tag{6.20}$$

De (6.20), on tire la relation (6.16) ainsi que l'expression des dérivées partielles de l'enthalpie libre par rapport à P^l et à T :

$$\begin{aligned} \frac{\partial G^l}{\partial P^l} &= V^l \\ \frac{\partial G^l}{\partial T} &= -S^l \end{aligned} \tag{6.21}$$

On appelle potentiel chimique μ_s^l du solvant en phase liquide la dérivée molaire partielle de G^l par rapport à N_s^l

$$\mu_s^j(N_s^l, N_p^l, P^l, T) = \frac{\partial G^l}{\partial N_s^l}$$

La même succession d'équations peut être déduite pour la phase gazeuse, ce qui permet la définition de $\mu_s^g(N_s^g, N_a^g, P^g, T) = \frac{\partial G^g}{\partial N_s^g}$ et l'établissement de la relation symétrique à (6.16) pour la phase gazeuse :

$$\frac{\partial G^g}{\partial N_s^g} = \frac{\partial U^g}{\partial N_s^g}$$

L'égalité (6.14) revient donc à rechercher l'égalité des potentiels chimiques.

$$\mu_s^g(N_s^g, N_a^g, P^g, T) = \mu_s^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) \tag{6.22}$$

Une propriété de $G^j(N_i^j, N_k^j, P^j, T)$ Soit F une fonction d'état caractérisant un système à M espèces distinctes. Les L autres variables d'état du système sont les suivantes :

- N_i $(i = 1..M)$ nombre de moles de l'espèce i
- E_j $(j = 1..L)$ où L est le nombre de variables d'état différentes du nombre de moles.

Nous souhaitons exprimer F en fonction des grandeurs libres molaires partielles $F_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}$ où N_i est le nombre de moles de l'espèce i. On peut établir cette relation en intégrant dF. Comme F est une fonction d'état, il nous est possible de choisir n'importe quel chemin pour atteindre l'état final (N_i, E_j). Comme les grandeurs libres molaires partielles F_i ne dépendent que de la composition du système et non du nombre total de moles (ie. ce sont des grandeurs intensives), nous pouvons choisir un chemin au cours duquel chaque fraction molaire reste constante et égale à $x_i = \frac{N_i}{N_{tot}}$ si $N_{tot}^j = \sum_i N_i$ tout en conservant invariantes les autres variables d'état (E_j).

$$dF = \sum_i F_i dN_i = \sum_i F_i x_i dN_{tot}^j$$

Si l'on intègre cette égalité entre un état initial caractérisé par l'absence de matière et l'état final $F(N_i, E_j)$, on a :

$$\int_0^{F(N_i,E_j)} dF = \int_0^{N_{tot}} \sum_i F_i x_i dN_{tot} = \left(\sum_i F_i x_i \int_0^{N_{tot}} dN_{tot} \right)$$

Dans cette série d'égalités, nous pouvons sortir la sommation de l'intégrale puisque F_i et x_i restent constants. L'intégration donne alors :

$$F(N_i, E_j) = \sum_i F_i x_i N_{tot} = \sum_i F_i N_i \tag{6.23}$$

En appliquant cette relation à l'enthalpie libre de chacune des deux phases, nous obtenons les relations suivantes :

$$\begin{array}{l} G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) = \mu_s^l N_s^l + \mu_p^l N_p^l \\ G^g(N_s^g, N_a^g, P^g, T) = \mu_s^g N_s^g + \mu_a^g N_a^g \end{array} \tag{6.24}$$

Notons que la relation (6.24) est une propriété classique des fonctions homogènes de degré 1, ce qui est le cas pour G et U.

6.2 Détermination du potentiel chimique du solvant en phase gazeuse

6.2.1 Enthalpie libre d'un mélange de gaz sans interaction

Dans un mélange de différents gaz, l'hypothèse de non-interaction des molécules de chaque gaz (le mélange est alors dit idéal) conduit à la définition des pressions partielles :

$$P_s^g = \frac{N_s^g}{N_s^g + N_a^g} P^g \quad P_a^g = \frac{N_a^g}{N_s^g + N_a^g} P^g$$

Nous supposons alors que l'enthalpie libre du mélange est la somme de deux termes, chacun associé à une enthalpie libre partielle de l'un des gaz, fonction du nombre de moles de ce gaz, de la température et de la pression partielle de ce gaz. En utilisant de plus la relation (6.24) nous obtenons :

$$\begin{array}{rcl} G^g(N_s^g, N_a^g, P^g, T) & = & G_s^g(N_s^g, P_s^g(N_s^g, N_a^g, P_g), T) + G_a^g(N_a^g, P_a^g(N_s^g, N_a^g, P_g), T) \\ & = & N_a^g \mu_a^g(P_a^g(N_s^g, N_a^g, P_g), T) + N_s^g \mu_s^g(P_s^g(N_s^g, N_a^g, P_g), T) \end{array} \tag{6.25}$$

6.2.2 Hypothèse des gaz parfaits

Potentiel chimique d'un gaz parfait pur Commençons par déterminer l'enthalpie libre de N moles de gaz parfait pur à la pression P et à la température T. A partir de (6.24), on peut écrire que $G(N, P, T) = N\mu(P, T)$. Comme $\frac{\partial G}{\partial P} = V$, on a

$$N \frac{\partial \mu}{\partial P} = V \tag{6.26}$$

Pour un gaz parfait,

$$V = \frac{NRT}{P}$$

En choisissant une pression P_0^g de référence et en intégrant la relation (6.26) pour un gaz parfait porté de la pression P_0^g à la pression P^l, nous obtenons

$$\mu(P,T) = RTLn\left(\frac{P}{P_0^g}\right) + \mu(P_0^g,T) \tag{6.27}$$

Mélange de gaz parfaits Nous reprenons la relation (6.25) en faisant l'hypothèse que chaque gaz est un gaz parfait, alors en utilisant (6.27),

$$\begin{aligned} G_s^g &= N_s^g\left[RTLn\left(\tfrac{P_s^g}{P_{s0}^g}\right) + \hat{\mu}_s(P_{s0}^g,T)\right] \\ G_a^g &= N_a^g\left[RTLn\left(\tfrac{P_a^g}{P_{a0}^g}\right) + \hat{\mu}_a(P_{a0}^g,T)\right] \end{aligned}$$

Dans ces relations, $\hat{\mu}_i(P_{i0}^g,T)$ est le potentiel chimique de l'espèce i en tant que corps pur à la pression P_{i0}^g et à la température T.

L'enthalpie libre du sous-système gazeux s'écrit alors :

$$G^g(N_s^g,N_a^g,P^g,T) = N_s^g\left[RTLn\left(\frac{P_s^g(N_s^g,N_a^g)}{P_{s0}^g}\right) + \hat{\mu}_s(P_{s0}^g,T)\right] + N_a^g\left[RTLn\left(\frac{P_a^g(N_s^g,N_a^g)}{P_{a0}^g}\right) + \hat{\mu}_a(P_{a0}^g,T)\right] \tag{6.28}$$

6.2.3 Potentiel chimique du solvant dans le mélange de gaz parfaits

En dérivant la relation (6.28) par rapport à N_s^g nous obtenons une expression du potentiel chimique de la vapeur de solvant dans un mélange air/vapeur porté à la pression P^g.

$$\boxed{\mu_s^g(N_s^g,N_a^g,P^g,T) = \frac{\partial G^g}{\partial N_s^g} = RTLn\left(\frac{N_s^g}{N_s^g+N_a^g}\frac{P^g}{P_{s0}^g}\right) + \hat{\mu}_s(P_{s0}^g,T)} \tag{6.29}$$

Cette relation a été obtenue dans l'hypothèse où les gaz sont des gaz parfaits. Si l'on veut utiliser une hypothèse moins forte sur le comportement des gaz, il faut utiliser la notion d'activité d'une espèce dans une phase, notion reliée directement au potentiel chimique et prenant en compte une équation d'état quelconque. Par l'utilisation de lois de mélanges sur ces activités ou par le choix d'une expression de la variation d'enthalpie libre par rapport à celle correspondant à un mélange idéal, nous pouvons alors déduire une expression de $\mu_s^g(N_s^g,N_a^g,P^g,T)$ qui s'approche plus du comportement d'un gaz réel.

6.3 Détermination du potentiel chimique du solvant liquide par la méthode de Flory

Cette partie expose une méthode de détermination du potentiel chimique du solvant liquide développée par [Flory 53].

6.3.1 Principe du modèle

Cette partie propose de déterminer l'enthalpie libre G^l d'un mélange liquide caractérisé par l'état N_s^l, N_p^l, P^l, T. Pour cela, nous procéderons en deux temps :

- nous chercherons d'abord à déterminer l'influence de la variation de la pression P^l sur la valeur de G^l (6.3.2),

– nous utiliserons ensuite une description statistique de l'entropie de mélange dans la phase liquide à pression constante (6.3.3).

G^l étant une fonction d'état, nous pourrons alors conclure en écrivant que le chemin arbitraire défini ci-dessus permet une détermination de $G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T)$. Nous en déduisons enfin la valeur du potentiel chimique du solvant en phase liquide $\mu_s^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T)$ (6.3.4).

6.3.2 Prise en compte de la variation de pression P^l

Nous rappelons un résultat précédent (6.21) :

$$\frac{\partial G^l}{\partial P^l} = V^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T)$$

En intégrant cette relation entre un état initial caractérisé par l'état $(N_s^l, N_p^l, P^l = P_0^l, T)$ et un état final caractérisé par l'état (N_s^l, N_p^l, P^l, T) et en supposant que durant tout le processus, nous conservons constantes la température et les quantités de matière N_s^l et N_p^l, on aura

$$G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) = G^l(N_s^l, N_p^l, P_0^l, T) + \int_{P_0^l}^{P^l} V^l dP^l \tag{6.30}$$

Si nous faisons l'hypothèse que le mélange est incompressible, $\frac{\partial V^l}{\partial P^l} = 0$ et V^l devient une fonction de N_s^l, N_p^l et T uniquement : $V^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) = \hat{V}^l(N_s^l, N_p^l, T)\ \forall P^l$. L'intégration (6.30) devient alors :

$$G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) = G^l(N_s^l, N_p^l, P_0^l, T) + (P^l - P_0^l).\hat{V}^l(N_s^l, N_p^l, T)$$

Si l'on note $\Delta G_P = G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) - G^l(N_s^l, N_p^l, P_0^l, T)$, on a donc :

$$\Delta G_P = (P^l - P_0^l).\hat{V}^l(N_s^l, N_p^l, T) \tag{6.31}$$

6.3.3 Expression de l'enthalpie libre de mélange

Développement

On considère un état appelé initial, où les deux espèces chimiques considérées (p et s) dans la phase liquide existent séparément à une pression P_0^l et à une température T.

La valeur de l'enthalpie libre du système composé par ces deux phases liquides comprenant respectivement N_p^l moles de polymère et N_s^l moles de solvant est en vertu de la relation (6.24) :

$$G_0^l(N_s^l, N_p^l, P_0^l, T) = N_s^l \mu_s^l(N_s^l, 0, P_0^l, T) + N_p^l \mu_p^l(0, N_p^l, P_0^l, T) = N_s^l \hat{\mu}_s(P_0^l, T) + N_p^l \hat{\mu}_p(P_0^l, T) \tag{6.32}$$

Dans cette relation, nous avons repris la notation de la partie 6.2 : $\hat{\mu}_s(P_0^l, T)$ est le potentiel chimique du solvant en tant que corps pur à la pression P_0^l et à la température T. De même $\hat{\mu}_p(P_0^l, T)$ est le potentiel chimique du polymère dans les mêmes conditions.

On considère maintenant ces deux espèces mélangées alors que la pression totale est maintenue à la pression P_0^l et la température à T. L'ensemble est alors caractérisé par une enthalpie libre $G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T)$.

La variation d'enthalpie libre $\Delta G_M = G^l(N_s^l, N_p^l, P_0^l, T) - G_0^l(N_s^l, N_p^l, P_0^l, T)$ entre les deux états est appelée enthalpie libre de mélange.

C'est cette valeur ΔG_M que nous allons calculer.

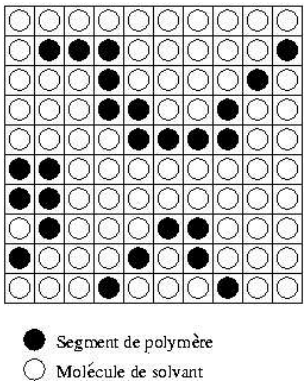


FIG. 6.2 – *Une représentation du modèle de Flory en deux dimensions avec une coordinance* $z = 8$

Principe du calcul de ΔG_M

Dans notre cas de figure où le processus de mélange est isotherme, on peut écrire que $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$, avec

- ΔH_M enthalpie de mélange ou chaleur de mélange. Il s'agit de l'énergie dégagée dans le processus de mélange.
- ΔS_M entropie de mélange. Il s'agit de l'entropie créée par le fait de mélanger les deux espèces.

Remarque : Cette égalité est bien évidemment discutable pour une solution réelle de polymère. Nous la supposerons toutefois valide dans notre cas.

Nous allons estimer les valeurs de ces deux termes successivement.

Calcul de l'entropie de mélange ΔS_M

Remarque préalable Dans cette partie, nous utilisons des résultats de physique statistique. Cela signifie que nous essayons de décrire les phénomènes à l'échelle de la molécule. Contrairement à la partie précédente ou nous utilisons des notations en termes molaires appropriés à une description thermodynamique des phénomènes (et donc à un grand nombre de molécules), nous utiliserons ici des notations en termes de nombre de molécules directement.

Développement ΔS_M est la variation d'entropie obtenue lors du mélange. Elle peut être déduite de nombre de configurations dans une situation aléatoire par :

$$\Delta S_M = kLn\frac{\pi}{\pi_0}$$

Dans cette relation, π est le nombre de façons d'obtenir le mélange dans l'état final et π_0 dans l'état initial. k est la constante de Boltzmann.

Une molécule présente dans la phase liquide occupe un certain volume. Ce volume dépend bien évidemment de l'environnement de la molécule puisque les interactions avec les molécules voisines sont loin d'être identiques selon le régime de dilution où l'on se place.

Nous faisons ici l'hypothèse que le mélange n'induit pas de variation de volume global. C'est l'hypothèse d'un mélange idéal, hypothèse discutable dans notre cas pour une solution réelle. En vertu de la propriété (6.23) appliquée au volume du sous-système liquide et en utilisant les volumes molaires partiels des deux espèces s et p : $\bar{V}_s^l(N_s^l, N_p^l)$ et $\bar{V}_p^l(N_s^l, N_p^l)$, $\hat{V}^l(N_s^l, N_p^l, T)$ peut être écrit sous la forme

$$\hat{V}^l(N_s^l, N_p^l, T) = N_s^l \bar{V}_s^l(N_s^l, N_p^l, T) + N_p^l \bar{V}_p^l(N_s^l, N_p^l, T)$$

L'hypothèse de mélange idéal suppose que $\bar{V}_s^l$ et $\bar{V}_p^l$ ne dépendent que de T et non plus de la composition. Le volume molaire partiel de l'espèce i placée dans un mélange N_s^l, N_p^l ($\bar{V}_i^l(N_s^l, N_p^l, T)$) est alors égal à la valeur du volume molaire de l'espèce i pure noté $\bar{V}_i^0(T)$.

Avec cette hypothèse, le volume occupé par une chaîne polymérique ne dépend que de T. Il peut être décomposé en $x(T)$ segments de volume égal à celui d'une molécule de solvant à la température T comme le montre la Fig. 6.2. Notons donc pour la suite que x dépend uniquement de T.

Si l'on dispose dans le mélange de n_s molécules de solvant et de n_p molécules de polymère, le volume total est de $n_0 = n_s + xn_p$ cellules unitaires de dimension le volume d'une molécule de solvant.

On suppose que j molécules de polymère sont déjà placées. On veut placer la $j+1$ ème. Son premier segment occupera l'une des $(n_0 - xj)$ cellules restantes. Si z est le nombre de coordinations du réseau, c'est-à-dire le nombre d'éléments en contact avec chaque élément du réseau, et p_j la probabilité pour qu'une cellule adjacente à la précédente soit déjà occupée par un segment des j molécules de polymère précédentes, le nombre de cellules disponibles pour le segment suivant est de $z(1-p_j)$. Notons que z peut également dépendre de T.

Si l'on admet que la probabilité p_j ne change pas pour les autres segments, on aura pour chacun des segments suivants un nombre de cellules disponibles de $(z-1)(1-p_j)$. Cette hypothèse d'invariance de p_j est équivalente à l'hypothèse d'*une répartition homogène des constituants.*

Le nombre de façons de disposer les x segments de la $j+1$ ème chaîne est donc de

$$\nu_{j+1} = (n_0 - xj)z(z-1)^{x-2}(1-p_j)^{x-1}$$

Le nombre de manières de disposer les n_p chaînes est donc de

$$\pi = \prod_{j=0}^{n_p-1} \nu_{j+1}$$

Le calcul de p_j se fait en supposant que la probabilité d'occupation d'une cellule par un segment est la même que si elle était calculée au niveau du réseau tout entier :

$$p_j = \frac{jx}{n_s + xn_p}$$

Donc $\pi = \prod_{j=0}^{n_p-1}(n_s + xn_p - xj)z(z-1)^{x-2}(1 - \frac{jx}{n_s+xn_p})^{x-1}$

On peut donc écrire :

$$\pi = z(z-1)^{(x-2)n_p} \prod_{j=0}^{n_p-1} \frac{(n_s + xn_p - xj)^x}{(n_s + xn_p)^{x-1}}$$

Moyennant une approximation mathématique légitime pour un grand nombre de molécules[1],

[1] $\pi = z(z-1)^{(x-2)n_p} \prod_{j=0}^{n_p-1}$ s'écrit encore en utilisant un changement de variables ($k = n_p - j$) $\pi = \frac{1}{(n_s+xn_p)^{(x-1)n_p}} \prod_{k=1}^{n_p}(n_s + xk)^x$. En utilisant les propriétés de la fonction Ln, on a :

$$Ln\pi = Ln\left[z(z-1)^{(x-2)n_p}\right] + xLn\left(\prod_{j=1}^{n_p}[n_s + xj]\right) - n_p(x-1)Ln(n_s + xn_p)$$

Cela peut également s'écrire comme suit en utilisant la définition de la fonction factorielle étendue à tout le domaine réel :

$$Ln\pi = Ln\left[z(z-1)^{(x-2)n_p}\right] + xLn\left(x^{n_p}\right) + xLn\left[\left(\frac{n_s}{x} + n_p\right)!\right] - xLn\left[\left(\frac{n_s}{x}\right)!\right] - n_p(x-1)Ln(n_s + xn_p)$$

on peut montrer que

$$Ln(\pi) \approx Ln\left(z(z-1)^{(x-2)n_p}\right) + n_s Ln(n_s + xn_p) - n_s Ln(n_s) - xn_p + n_p Ln(n1 + xn_p) \tag{6.33}$$

$Ln(\pi_0)$ est déterminé à partir de la relation précédente en écrivant que π_0 est le nombre de manières de placer les molécules de polymère dans la solution de polymère pur π_p multiplié par le nombre de manières de placer les molécules de solvant dans la solution de solvant pur π_s : $\pi_0 = \pi_s \pi_p$.

Comme précédemment, les molécules de solvant sont indiscernables. On en déduit que $\pi_s = 1$.

Pour calculer π_p on peut utiliser le résultat (6.33), en se plaçant dans la condition $n_s \to 0$. On a alors :

$$Ln(\pi_p) \approx Ln\left(z(z-1)^{(x-2)n_p}\right) n_p Ln(xn_p) - xn_p \tag{6.34}$$

En retranchant (6.34) à (6.33), on obtient :

$$Ln\frac{\pi}{\pi_0} = n_s Ln(\frac{n_s}{n_s + xn_p}) + n_p Ln(\frac{xn_p}{n_s + xn_p}) \tag{6.35}$$

On voit apparaître dans cette relation les fractions en volume de solvant et du polymère $\psi_s(N_p^l, N_s^l)$ et $\psi_p(N_p^l, N_s^l)$. En effet, reprenant la notation $\bar{V}_i^0(T)$ vue plus haut pour le volume molaire de l'espèce i et utilisant le fait que $\bar{V}_p^0(T) = x(T)\bar{V}_s^0(T)$, on aura :

$$\psi_s(N_p^l, N_s^l, T) = \frac{N_s \bar{V}_s^0(T)}{N_s \bar{V}_s^0(T) + N_p \bar{V}_p^0(T)} = \frac{N_s}{N_s + x(T)N_p}$$

De même,

$$\psi_p(N_p^l, N_s^l, T) = \frac{x(T)N_p}{N_s + x(T)N_p}$$

On peut donc écrire à partir de (6.35) et en réutilisant des notations molaires (avec $R = N_a k$, où R est la constante des gaz parfaits et N_a est le nombre d'Avogadro) :

$$\Delta S_M = -R(N_s^l Ln\left(\psi_s(N_p^l, N_s^l, T)\right) + N_p^l Ln\left(\psi_p(N_p^l, N_s^l, T)\right)) \tag{6.36}$$

Remarque Ce résultat montre que la variation d'entropie ΔS_M est indépendante de P_0^l, pression sous laquelle est effectué notre mélange.

Calcul de la chaleur de mélange ΔH_M

Développement Ce calcul utilise les énergies élémentaires d'interaction, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à la création d'une interaction entre deux molécules. Lors du mélange, la formation d'un contact (=interaction) polymère-solvant d'énergie $\epsilon_{sp}(T)$ se fait au détriment d'un contact solvant-solvant d'énergie $\epsilon_{ss}(T)$ et d'un contact polymère-polymère d'énergie $\epsilon_{pp}(T)$. La variation d'énergie $\Delta\epsilon(T)$ lors de la

On utilise alors le fait que pour des valeurs très grandes de x, on a l'approximation $Ln(x!) \approx xLnx - x$. Cela nous permet d'écrire :

$$Ln\pi \approx Ln\left[z(z-1)^{(x-2)n_p}\right] + xLn\left(x^{n_p}\right) + (n_s + xn_p)Ln\left(\frac{n_s}{x} + n_p\right) - (n_s + xn_p) - n_p(x-1)Ln(n_s + xn_p) - n_s Ln\left(\frac{n_s}{x}\right) + n_s$$

Cette relation se simplifie en

$$Ln\pi \approx Ln\left[z(z-1)^{(x-2)n_p}\right] + n_s Ln(n_s + xn_p) - n_s Ln(n_s) - xn_p + n_p Ln(n1 + xn_p)$$

formation d'un lien est donc de $\Delta\epsilon(T) = \frac{1}{2}(\epsilon_{pp}(T)+\epsilon_{ss}(T))-\epsilon_{sp}(T)$ Lorsque n est le nombre d'interactions polymère-solvant créées dans le mélange, l'enthalpie de mélange est donnée par $\Delta H_M = n\Delta\epsilon(T)$.

Si l'on fait l'hypothèse d'une *une répartition homogène des constituants*, le nombre d'interactions recherché n est le nombre de positions adjacentes à des portions de macromolécules, soit :

$$n = [(z(T)-2)x(T)+2]\psi_s(N_s^l, N_p^l, T)n_p$$

Dans cette relation, nous rappelons que $z(T)$ est le nombre de coordinations du réseau tel que nous l'avons vu plus haut et $x(T)$ le rapport des volumes molaires du polymère et du solvant.

Dans cette relation, x est très grand devant 1. On peut donc écrire $(z-2)x+2 \approx (z-2)x$. Par définition des fractions volumiques, $xn_p\psi_s = n_s\psi_p$.

On en déduit que $n \approx (z(T)-2)n_s\psi_p(N_s^l, N_p^l, T)$ et que l'enthalpie de mélange ΔH_M s'écrit :

$$\Delta H_M = \Delta\epsilon(T)(z(T)-2)n_s\psi_p(N_s^l, N_p^l, T) \tag{6.37}$$

Cette relation (6.37) est la relation de VAN LAAR

Nous choisissons de poser $\chi(T) = (z-2)\frac{\Delta\epsilon(T)}{kT}$, soit :

$$\Delta H_M = RT\chi(T)N_s^l\psi_p(N_s^l, N_p^l, T) \tag{6.38}$$

Dans le cas d'un mélange polymère-solvant comme le nôtre, $\chi(T)$ est appelée constante de Flory. On peut interpréter cette définition en remarquant que $kT\chi(T)$ est la différence d'énergie d'une molécule de solvant immergée dans un liquide pur de polymère à la température T.

Remarque La pression P_0^l à laquelle s'effectue le mélange n'intervient pas dans l'expression (6.38).

Calcul de ΔG_M

Nous faisons l'hypothèse d'un *mélange à faible effet thermique*, ce qui se traduit par une valeur de ΔH_M petite devant l'énergie d'agitation thermique, l'ordonnancement des molécules restant alors aléatoire. Dans ce cas, on peut supposer que l'entropie est indépendante de l'apport de chaleur lié à ΔH_M. Dans le cas contraire, on ne peut pas calculer ΔS_M indépendemment de ΔH_M : les molécules de chaque espèce vont s'associer préférentiellement entre elles et la répartition statistique des différentes molécules est alors différente de celle calculée précédemment. Par exemple, dans un mélange fortement endothermique, des agrégats de molécules de même espèce ont tendance à se former, ce qui réduit la valeur de ΔS_M. Par conséquent, seuls les mélanges peu polaires (à faible effet thermique) peuvent être décrits par cette théorie.

Avec cette hypothèse, nous pouvons ajouter les deux termes (6.38) et (6.36) :

$$\Delta G_M = RT\left[N_s^l Ln\left(\psi_s(N_s^l, N_p^l, T)\right) + N_p^l Ln\left(\psi_p(N_s^l, N_p^l, T)\right) + \chi(T)N_s^l\psi_p(N_s^l, N_p^l, T)\right] \tag{6.39}$$

6.3.4 Calcul du potentiel chimique $\mu_s^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T)$

La variation totale ΔG de l'enthalpie libre lors du chemin suivi précédemment entre l'état initial (6.32) et l'état final $G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T)$ est la somme des variations effectuées à température et à pression constantes ΔG_M (6.39) puis à composition et à température constantes ΔG_P (6.31)

On a donc :

$$G(N_s^l, N_p^l, P^l, T) = G_0^l(N_s^l, N_p^l, P_0^l, T) + \Delta G_M + \Delta G_P$$

En utilisant les relations explicites (6.32), (6.39) et (6.31) on obtient :

$$\begin{aligned} G^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) &= N_s^l \hat{\mu}_s(P_0^l, T) + N_p^l \hat{\mu}_p(P_0^l, T) \\ &+RT\left[N_s^l Ln\left(\psi_s(N_s^l, N_p^l, T)\right) + N_p^l Ln\left(\psi_p(N_s^l, N_p^l, T)\right) + \chi(T) N_s^l \psi_p(N_s^l, N_p^l, T)\right] \\ &+(P^l - P_0^l).\left(N_s^l \bar{V}_s^0(T) + N_p^l \bar{V}_p^0(T)\right) \end{aligned}$$

Nous calculons $\mu_s^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) = \frac{\partial G^l}{\partial N_s^l}$ à partir de la relation précédente

$$\begin{aligned} \mu_s^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) &= \hat{\mu}_s(P_0^l, T) + RT\left[Ln\left(1 - \psi_p(N_s^l, N_p^l, T)\right) + \left(1 - \frac{1}{x(T)}\right)\psi_p(N_s^l, N_p^l, T) + \chi\psi_p^2(N_s^l, N_p^l, T)\right] \\ &+(P^l - P_0^l).\bar{V}_s^0(T) \end{aligned}$$

Comme on l'a déjà supposé plus haut, x est très grand devant 1. On peut donc utiliser la relation suivante :

$$\boxed{\begin{aligned} \mu_s^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) &= \hat{\mu}_s(P_0^l, T) + RT\left[Ln\left(1 - \psi_p(N_s^l, N_p^l, T)\right) + \psi_p(N_s^l, N_p^l, T) + \chi\psi_p^2(N_s^l, N_p^l, T)\right] \\ &+(P^l - P_0^l).\bar{V}_s^0(T) \end{aligned}} \quad (6.40)$$

6.4 Etablissement de la relation d'équilibre pour un mélange de gaz parfaits et un liquide obéissant à la relation de Flory

6.4.1 Etablissement de l'équilibre

Nous exprimons finalement explicitement (6.22) en fonction des grandeurs de notre problème en utilisant (6.40) et (6.29).

$$\begin{aligned} \mu_s^g(N_s^g, N_a^g, P^g, T) &= \mu_s^l(N_s^l, N_p^l, P^l, T) \\ RTLn\left(\frac{N_s^g}{N_s^g + N_a^g}\frac{P^g}{P_{s0}^g}\right) + \hat{\mu}_s(P_{s0}^g, T) &= \hat{\mu}_s(P_0^l, T) + (P^l - P_0^l).\bar{V}_s^0(T) \\ &+RT\left[Ln\left(1 - \psi_p(N_s^l, N_p^l, T)\right) + \right. \\ &\left.\psi_p(N_s^l, N_p^l, T) + \chi\psi_p^2(N_s^l, N_p^l, T)\right] \end{aligned} \quad (6.41)$$

Cette relation est vraie quel que soit le choix effectué pour les valeurs des pressions de référence P_0^l et P_{s0}^g.

Le but de ce travail est de lier $P_s^g = \frac{N_s^g}{N_s^g + N_a^g} P^g$ à P^l à ψ_p et à T.

En réécrivant la relation (6.41), on a alors $\forall P_{s0}^g, P_0^l$

$$\begin{aligned} RTLn(P_s^g) - P^l\bar{V}_s^0 + RT\left[Ln\left(1 - \psi_p\right) + \psi_p + \chi\psi_p^2\right] &= RTLn(P_{s0}^g) - \hat{\mu}_s(P_{s0}^g, T) + \hat{\mu}_s(P_0^l, T) \\ &-P_0^l.\bar{V}_s^0 \end{aligned}$$

Nous en déduisons que le terme de droite est une fonction de T uniquement que nous appelerons $f(T)$. Nous savons savons donc que le terme de gauche est aussi égal à $f(T)$ et ne dépend donc que de T.

$$f(T) = RT\,Ln(P_s^g) - P^l \bar{V}_s^0 + RT\left[Ln\left(1-\psi_p\right) + \psi_p + \chi\psi_p^2\right] \tag{6.42}$$

Il suffit donc de se placer dans une situation particulière pour mesurer expérimentalement les valeurs de $f(T)$. Nous considérons la situation où la pression totale de la phase gazeuse (air+vapeur de solvant) est la pression atmosphérique $P^g = P_{atm}$, où la phase liquide ne contient que du solvant pur ($\psi_p = 0$) et où le capillaire a un rayon important de sorte que la pression cappillaire est nulle. L'équilibre mécanique entre les phases gazeuse et liquide s'écrit donc $P^l = P^g = P_{atm}$.

Si nous mesurons la pression partielle de vapeur de solvant $P_s^g(T)$ dans une telle situation, nous mesurons en pratique la pression de vapeur saturante du solvant vapeur sous pression totale de 1 atmosphère que nous appelerons $P_{sat}^{atm}(T)$ c'est-à-dire la pression de solvant vapeur en équilibre thermodynamique avec le solvant pur liquide.

Nous pouvons alors calculer $f(T)$ en utilisant la relation (6.42) avec $P^l = P^{atm}$ et $\psi_p = 0$ soit :

$$f(T) = RT\,Ln(P_{sat}^{atm}(T)) - P^{atm}\bar{V}_s^0$$

En utilisant cette relation et (6.42) dans le cas général où l'on fixe N_s^l, N_p^l, P^l et T, nous obtenons la relation

$$\boxed{P_s^g(\psi_p(N_s^l,N_p^l),P^l,T) = P_{sat}^{atm}(T)(1-\psi_p(N_s^l,N_p^l,T))e^{\left[\psi_p(N_s^l,N_p^l,T)+\chi(T)\psi_p^2(N_s^l,N_p^l,T)+\frac{(P^l-P_{atm}).\bar{V}_s^0(T)}{RT}\right]}} \tag{6.43}$$

Cette relation (6.43) correspond bien au besoin enoncé en introduction, à savoir la dépendance de la valeur de la pression partielle de vapeur de solvant en équilibre avec le mélange liquide caractérisé par la fraction volumique de polymère $\psi_p(N_s^l, N_p^l)$ et la pression liquide P^l.

6.4.2 Besoins expérimentaux

La relation (6.43) a été établie grâce à l'adoption d'un certain nombre d'hypothèses. De plus, son utilisation pratique requiert la détermination expérimentales de plusieurs grandeurs qu'il nous faut ici rappeler.

Hypothèses de validité de la relation d'équilibre

- il n'y a pas de dissipation d'énergie lors du processus de changement de phase et lors du déplacement de l'interface liquide/gaz le long de la paroi solide du pore,
- l'enthalpie libre du système total est la somme de l'enthalpie libre d'un sous-système gazeux sans interaction avec le sous-système liquide et de l'enthalpie libre d'un sous-système liquide sans interaction avec le sous-système gazeux
- le mélange gazeux d'air et de vapeur de solvant est un mélange binaire idéal de gaz parfaits.
- le mélange liquide est un mélange binaire idéal et incompressible
- le mélange liquide se fait de manière homogène
- le mélange liquide se fait avec un faible effet thermique

Besoins expérimentaux liés à la relation d'équilibre

- la pression de vapeur saturante de solvant sous une pression gazeuse totale d'une atmospère $P_{sat}^{atm}(T)$ doit être déterminée à la température T
- la constante de Flory $\chi(T)$ doit être déterminée à la température T
- le volume molaire du solvant en phase liquide $V_s^0(T)$ doit être déterminé à la température T

Principales limites du modèle

On a vu plus haut que le mélange devait se faire de manière homogène, ce qui signifie que la théorie sera mieux adaptée aux mélanges semi-dilués ou concentrés en polymère. Cependant, dans les milieux riches en polymère, le coefficient $\chi(T)$ n'est expérimentalement plus indépendant de la fraction en volume du polymère. De plus, la variation de ce paramètre avec la fraction volumique n'est pas uniforme pour tous les mélanges polymère/solvant. Dans certains cas, $\chi(T)$ augmente avec ψ_p, dans d'autres, c'est une évolution opposée qui se produit.

Certaines conditions concernant le mélange, à savoir particulièrement le faible effet thermique et l'absence de variation de volume, réduisent le domaine d'application de cette théorie à certains couples polymère/solvant.

Enfin, faire l'hypothèse de l'incompressibilité du liquide devient délicat lorsque les pressions de la phase liquide deviennent très importantes comme c'est le cas dans les pores de très petite taille.

6.5 Expériences

6.5.1 Détermination de paramètres

Méthodes d'estimation de $P_{sat}^{atm}(T)$

Il est possible de déterminer $P_{sat}^{atm}(T)$ à partir de l'expérience explicitée plus haut 6.4. Il faut maintenir à une pression $P = P^{atm}$ un système contenant du solvant pur en grande quantité et de l'air tout en faisant varier progressivement la température.

Dans le cas isotherme qui nous concerne, on peut également se référer à une table qui donne la valeur de $P_{sat}^{atm}(T)$ à la température T voulue.

Cas du THF La détermination de la pression de vapeur du THF en l'absence d'air. est faite à partir de l'Equation d'Antoine et de paramètres associés (A,B et C) caractéristiques du THF tirés de [Poling 01].

$$log_{10}P_v = A - \frac{B}{T + C - 273,15} \tag{6.44}$$

On obtient alors pour une température de $T = 293,15$ K une pression de vapeur saturante de 17.289 Pa.

On supposera que cette valeur correspond également à $P_{sat}^{atm}(T)$.

Méthodes d'estimation de $\hat{V}_s^0(T)$

On peut trouver la valeur du volume molaire du solvant liquide dans des tables pour une pression de P^{atm} et une température données. Par exemple, [Poling 01] propose pour le THF à 298,15 K une valeur de $\hat{V}_s^0$ =81,71 $cm^3.mol^{-1}$.

Méthodes d'estimation de χ

Comme nous l'avons vu plus haut, $\chi(T)$ est lié aux énergies d'interaction et donc aux liens physico-chimiques entre les molécules de solvant et de polymère. Il est donc théoriquement possible d'en déterminer la valeur à travers plusieurs types de mesures expérimentales faisant intervenir la création ou la disparition de tels liens : mesures de diffusion d'une espèce dans une autre, mesure de dissolution, etc.

[Zielinski 92] indique plusieurs méthodes pour estimer la valeur du paramètre $\chi(T)$.

L'utilisation de tables On peut trouver dans [Orwoll 77] des valeurs de paramètres $\chi(T)$ pour un grand nombre de mélanges.

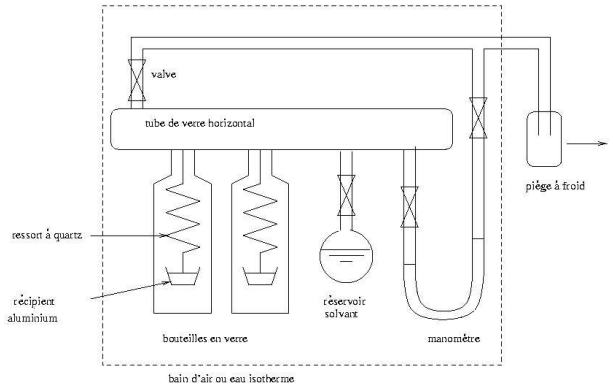


FIG. 6.3 – *Expérience de* LIEU AND PRAUSNITZ

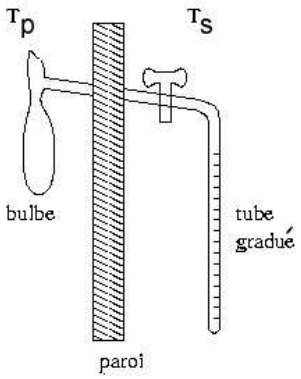


FIG. 6.4 – *Expérience de Gee and Orr*

Relation semi-empirique de [Bristow 58] A partir d'un grand nombre de résultats expérimentaux, BRISTOW a relié la valeur de $\chi(T)$ aux paramètres de solubilité δ du solvant et du polymère qui représente une mesure de l'énergie de cohésion ($\delta = (E_i^{coh}/\hat{V}_i^0)^{1/2}$ où $\hat{V}_i^0$ est le volume molaire du solvant et E_i^{coh} l'énergie de cohésion de la molécule considérée).

$$\chi(T) = 0,35 + \frac{\hat{V}_s^0(T)}{RT}(\delta_s - \delta_p)^2$$

utilisation pour le mélange PB/THF Les valeurs des coefficients de solubilité de chacune des deux espèces sont :

- δ_s=18,6 $J^{1/2}.cm^{-3/2}$ pour le solvant THF d'après [Brandrup 99]
- δ_p varie entre 16,6 et 17,6 $J^{1/2}.cm^{-3/2}$ selon les auteurs d'après [Van Krevelen 90]. Nous prendrons arbitrairement la valeur δ_p = 17,1 $J^{1/2}.cm^{-3/2}$.

Pour une différence de paramètre de solubilité de 1,5 $J^{1/2}.cm^{-3/2}$ $\chi(T = 298.15) = 0,35 + d\delta^2 \frac{V_s}{RT} \approx 0,42$

Cette valeur de χ inférieure à 0,5 montre que ce solvant est un bon solvant pour le polybutadiène.

6.5.2 Validation de la relation d'équilibre

Deux expériences destinées à mesurer la validité de la relation (6.43) sont décrites dans cette partie.

Elles s'écartent légèrement de la relation (6.43) puisqu'elles ne sont pas conduites à la pression atmosphérique. Il faudra donc prendre la pression de vapeur saturante du solvant pur en l'absence d'air $P_{sat}(T)$ à la place de $P_{sat}^{atm}(T)$ et de P_{atm} dans cette relation.

Expérience de GEE AND ORR [Gee 45]

L'expérience représentée sur Fig. 6.4 se propose de relier la concentration de solvant ψ_s dans un mélange polymère-solvant à la pression de vapeur P_{sat}^* à l'équilibre avec ce mélange.

Une masse connue de polymère est placée dans le bulbe. Une masse connue de solvant pur est placée dans le tube gradué. Les températures de part et d'autre de la paroi centrale sont maintenues constantes et différentes ($T_p \geq T_s$). Au temps $t = 0$, on relie le tube au bulbe. Au bout d'un temps t, l'ensemble sera en équilibre ce qui a pour conséquence que la pression de vapeur en équilibre avec le solvant pur est la même que celle au contact avec le polymère. En particulier, la pression de vapeur de solvant au contact avec la solution de polymère sera celle correspondant à la fraction de solvant dissoute. En mesurant la

perte de volume de solvant pur dans le tube gradué, on peut connaître la masse de solvant qui s'est diluée dans le polymère.

En faisant varier T_s, on fait varier $P_{sat}(T_s)$ la pression l'équilibre qui est une fonction supposée connue par ailleurs, et on peut ainsi faire varier la fraction dissoute de solvant ψ_s et mesurer $P^*_{sat}(T_p, \psi_s)$.

Expérience de Lieu and Prausnitz [Lieu 99]

Des échantillons de polymère de masse connue sont placés dans des récipients en aluminium. Le système est placé sous vide afin de retirer le solvant et l'humidité résiduelle. On ouvre alors la vanne pour le solvant.

L'injection de solvant se fait par à-coups en ouvrant la vanne puis en la refermant. Le solvant va alors se diffuser dans le polymère jusqu'à un équilibre atteint pour des durées allant variant entre entre 12 heures et quelques jours. On peut alors à chaque fois mesurer la variation de masse du mélange, ce qui permet de connaître la concentration de solvant et, par le manomètre, la pression de saturation correspondante.

Comme les pressions sont faibles (inférieures à 0,7 bar), la vapeur de solvant peut être considérée comme un gaz parfait.

6.6 Conclusions

Nous avons proposé dans ce chapitre une expression (6.43) reliant la pression partielle de vapeur de solvant P_s^g en équilibre avec la phase liquide dont la composition est exprimée en terme de fraction volumique en polymère ψ_p et la pression est P^l. Cette expression sans la dépendance en température devient

$$P_s^g(\psi_p, P^l) = P_{sat}^{atm}(1-\psi_p)e^{\left[\psi_p+\chi\psi_p^2+\frac{(P^l-P_{atm}).\bar{V}_s^0}{RT}\right]} \tag{6.45}$$

Des études bibliographiques nous ont permis d'apporter une estimation numérique à chacun des différents paramètres intervenant dans la relation précédente :

- la pression de vapeur saturante P_{sat}^{atm} dans de l'air pour une pression gazeuse totale d'une atmosphère et à l'équilibre avec du solvant pur liquide est de $P_{sat}^{atm} \approx 17289$ Pa (117)
- le coefficient de Flory $\chi \approx 0{,}42$ (118)
- le volume molaire du solvant pur $\bar{V}_s^0 \approx 81{,}71\ cm^3.mol^{-1}$ (117)

L'expression (6.45) peut alors s'écrire sous forme numérique directement utilisable dans notre modélisation pour une température T=293,15 K.

$$P_s^g(\psi_p, P^l) = 17289(1-\psi_p)e^{\left[\psi_p+0{,}42\psi_p^2+(P^l-P_{atm}).3{,}35.10^{-8}\right]} \tag{6.46}$$

Chapitre 7

Equations de transport

7.1 Thermodynamique d'un écoulement multiphasique dans un milieu poreux

Le développement des équations effectué ci-après s'inspire du travail réalisé par [Dangla 01] pour la modélisation de l'écoulement multiphasique et multi-espèce dans un milieu poreux. Nous avons choisi ici de reprendre ces travaux en y insérant la diffusion en phase liquide, phénomène qui n'y entrait pas en ligne de compte.

7.1.1 Définitions

Notre problème comporte trois fluides distincts
- la vapeur de solvant sg
- l'air a
- le liquide l

Dans ce cas, la sommation sur ces trois fluides sera indiquée par un indice en lettre latine i ou j.

Cependant, nous distinguons quatre espèces
- le solvant en phase vapeur sg
- l'air a
- le polymère p
- le solvant en phase liquide sl

Dans ce cas, la sommation sur ces quatre espèces sera indiquée par un indice en lettre grèque α ou β

Nous notons
- $m_\alpha d\Omega_0$ la masse de l'espèce α contenue dans $d\Omega_t$
- $m_i d\Omega_0$ la masse du fluide i contenue dans $d\Omega_t$
- $\phi_\alpha d\Omega_0$ le volume de l'espèce α contenu dans $d\Omega_t$
- $\phi_i d\Omega_0$ le volume du fluide i contenu dans $d\Omega_t$
- ρ_α la masse volumique de l'espèce α
- ρ_i la masse volumique du fluide i
- ϕ_i la fraction du volume poreux occupée par le fluide i
- $\underline{u}_i$ est la vitesse du fluide i et $\underline{u}_\alpha$ est la vitesse de l'espèce α
- $\underline{u}_s$ est la vitesse du squelette
- $\underline{u}_{ri} = \underline{u}_i - \underline{u}_s$ est la vitesse relative du fluide i par rapport au squelette
- $\underline{u}_{r\alpha} = \underline{u}_\alpha - \underline{u}_s$ est la vitesse relative de l'espèce α par rapport au squelette

– m_i et m_α sont les masses par unité de volume de milieu poreux en $kg.m^{-3}$ pour la phase i pour l'espèce α respectivement.

Nous avons alors la relation $m_\alpha = \rho_\alpha \phi_i$ si i est la phase dans laquelle est placée l'espèce α.

Nous définissons en outre le flux volumique $\underline{q}_\alpha = \frac{1}{\rho_\alpha}\underline{w}_\alpha = \phi_i \underline{u}_{r\alpha}$. $\underline{q}_\alpha$ est appelé le flux volumique de l'espèce α. $\dot{m}_{sl\to sg} dt d\Omega_0$ est la masse de fluide passant de l'état liquide à l'état vapeur pendant dt dans le volume $d\Omega_t$.

Remarque 1 : Dans le développement suivant, nous négligerons l'effet de la gravité.

Remarque 2 : Nous utiliserons ici la notations de la sommation par indices répétés (ie $x_i y_i \equiv \sum_i x_i y_i$).

7.1.2 Bilan des masses

Pour le polymère et pour l'air, le bilan de masse s'écrit :

$$\frac{\partial m_\alpha}{\partial t} = -div \underline{w}_\alpha \tag{7.1}$$

Pour le solvant liquide

$$\frac{\partial m_{sl}}{\partial t} = -div \underline{w}_{sl} - \dot{m}_{sl\to sg} \tag{7.2}$$

et le solvant gazeux

$$\frac{\partial m_{sg}}{\partial t} = -div \underline{w}_{sg} + \dot{m}_{sl\to sg} \tag{7.3}$$

7.1.3 Bilan des quantités de mouvement du milieu poreux

Considérons le système constitué du squelette et des deux fluides (liquide et gaz) contenus à l'instant t dans le volume Ω. Ce système est soumis à des effors de contact sur la surface $d\Omega$, ces derniers s'appliquant sans distinction aux constituants solide et fluides du milieu poreux. Ils sont représentés par la densité surfacique $\underline{T}(\underline{x}, t, \underline{n})$ qui n'est supposée dépendre spatialement que de $\underline{x}$ et de $\underline{n}$.

Le bilan de quantité de mouvement appliqué au système de toute la matière contenue dans Ω à l'instant t est

$$\frac{d^s}{dt}\int_\Omega m_s \underline{u}_s d\Omega + \sum_\alpha \frac{d^i}{dt}\int_\Omega m_\alpha \underline{u}_\alpha d\Omega = \int_{\partial\Omega} \underline{T} da \tag{7.4}$$

$$\frac{d^s}{dt}\int_\Omega \underline{x} \wedge m_s \underline{u}_s d\Omega + \sum_\alpha \frac{d^i}{dt}\int_\Omega \underline{x} \wedge m_\alpha \underline{u}_\alpha d\Omega = \int_{\partial\Omega} \underline{x} \wedge \underline{T} da \tag{7.5}$$

Les accélérations du squelette et de chaque espèce sont données par

$$\underline{\gamma}_s = \frac{\partial \underline{u}_s}{\partial t} \tag{7.6}$$

$$\underline{\gamma}_\alpha = \frac{\partial \underline{u}_\alpha}{\partial t} + \underline{\underline{grad}}(\underline{u}_\alpha)\underline{u}_{ri} \tag{7.7}$$

Nous développons la relation (7.4) qui devient :

$$\begin{aligned}
\frac{d^s}{dt}\int_\Omega m_s \underline{u}_s d\Omega + \sum_\alpha \frac{d^i}{dt}\int_\Omega m_\alpha \underline{u}_\alpha d\Omega &= \int_{\partial\Omega} \underline{T} da \\
\int_\Omega \frac{\partial}{\partial t}(m_s \underline{u}_s) d\Omega + \int_\Omega \frac{\partial}{\partial t}(m_\alpha \underline{u}_\alpha)\, d\Omega + \int_{\partial\Omega} m_\alpha \underline{u}_\alpha (\underline{u}_{ri}.\underline{n}) da &= \int_{\partial\Omega} \underline{T} da \\
\int_\Omega m_s \underline{\gamma}_s d\Omega + \int_\Omega \left(\frac{\partial m_\alpha}{\partial t}\underline{u}_\alpha + m_\alpha \frac{\partial \underline{u}_\alpha}{\partial t}\right) d\Omega + \int_{\partial\Omega} m_\alpha \underline{u}_\alpha (\underline{u}_{ri}.\underline{n}) da &= \int_{\partial\Omega} \underline{T} da
\end{aligned}$$

En utilisant la conservation de masse des différentes espèces i, la dernière relation devient

$$\int_\Omega m_s\underline{\gamma}_s d\Omega - \int_\Omega div(\underline{w}_\alpha)\underline{u}_\alpha d\Omega + \int_\Omega \dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sg} - \underline{u}_{sl})d\Omega + \int_\Omega m_\alpha \frac{\partial \underline{u}_\alpha}{\partial t} d\Omega + \int_{\partial\Omega} m_\alpha \underline{u}_\alpha(\underline{u}_{ri}.\underline{n})da \quad = \quad \int_{\partial\Omega} \underline{T}da$$

On montre que la relation précédente est équivalente à la suivante :

$$\int_\Omega \left(m_s\underline{\gamma}_s + \dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sg} - \underline{u}_{sl}) + m_\alpha\underline{\gamma}_\alpha\right) d\Omega \quad = \quad \int_{\partial\Omega} \underline{T}da$$

les relations (7.4) et (7.5) deviennent donc

$$\int_\Omega \left(m_s\underline{\gamma}_s + \sum_\alpha m_\alpha\underline{\gamma}_\alpha + \dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sl} - \underline{u}_{sg})\right) d\Omega = \int_{\partial\Omega} \underline{T}da \tag{7.8}$$

$$\int_\Omega \underline{x} \wedge \left(m_s\underline{\gamma}_s + \sum_\alpha m_\alpha\underline{\gamma}_\alpha + \dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sl} - \underline{u}_{sg})\right) d\Omega = \int_{\partial\Omega} \underline{x} \wedge \underline{T}da \tag{7.9}$$

Définition du tenseur des contraintes

Nous définissons à travers la relation $\underline{\underline{\sigma}}\underline{n} = \underline{T}$ le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$. En utilisant (7.8) et (7.9) ainsi que les bilans de masse, nous obtenons la relation :

$$div\underline{\underline{\sigma}} = m_s\gamma_s + m_\alpha\gamma_\alpha + \dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sl} - \underline{u}_{sg}) \tag{7.10}$$

Nous négligerons à partir de maintenant les effets d'inertie.

7.1.4 Premier principe

Soient E_s l'énergie interne du squelette et e_α l'énergie interne spécifique (c'est-à-dire par unité de masse) de la phase α.

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit sous la forme :

$$\frac{d^s}{dt}\int_\Omega (E_s + \frac{1}{2}m_s\underline{u}_s^2)d\omega + \sum_\alpha \frac{d^i}{dt}\int_\Omega (m_\alpha e_\alpha + \frac{1}{2}m_\alpha\underline{u}_\alpha^2)d\omega = P_e + Q \tag{7.11}$$

Dans (7.11), P_e et Q représentent respectivement la puissance des efforts extérieurs et le taux de chaleur fournis au mileu poreux contenu dans le volume Ω.

P_e peut se décomposer sous la forme de plusieurs puissances : l'une fournie au squelette et l'autre fournie aux différentes espèces α.

$$P_e = \int_{\partial\Omega} (\underline{T}_s\underline{u}_s + \sum_\alpha \alpha\underline{T}_\alpha\underline{u}_\alpha)da \tag{7.12}$$

Nous supposons que les trois fluides sont newtoniens sans viscosité de volume. Dans ce cas, le tenseur $\underline{\underline{\sigma}}$ peut se décomposer en la somme des tenseurs de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}_\alpha$ $(= s, a, sg, p, sl)$ associés à chaque espèce α dans une phase i et peut s'écrire sous la forme d'un tenseur isotrope

$$\underline{\underline{\sigma}}_\alpha = -\phi_i p_\alpha \underline{\underline{1}}$$

où p_α représente la pression de la phase α. (7.12) devient alors :

$$P_e = \int_{\partial\Omega} ((\underline{\underline{\sigma}}\underline{n}).\underline{u}_s - \frac{p_\alpha}{\rho_\alpha}\underline{w}_\alpha.\underline{n})da \tag{7.13}$$

Le flux de chaleur est déterminé par

$$Q = \int_{\Omega} r d\Omega + \int_{\partial\Omega} -\underline{q}.\underline{n} da \tag{7.14}$$

où la source volumique de chaleur r et le flux de chaleur $-\underline{q}.\underline{n}$ s'appliquent au milieu poreux dans son ensemble.

A partir de (7.13) et de (7.14) et en utilisant (7.10), nous pouvons écrire l'équation de conservation de l'énergie sous forme locale.

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\epsilon}}}{\partial t} - div(\underline{q} + h_\alpha \underline{w}_\alpha) + r - \frac{1}{2}\dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sg}^2 - \underline{u}_{sl}^2) \tag{7.15}$$

où $E = E_s + m_i e_i$ est l'énergie interne volumique et $h_i = e_i + \frac{P^i}{\rho_i}$ l'enthalpie spécifique de l'espèce i.

7.1.5 Second principe

Le second principe introduit la création d'entropie et *le taux de dissipation d'énergie totale* Φ.

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -div\left(\frac{\underline{\underline{q}}}{T} + s_\alpha \underline{w}_\alpha\right) + \frac{r + \Phi}{T} \\ \Phi &\geq 0 \end{aligned} \tag{7.16}$$

où s_i est l'entropie spécifique de l'espèce i. S est l'entropie volumique totale $S = S_s + m_\alpha s_\alpha$.

7.1.6 Expression de la dissipation Φ

Développement

D'après (7.16)

$$\phi = T\frac{\partial S}{\partial t} + Tdiv\left(\frac{\underline{\underline{q}}}{T} + s_\alpha \underline{w}_\alpha\right) - r \tag{7.17}$$

D'après (7.15),

$$r = \frac{\partial E}{\partial t} - \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\epsilon}}}{\partial t} + div(\underline{q} + h_\alpha \underline{w}_\alpha) + \frac{1}{2}\dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sg}^2 - \underline{u}_{sl}^2) \tag{7.18}$$

En insérant (7.18) dans (7.17), nous obtenons

$$\begin{aligned} \phi &= T\frac{\partial S}{\partial t} + Tdiv\left(\frac{\underline{\underline{q}}}{T} + s_\alpha \underline{w}_\alpha\right) - \frac{\partial E}{\partial t} + \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\epsilon}}}{\partial t} \\ &\quad -div(\underline{q} + h_\alpha \underline{w}_\alpha) - \frac{1}{2}\dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sg}^2 - \underline{u}_{sl}^2) \end{aligned} \tag{7.19}$$

En utilisant la propriété

$$\frac{\underline{\underline{q}}}{T}\underline{grad}(T) - div(\underline{q}) + Tdiv\left(\frac{\underline{\underline{q}}}{T}\right) = 0$$

(7.19) devient :

$$\begin{aligned} \phi &= T\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\underline{\underline{q}}}{T}\underline{grad}(T) + div(Ts_\alpha \underline{w}_\alpha - h_\alpha \underline{w}_\alpha) - s_\alpha \underline{w}_\alpha \underline{grad}T - \frac{\partial E}{\partial t} + \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\epsilon}}}{\partial t} \\ &\quad -\frac{1}{2}\dot{m}_{sl\to sg}(\underline{u}_{sg}^2 - \underline{u}_{sl}^2) \end{aligned} \tag{7.20}$$

La relation $g_\alpha = h_\alpha - Ts_\alpha \ \forall \alpha$ permet de transformer (7.20) en

$$\phi = T\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\underline{\underline{q}}}{T}\underline{grad}(T) - \underline{w}_\alpha\left(s_\alpha \underline{grad}T + \underline{grad}g_\alpha\right) - g_\alpha div(\underline{w}_\alpha) \quad (7.21)$$

$$-\frac{1}{2}(\underline{u}_{sg}^2 - \underline{u}_{sl}^2)\dot{m}_{sl\to sg} - \frac{\partial E}{\partial t} + \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\epsilon}}}{\partial t} \quad (7.22)$$

Enfin, en utilisant les bilans de masse, nous obtenons la décomposition de la dissipation en quatre termes :

$$\begin{aligned}\phi &= \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\epsilon}}}{\partial t} + T\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\partial E}{\partial t} + g_\alpha \frac{\partial m_\alpha}{\partial t} - \frac{\underline{\underline{q}}}{T}\underline{grad}(T) - \underline{w}_\alpha(s_\alpha \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_\alpha)) \\ &\quad +\dot{m}_{sl\to sg}(g_{sl} - g_{sg}) \\ &= \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_\to\end{aligned}$$

Nous pouvons décrire les quatre termes intervenant dans l'expression de la dissipation :

- dissipation intrinsèque

$$\Phi_1 = \underline{\underline{\sigma}} : \frac{\partial \underline{\underline{\epsilon}}}{\partial t} + T\frac{\partial S}{\partial t} - \frac{\partial E}{\partial t} + g_\alpha \frac{\partial m_\alpha}{\partial t}$$

- dissipation thermique

$$\Phi_2 = -\frac{\underline{\underline{q}}}{T}\underline{grad}(T)$$

- dissipation due au transport de matière fluide

$$\Phi_3 = -\underline{w}_\alpha(s_\alpha \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_\alpha))$$

- dissipation due au changement de phase

$$\Phi_\to = \dot{m}_{sl\to sg}(g_{sl} - g_{sg})$$

Ces quatre dissipations sont de nature différente, et nous ferons alors l'hypothèse qu'elles peuvent être découplées. Cela conduit à supposer que la relation (7.16) peut se reporter sur chacune des dissipations séparément :

$$\Phi_1 \geq 0 \qquad \Phi_2 \geq 0$$
$$\Phi_3 \geq 0 \qquad \Phi_\to \geq 0$$

Remarque La condition sur la dissipation due au changement de phase s'écrit :

$$\dot{m}_{sl\to sg}(g_{sl} - g_{sg}) \geq 0$$

et doit être vérifiée $\forall\ \dot{m}_{sl\to sg}$. Si l'on fait l'hypothèse de l'absence de dissipation lors de l'évaporation soit $\Phi_\to = 0\ \forall\ \dot{m}_{sl\to sg}$, l'enthalpie libre du solvant en phase gazeuse g_{sg} doit être égale à l'enthalpie libre du solvant en solution g_{sl}. Nous retrouvons donc ici la relation vue précédemment sur l'équilibre de l'interface entre ces deux phases dans un milieu poreux (chapitre 6).

7.2 Etablissement des équations de flux

7.2.1 Détermination des équations d'état des fluides

Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à la dissipation due au transport de matière fluide

$$\Phi_3 = -\underline{w}_\alpha(s_\alpha \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_\alpha)) \quad (7.23)$$

Le même travail que précédemment peut être réalisé en terme de phase au lieu de distinguer les espèces. Nous aboutissons alors à une autre expression de la dissipation due au transport de matière fluide

$$\Phi_3 = -\underline{w}_i(s_i \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_i)) \tag{7.24}$$

Nous pouvons enfin considérer la phase gazeuse comme une seule phase g. Dans ce cas la même analyse avec deux fluides l et g permet d'aboutir à la relation

$$\Phi_3 = -\underline{w}_l(s_l \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_l)) - \underline{w}^g(s^g \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g^g)) \tag{7.25}$$

7.2.2 Phénomènes de transport

Lois de Darcy

Développement Nous considérons ici la présence du liquide et du gaz en l'absence de changement de phase pour le solvant. Il s'agit alors d'un problème similaire à celui traîté ci-dessus, avec deux phases ($i = l, g$) dans lesquelles la composition reste constante.

Dans ce cas, chaque fluide peut être considéré comme un fluide simple. La variation d'enthalpie libre de la phase i s'écrit alors

$$dg_i = \frac{1}{\rho_i} dp_i - s_i dT \tag{7.26}$$

En insérant (7.26) dans (7.25), nous obtenons

$$-\underline{q}_l . \underline{grad}(P_l) - \underline{q}^g . \underline{grad}(P^g) \geq 0 \tag{7.27}$$

La condition (7.27) permet de rechercher pour le flux volumique de chacune des phases une expression de la forme

$$\underline{q}_i = -\underline{\underline{k}}_{ij} \underline{grad}(p_j) \tag{7.28}$$

le tenseur $\underline{\underline{k}}_{ij}$ représentant une forme quadratique définie positive.

Nous supposons nos deux fluides (colle et gaz) non miscibles. Pour deux fluides non miscibles, les observations expérimentales montrent que

- l'on peut considérer qu'il n'y pas d'interaction entre les deux phases, ce qui implique $k_{ij} = 0$ si $i \neq j$.
- les grandeurs k_{ii} sont de la forme

$$k_{ii} = \frac{k^i}{\eta^i} \tag{7.29}$$

où k^i, la *perméabilité à la phase* i du milieu poreux est une fonction de la géométrie du milieu poreux et de sa saturation en fluide mouillant (ici en liquide), et η^i est la viscosité dynamique du même fluide.

Expression de la perméabilité k

Description des phénomènes physiques liés à k Cette caractéristique représente la résistance du milieu poreux aux flux Darcéens. On se persuade assez facilement que la perméabilité au gaz k^g et au liquide k^l vont être des fonctions de la géométrie du réseaux poreux et de la saturation.

La force d'attraction entre le squelette et la phase mouillante (ici le liquide) est fonction de la distance entre les molécules de liquide et la paroi du squelette.

La figure 7.1 illustre cette variation. A une certaine distance de la surface, le liquide ne subit plus d'interaction avec le solide et est dit libre.

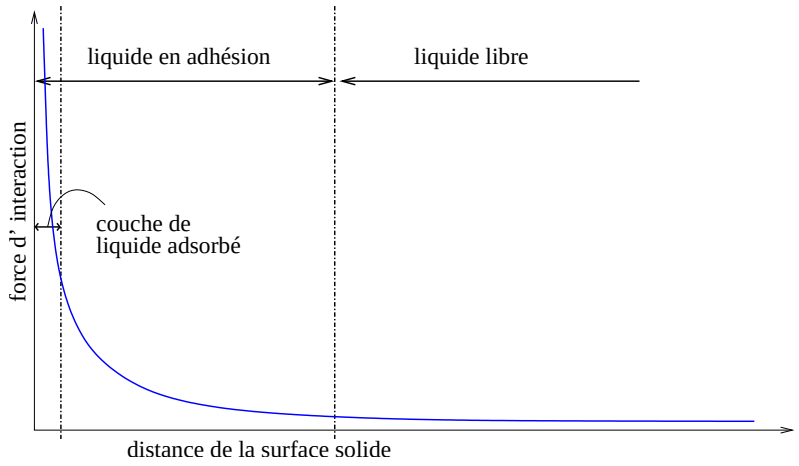


FIG. 7.1 – *Evolution de la force d'interaction entre le liquide et le milieu poreux en fonction de la distance*

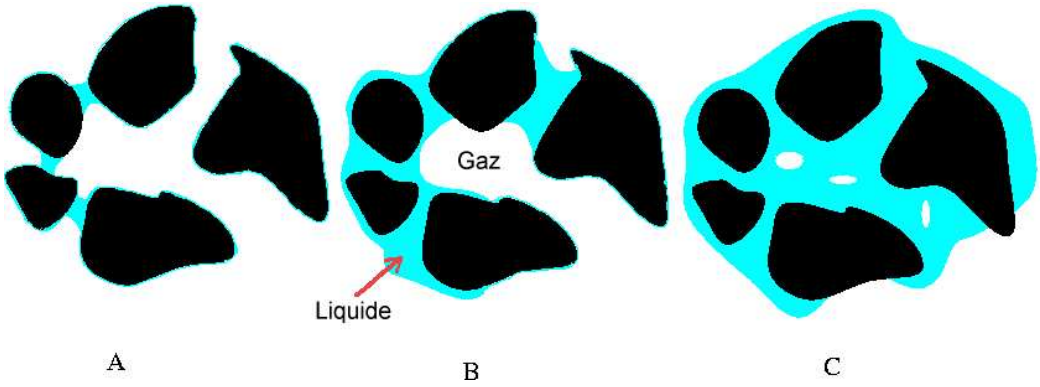


FIG. 7.2 – *Evolution de la configuration des phases liquide et gazeuse avec la saturation*

Le terme de liquide en adhésion concerne les molécules subissant une interaction non négligeable avec le solide et est constitué de deux couches. Une couche de liquide adsorbé se caractérise par une très forte contrainte sur les molécules de liquide. La viscosité et la densité y sont plus importantes. La seconde couche est une zone de transition entre la couche adsorbée et le liquide libre. Les forces d'interaction sont encore significatives et le liquide peut être considéré comme immobile.

Les conséquences pour la perméabilité au liquide sont les suivantes. Pour des saturations très petites (Fig. 7.2-A), les points de contact entre l'eau autour du squelette sont isolés et ne constituent pas une phase liquide continue. La seule phase continue est alors celle du liquide adsorbé pour laquelle la viscosité est tellement élevée que pratiquement aucun gradient de pression ne peut imposer de mouvement. k^l est alors nulle tandis que k^g est maximale.

Pour une certaine valeur de S^l, une phase liquide continue de liquide libre se forme et peut alors transmettre un gradient de pression (Fig. 7.2-B). Par la suite, avec l'augmentation de S^l, la surface d'échange effective de la phase gazeuse $\phi(1 - S^l)$ diminue tandis que celle du liquide ϕS^l augmente, ce qui entraîne une diminution de k^g et une augmentation de k^l.

Lorsque S^l continue à augmenter (Fig. 7.2-C), la phase non-mouillante (le gaz) n'est plus continue et

se retrouve regroupée en gouttelettes dans les pores de plus grande taille. Ces goutellettes sont immobiles à moins qu'apparaisse un gradient de pression suffisamment important pour les déformer à la taille des rayons d'accès. k^l est alors maximale et k^g nulle.

Développement d'une expression de k^l, perméabilité au liquide Il a été montré expérimentalement que k^l est relativement indépendante de la nature du liquide utilisé, à condition que ce liquide ne s'adsorbe pas sur le solide poreux.

[Mualem 76] a développé un modèle permettant de relier la perméabilité à l'eau $k^l(S_e)$ dans un sol partiellement saturé avec un degré de saturation de S_e aux mesures expérimentales de la pression capillaire p_c entre la phase liquide et la phase gazeuse que traduit la relation (7.30). Il a différencié dans la valeur de k^l une composante k^l_{int} appelée perméabilité intrinsèque et liée uniquement à la géométrie des pores et égale à la perméabilité pour une saturation égale à 1 et une composante $k^l_e(S_e)$ qui dépend de la saturation en eau :

$$k^l(S_e) = k^l_{int} k^l_e(S_e)$$

Ce modèle est basé sur la prédiction de la perméabilité à partir de la connaissance de p_c et de la conductivité électrique du milieu partiellement saturé.

$$k^l_e = \sqrt{S_e}\left[\int_0^{S_e} \frac{dx}{p_c(x)} \Big/ \int_0^1 \frac{dx}{p_c(x)}\right]^2 \tag{7.30}$$

L'équation générale (7.31) constitue une relation empirique à trois paramètres souvent vérifiée expérimentalement entre la saturation S_e et p_c.

$$S_e(p_c) = \left[\frac{1}{1+(\alpha p_c)^n}\right]^m \tag{7.31}$$

[Van Genuchten 80] a établi à partir de (7.30) et de (7.31) une relation (7.32) entre S_e et k^l_e en faisant l'hypothèse mathématique simplificatrice que $m = 1 - 1/n$.

$$k^l_e(S_e) = \sqrt{S_e}\left[1-(1-S_e^{1/m})^m\right]^2 \tag{7.32}$$

Cette relation est une relation à un paramètre.

Il existe d'autres modèles pour $k^l_e(S_e)$. Nous citerons notamment [Brooks 64], Brooks, Corey & Burdine (1964) (dans [Van Genuchten 80]). [Van Genuchten 80] propose également une autre expression tirée de la théorie de Burdine (1953). Pour notre travail, en l'absence de résultats expérimentaux, nous utiliserons la relation (7.32). Le choix du paramètre m va se faire à partir de la relation (7.31) et des résultats expérimentaux issus de l'expérience de sorption-désorption du chapitre 5. Une approche par les moindres carrés nous permet de déterminer les valeurs suivantes pour les paramètres :

- m=0,42
- α=6,3141 10^{-18} Pa

Détermination de la perméabilité intrinsèque au liquide k^l_{int} Pour mener à bien notre travail, il nous faut encore connaître la valeur de la perméabilité intrinsèque k^l_{int}. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser un dispositif expérimental particulier.

Ce dispositif utilise la mesure locale de la constante diélectrique ϵ de la pâte de ciment contenant de l'eau. Cette grandeur dépend de la saturation en eau. Nous pouvons donc à partir de la connaissance de ϵ estimer la valeur de la saturation locale en eau.

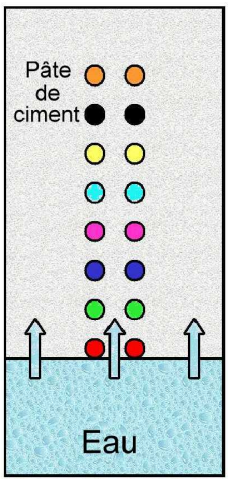


FIG. 7.3 – *Schéma du montage expérimental destiné à la mesure de la perméabilité intrinsèque* k_{int}^{l}

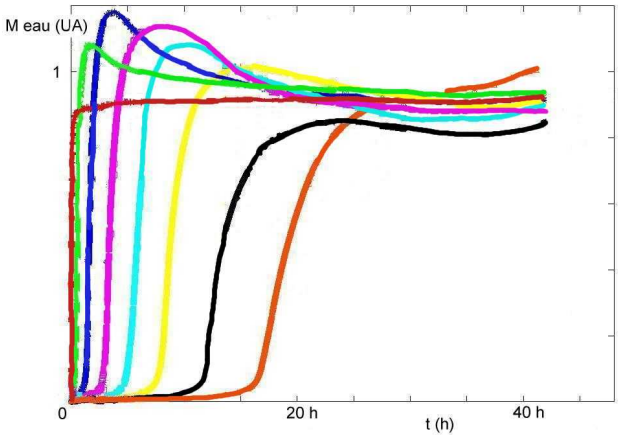


FIG. 7.4 – *Evolution de la saturation au niveau de chaque paire d'élecrodes de la Fig. 7.3. Chaque couleur est associée à une paire d'électrodes, comme le montre la Fig. 7.3*

Nous utilisons alors l'expérience suivante illustrée par la Fig. 7.3. Un échantillon de pâte de ciment est préparé de manière particulière en y insérant avant la prise 8 paires d'électrodes en acier incoxydable de 0,8 mm de diamètre placées à intervalles constants. L'échantillon est ensuite séché puis mis au contact sur une face avec de l'eau à la même température ambiante.

Nous mesurons au cours du temps la valeur de la capacité C formée par chaque paire d'électrodes. Pour cela, nous utilisons un dispositif électronique (un résonnateur) qui permet de mesurer la fréquence de résonnance d'un circuit dans lequel on inclut la capacité formée par la paire d'életrodes. Cette fréquence de résonnance est fonction de la capacité et donc de la saturation locale.

Il est toutefois difficile d'établir une relation entre la fréquence mesurée et la saturation. En effet, la saturation autour des électrodes n'est pas homogène lors du processus d'imbibition. Nous avons cependant essayé d'obtenir une estimation de l'évolution de la capacité de deux électrodes lors de la progression du front de liquide en modélisant l'ensemble électrodes-milieu cimentaire par des éléments finis en faisant varier les valeurs de la constante diélectrique dans ce dernier. Nous avons ensuite procédé à la résolution sous CASTEM de la relation traduisant l'équilibre diélectrique dans le milieu poreux plus ou moins saturé (et donc où la constante diélectrique ϵ est fonction de la position $\underline{x}$)

$$div\underline{D} = 0$$

où $\underline{D} = \epsilon(\underline{x})\underline{E}$ est le vecteur courant.

La conclusion principale de cette étude a été que la capacité ne commence à varier que lorsque le liquide se trouve réellement entre les deux électrodes. On peut donc affirmer que le début de l'évolution de la capacité lors de l'imbibition correspond au moment où le front de liquide atteint les deux électrodes.

A partir de cette remarque et des résultats de la mesure d'imbibition de notre expérience (Fig. 7.3), nous pouvons estimer l'évolution de la saturation au niveau de chaque électrode au cours du temps. C'est ce qu'illustre la Fig. 7.4.

Sur cette figure, nous distinguons nettement la progression du front de colle au cours du temps. Pour pouvoir tirer de ces résultats une valeur de k_{int}^{l}, nous avons choisi d'utiliser un modèle numérique simple par volume finis inspiré de [Mainguy 99]. Ces travaux visent à modéliser l'évolution des phases liquides

(eau) et gazeuses (vapeur d'eau et air) présentes dans différents matériaux cimentaires soumis à une variation brutale du taux d'humidité extérieur.

Nous choisissons ici de ne prendre en compte que les flux de masse en phase liquide étant donné le rapport des variations de masse liquide sur celles des masses gazeuses lorsque l'on soumet l'échantillon à une brusque variation de la saturation en liquide. Des relations utilisées par [Mainguy 99], nous ne retenons que les suivantes

$$\phi\rho_e\frac{\partial S_e}{\partial t} + div\underline{w}_e = 0 \tag{7.33}$$

$$\underline{w}_e = -\rho_e\frac{k^l_{int}}{\eta_e}k^l_e(S_e)\underline{grad}(P^l(S_e)) \tag{7.34}$$

qui font intervenir la masse volumique ρ_e et la viscosité dynamique η_e de l'eau et qui traduisent la conservation de la masse (7.33) ainsi que la définition (7.34) des flux de masse d'eau $\underline{w}_l$. Nous avons utilisé la méthode des volumes finis (également décrite dans [Mainguy 99]) pour résoudre numériquement ce système de deux équations à deux inconnues ($S_e(z,t)$ et $\underline{w}_e(z,t)$) pour un problème uniaxial d'axe z tel que celui qui nous concerne sous environnement SCILAB.

En faisant varier dans ce modèle la valeur de k^l_{int}, nous avons pu déterminer la valeur qui nous permet de nous approcher au mieux des résultats expérimentaux de la Fig. 7.4 en essayant de retrouver par le calcul les différentes positions du front de liquide au cours du temps.

La valeur obtenue

$$k^l_{int} = 10^{-18}\ m^2$$

est la valeur que nous utiliserons par la suite pour notre modèle. Il est à noter que cette valeur est fortement sujette à caution dans la mesure où de fortes hypothèses ont été faites dans cette méthode de détermination à savoir principalement que :

- la saturation maximale obtenue lors du processus de pénétration est dans l'expérience limitée par la présence de gaz, ce dont nous ne tenons pas compte lors de nos calculs,
- le choix fait pour $k^l_e(S_e)$ ne repose sur aucune validation expérimentale. Nous nous sommes contentés d'utiliser arbitrairement la relation (7.32).

Détermination de la perméabilité au gaz k^g Contrairement à k^l, la valeur de la perméabilité au gaz dépend fortement des paramètres d'état du gaz (pression et nature du gaz). Il existe cependant des modèles proposant de relier la perméabilité au gaz k^g à S. Nous citerons les modèles développés dans les références apportées plus haut ([Mualem 76] et Brooks & Corey dans [Van Genuchten 80]).

Nous avons pour notre part choisi une méthode expérimentale originale pour exprimer la relation $k^g(S)$. La figure 7.5 montre le dispositif expérimental utilisé ainsi qu'une photographie du montage.

Le principe de l'expérience est le suivant :

- Une brusque variation de pression est imposée à l'extérieur d'une éprouvette de pâte de ciment cylindrique où la saturation en eau est connue.
- L'évolution de la pression gazeuse au centre de l'éprouvette au cours du temps est enregistrée par un capteur *Motorola MPX 2100DP* fixé sur une aiguille coulée en place avant la prise de la pâte de ciment. La mise en place de l'aiguille a demandé un gros travail de préparation qu'il peut être utile de préciser ici. L'aiguille utilisée est de type *BD Microlance 3 0,7x40* et a un diamètre intérieur de 0,3 mm. Pour éviter que l'eau (ainsi que le ciment) ne pénètre dans cette aiguille durant la prise du ciment par capillarité, nous y avons inséré un fil de cuivre de diamètre 0,25 mm, préalablement plongé dans de la graisse afin d'assurer l'étanchéité dans l'aiguille. Ce fil dépassait légèrement (sur une profondeur de 1 mm) en tête d'aiguille pour ménager dans la pâte de ciment un petit volume libre directement au droit de l'extrémité de l'aiguille. Enfin, la surface extérieure de l'aiguille a été frottée au papier de verre pour lui donner une plus grande rugosité et ainsi faciliter la prise de la pâte de ciment autour de l'aiguille, ce qui évite la création d'une zone fortement poreuse susceptible

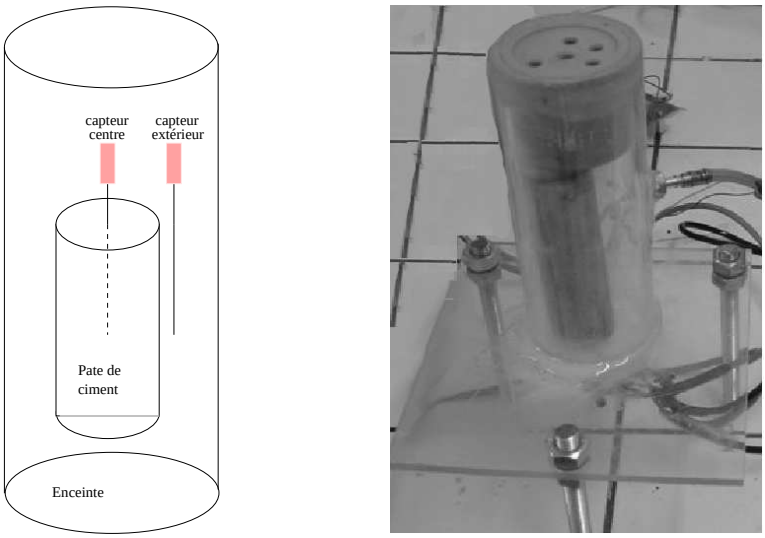


FIG. 7.5 – *Montage expérimental (schéma et photo)*

d'influer sur la mesure de pression. 4 heures après le début de la prise, nous avons retiré le fil en cuivre par l'extrémité opposée, afin d'éviter que celui-ci ne soit retenu dans l'échantillon par le durcissement de a pâte de ciment.

– à partir du modèle de [Mainguy 99], nous déterminons la valeur de la perméabilité au gaz k^g qui permet de s'approcher au mieux du résultat expérimental. Nous avons, comme ci-dessus pour l'estimation de la perméabilité au liquide, utilisé une version simplifiée de ce modèle. Cette fois, nous avons choisi de considérer comme constante la saturation en liquide lors de l'application de la dépression gazeuse.

Cela nous a conduit à rechercher la résolution du système suivant :

$$div\underline{w}_e = -\dot{m}_{sl\to sg} \tag{7.35}$$

$$\phi\frac{M_e}{RT}P_v^g\frac{\partial}{\partial t}\left(P_v^g\left(1-S_e\right)\right) + div\underline{w}_v^g = \dot{m}_{l\to g} \tag{7.36}$$

$$\phi\frac{M_a}{RT}P_a^g\frac{\partial}{\partial t}\left(P_a^g\left(1-S_e\right)\right) + div\underline{w}_a^g = 0 \tag{7.37}$$

$$\underline{w}_e = -\rho_e\frac{k_{int}^l}{\eta_e}k_e^l(S_e)\underline{grad}(P^l(S_e)) \tag{7.38}$$

$$\underline{w}_v^g = -\frac{M_e}{RT}\frac{k_{int}^g}{\eta_g}k_e^g(S_e)\underline{grad}(P^g) - \frac{M_e}{RT}D_v^a f(S_e)\underline{grad}(\frac{P_v^g}{P^g}) \tag{7.39}$$

$$\underline{w}_a^g = -\frac{M_a}{RT}\frac{k_{int}^g}{\eta_g}k_e^g(S_e)\underline{grad}(P^g) - \frac{M_a}{RT}D_s^a f(S_e)\underline{grad}(\frac{P_a^g}{P^g}) \tag{7.40}$$

Dans ces équations apparaissent le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air D_v^a décrit précédemment au 4.2.1 ainsi que le coefficient de résistance à la viscosité $f(S_e)$ (fonction de la

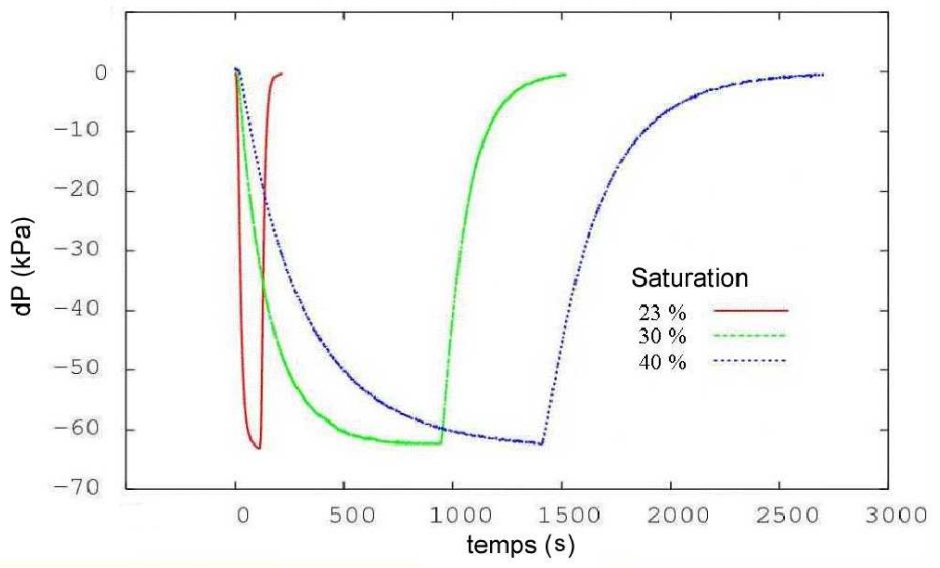


FIG. 7.6 – *Evolution de la pression au centre de l'éprouvette au cours du temps lors de l'application d'une dépression à l'extérieur pour trois degrés de saturation*

saturation) dont nous discuterons plus loin (dans la partie relative aux flux de Fick). M_e et M_a sont respectivement les masses molaire de l'eau et de l'air.

Nous avons donc eu à résoudre un système comprenant six équations de bilan de masse (7.35), (7.36) et (7.37) et de définition de flux (7.38), (7.39) et (7.40). Les six inconnues de notre problème, supposé cette fois axisymétrique (l'éprouvette étant cylindrique), sont le flux local d'évaporation $\dot{m}_{l\to v}(r,t)$, les pressions de vapeur d'eau $P_e^g(r,t)$ et d'air $P_a^g(r,t)$ ainsi que les flux de masse de liquide, de vapeur d'eau et d'air $\underline{w_l}$, $\underline{w_v^g}$ et $\underline{w_v^g}$.

Cette fois encore la résolution numérique du système a été effectuée sous environnement SCILAB.

Nous avons procédé à la même série de mesures pour différents degrés de saturation de l'échantillon de pâte de ciment. La Fig. 7.6 montre les résultats expérimentaux obtenus pour l'application d'une dépression dans l'enceinte autour de l'éprouvette et pour différents degrés de saturation.

A partir de ces différentes mesures, nous avons pu tracer l'évolution de la perméabilité au gaz k^g en fonction de la saturation. La mesure de cette grandeur devient délicate pour des saturations trop importantes. En effet, la valeur obtenue alors est excessivement faible et ne signifie physiquement plus grand chose. De plus, la saturation étant élevée, les flux de liquide résultant de l'imposition de la modification de pression ne sont plus négligeables et l'évolution de la pression gazeuse au centre de l'éprouvette correspond partiellement à des flux de vapeur d'eau en phase gazeuse apparaissant conjointement aux flux de liquide. Nous ne pouvons donc plus garantir par cette méthode la validité de $k^g(S^l)$ mesurée pour des valeurs de saturation élevées.

La Fig. 7.7 présente les valeurs de k^g déduites de l'expérience précédente. Nous pouvons remarquer sur cette figure que les valeurs du logarithme du coefficient de perméabilité au gaz tracé en fonction de S^l sont relativement bien alignées. C'est un résultat que confirme la littérature pour les matériaux de type cimentaire ([Abbas 99]).

D'autre part, la valeur maximale de k^g obtenue pour une saturation nulle et que nous appellerons perméabilité intrinsèque au gaz k_{int}^g est de l'ordre de 10^{-15} m^2. C'est une valeur de trois ordres de

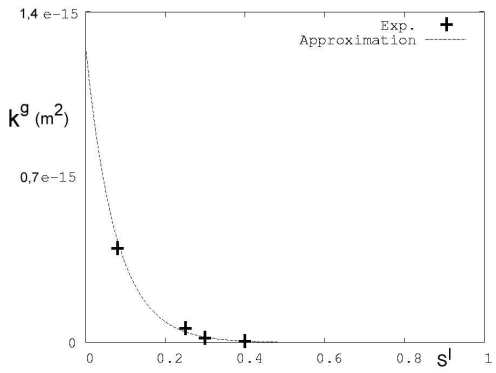


FIG. 7.7 – $K^g(S^l)$ *expérimental et approximation par la relation (7.43)*

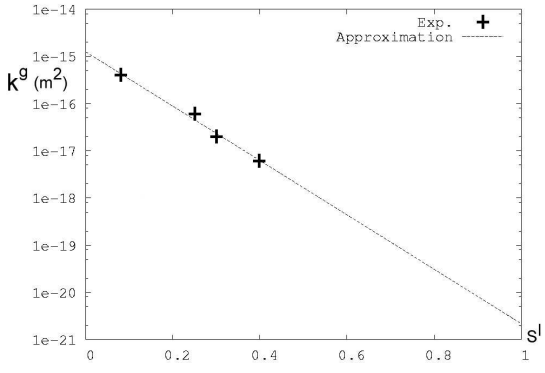


FIG. 7.8 – $K^g(S^l)$ *expérimental et approximation par la relation (7.43) (échelle logarithmique)*

grandeurs plus élevée que k^l_{int}. Ce résultat rejoint les remarques plus théoriques sur les écoulements de fluide en matrice poreuse. En effet, on a coutume d'expliquer cette différence par le "glissement" du gaz en surface du pore. Ce phénomène traduit le fait que le transport d'un gaz à l'échelle des pores, en dehors du transport visqueux qui correspond aux collisions entre molécules, se fait également à travers des collisions entre les molécules et les parois des pores. Le gaz proche de la surface du pore présente donc une vitesse finie. Dans l'écoulement d'un liquide selon la relation classique de Poiseuille qui fait l'hypothèse d'un écoulement laminaire, cette vitesse à la surface du pore est nulle.

Par conséquent, la quantité de gaz s'écoulant à travers un capillaire pour un même gradient de pression sera proportionnellement plus importante que la quantité de liquide. De plus, l'importance des collisions avec la paroi par rapport aux collisions entre molécules sera directement reliée au rapport entre le libre parcours moyen des molécules λ que nous avons décrit et explicité au chapitre 4 et la taille des pores. Nous avons vu alors que λ est inversement proportionnel à la pression

$$\lambda = \frac{a}{P}$$

Cette dépendance implique que la pression du gaz aura une influence sur la valeur de la perméabilité. KLINKENBERG (1941) a établi expérimentalement la relation (7.41) entre les perméabilités intrinsèques au gaz et au liquide.

$$k^l_{int} = \frac{k^g_{int}}{\left(1 + \frac{b}{P^g}\right)} \tag{7.41}$$

faisant intervenir cette dépendence en pression. Cette relation fait intervenir un paramètre b homogène à une pression et dépendant de λ ainsi que de la taille des pores. b augmente lorsque la taille des pores diminue. BAMFORTH (1987) a proposé une relation empirique (7.42) pour b dans le cas des bétons.

$$b = 1,635.10^{-8} {k^l}^{-0,5227} \tag{7.42}$$

En utilisant les relations (7.41) et (7.42) avec la valeur trouvée plus haut pour k^l_{int} et pour une pression de gaz égale à la pression atmosphérique, nous trouvons une valeur théorique de k^g_{int} de $3.10^{-17}\ m^2$. Cette valeur est inférieure à celle trouvée expérimentalement. Cela peut s'expliquer par le fait que la pâte de ciment contient des pores de taille inférieure à ceux du béton pour lequel la relation (7.42) est établie. [Pesavento 00] note d'ailleurs que pour les matériaux à structures internes de très faibles dimensions (comme les pâtes de ciment) les valeurs de k^g_{int} et de k^l_{int} peuvent différer effectivement d'un rapport allant jusqu'à trois ordres de grandeur.

Pour notre modèle, nous utilisons une relation inspirée des résultats expérimentaux précédents.

$$k^g(S^l) = k^g_{int} e^{-13,2566 S^l} \tag{7.43}$$

avec $k^g_{int} = 1,25\ 10^{-15}\ m^2$. La comparaison entre cette relation et les valeurs expérimentales est faite à travers les figures Fig. 7.8 et Fig. 7.7.

Lois de Fick

Diffusion en phase gazeuse Nous avons vu au chapitre 4 que pour un mélange binaire de gaz parfaits (v et a), il existe un coefficient de diffusion $D^g(p_{sg}, p_a)$ permettant d'écrire une relation entre les vitesses des deux espèces :

$$\underline{u}_a - \underline{u}_v = D^g(p_{sg}, p_a)\left(-\frac{1}{p_a}\underline{grad} p_a + \frac{1}{p_{sg}}\underline{grad} p_{sg}\right) \tag{7.44}$$

Comme pour les espèces en phase gazeuse, $\underline{q}_\alpha = \phi^g \underline{u}_\alpha = \phi(1-S)\underline{u}_\alpha$, nous utilisons une forme dérivée de (7.44) pour décrire la différence des flux volumiques dans le milieu poreux en définissant un coefficient de diffusion effectif D^g_ϕ dans le milieu poreux considéré comme continu. D^g_ϕ est donc défini par la relation

$$\underline{q}_a - \underline{q}_v = \phi(1-S) D^g_\phi(p_{sg}, p_a)\left(-\frac{1}{p_a}\underline{grad} p_a + \frac{1}{p_{sg}}\underline{grad} p_{sg}\right) \tag{7.45}$$

D^g_ϕ est souvent décrit dans la littérature comme le produit $\tau D^g(p_{sg}, p_a)$ où τ est un coefficient fonction de la géométrie du milieu poreux et de sa saturation en fluide mouillant et $D^g(p_{sg}, p_a)$ est le coefficient de diffusion en dehors du milieu poreux.

Diffusion en phase liquide Nous avons décrit au chapitre 4 le processus de diffusion dans une phase liquide binaire. Le flux relatif ($\underline{J}_\alpha$) de masse dans un cadre volumique pour une espèce α par rapport à l'autre (β) est donné par

$$\underline{J}_\alpha = c_\alpha(\underline{u}_\alpha - \underline{u}_\beta) = -D^l \underline{grad} c_\alpha \tag{7.46}$$

où c_α est la concentration massique de l'espèce α (en $kg.m^{-3}$) dans la solution. En utilisant les définitions de ce chapitre, c_α se traduit ici par ρ_α.

Nous supposons comme précédemment que le flux de diffusion est réduit d'une part par le coefficient τ et par la diminution de l'espace offert au liquide pour diffuser $\phi^l = S\phi$. Ainsi, nous supposons que dans le milieu poreux,

$$\underline{J}^\phi_\alpha = \phi S \rho_\alpha(\underline{u}_\alpha - \underline{u}_\beta) = -\phi^l \tau D^l \underline{grad} \rho_\alpha$$

soit

$$\rho_\alpha(\underline{q}_\alpha - \underline{q}_\beta) = -\phi^l \tau D^l \underline{grad} \rho_\alpha \tag{7.47}$$

Phénomènes physiques à l'origine de τ τ est appelé *tortuosité* ou encore *résistance à la diffusion.* Ce coefficient reflète la sinuosité du chemin que les molécules de gaz doivent parcourir lorsqu'elles diffusent dans le milieu poreux.

Selon [Allen 85], la diffusion en mileu poreux fait intervenir un grand nombre de phénomènes parmi lesquels :

- diffusion moléculaire retardée du fait de la tortuosité de la matrice solide
- diffusion de taylor, un effet par lequel l'absence de glissement sur les parois entraîne les solutés selon la vitesse moyenne dans les pores de petite taille

- séparation de courant, selon lequel les concentrations de solutés diffèrent aux intersections de conduits de pores
- des déviations de transit du fait de la dispersion de la tortuosité qui provoquent des différence de vitesse moyenne dans la direction de propagation.

Tous ces effets interviennent à l'échelle microscopique. A l'échelle macroscopique dans un milieu poreux, la diffusion d'une espèce par rapport à la vitesse moyenne du fluide est appelée la *dispersion hydrodynamique*. A ce niveau, nous pouvons simplement dire que τ sera fonction de la géométrie du milieu poreux, du rapport entre la taille caractéristique du réseau poreux et de la saturation.

Une expression souvent employée est celle de [Millington 59]

$$\tau(\phi, S) = \phi^{1/3}(1 - S)^{7/3} \tag{7.48}$$

Cette expression, que nous utiliserons ici dans notre modèle, est obtenue à partir de considérations sur la distribution des géométries de pores.

7.2.3 Etablissement des équations de flux en surface

La colle est déposée à la surface du milieu poreux et il existe donc une interface colle/atmosphère de surface importante. Au niveau de cette interface apparaît un phénomène d'évaporation, différent de ce que nous avons pu décrire au chapitre 6 parce que dans la phase gazeuse placée au-dessus de la surface, contrairement à ce qui se passe dans les pores, la pression de saturation en vapeur de solvant n'est jamais atteinte.

Il nous faut donc déterminer à ce niveau un flux d'évaporation correspondant à une situation hors de l'équilibre thermodynamique.

Flux existant dans la phase gazeuse

Comme nous l'avons vu en introduction, le processus d'évaporation correspond à une situation hors équilibre thermodynamique. Si nous reprenons les résultats du chapitre 6 relatifs aux processus thermodynamiques qui ont lieu au sein d'une phase gazeuse contenant de l'air et de la vapeur de solvant, nous pouvons écrire que du fait de l'absence d'équilibre thermodynamique pour le solvant vapeur an dessus de la surface de la colle, des flux de solvant vont apparître dans la phase gazeuse, flux lié à des processus de diffusion résultant de l'existance de gradients de potentiel chimique dans cette phase.

$$\underline{J}^x_{sg} = -D^x N \underline{grad} x_{sg} \tag{7.49}$$

où

- $\underline{J}^x_{sg}$ est le flux molaire relatif du solvant vapeur au sein de la phase gazeuse dans un cadre molaire
- N_i est la quantité de l'espèce i par unité de volume (en $mol.m^{-3}$). $i = a$ pour l'air et $i = sg$ pour la vapeur de solvant. N est la quantité totale de matière $N = N_a + N_{sg}$.
- $x_i = N_i/N$ est la fraction molaire de l'espèce i
- D^x est le coefficient de diffusion mutuelle dans la phase gazeuse. Nous reprenons l'expression numerique (4.108) donnée au chapitre 6 pour cette caractéristique

$$D^g(P^g_a, P_{sg}, T = 298,15K) = \frac{0,000128}{P^g_a + P_{sg}} \tag{7.50}$$

où P^g_a et P_{sg} sont respectivement les pressions partielles de l'air et de la vapeur de solvant.

Flux au niveau de l'interface colle/atmosphère

Diffusion Ce qui nous intéresse dans notre problème est de pouvoir connaître le flux d'évaporation au niveau de l'interface colle/atmosphère *Evap*, c'est-à-dire la masse de solvant quittant la phase liquide par unité de temps et de surface. *Evap* sera une fonction du temps t et de la composition de la colle au niveau de la surface qui sera donnée à travers la valeur de la fraction volumique de polymère en surface de la colle que nous noterons ψ_p^{surf}.

La relation (7.49) explicite le flux de solvant comme une équation aux dérivées partielles. Pour connaître le flux résultant de cette relation au niveau de l'interface, il nous faudra donc intégrer (7.49) sur tout l'espace gazeux en fixant une condition aux limites loin de l'interface et une autre au niveau de l'interface.

Les auteurs [Price 97] choisissent en général de fixer une pression d'équilibre constante à une certaine distance de l'interface. Nous suivrons la même idée en fixant la valeur de P_{sg} à 0 à une distance arbitraire d de l'interface. Cela peut traduire le fait que dans la réalité, les vapeurs de solvant qui peuvent être toxiques pour l'environnement, seront aspirées pour ne pas se dégager dans l'atmosphère.

Nous supposerons que le système a atteint un régime permanent, ce qui signifie que les grandeurs utilisées (pressions, vitesses, etc) sont indépendantes du temps et également que le bilan moalire en tout point permet d'écrire :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -div\,(\underline{J}_i^x) = 0$$

Nous supposerons également que les flux de masse ne sont liés qu'à des flux diffusifs et donc que la pression totale de gaz est constante et égale à la pression atmosphérique P_{atm}.

Enfin, nous supposerons que la surface d'interface est de grande dimension devant d, ce qui nous permet de faire l'hypothèse que les variables du problème ne dépendent que de la direction z, perpendiculaire au plan de l'interface.

Nous choisissons comme inconnues principales les flux massiques des espèces $\underline{J}_\alpha^x(z)$ et les pressions partielles $P_i(z)$.

Nous le problème se ramène alors à

$$\begin{aligned} \underline{J}_{sg}^x(z) &= -D^g(P_{sg}(z), P_a^g(z))\frac{\partial N_{sg}}{\partial z} \\ div\,(\underline{J}_{sg}^x) &= 0 \end{aligned}$$

avec les conditions aux limites à l'interface ($z = 0$) et en $z = d$

$$\begin{aligned} P_{sg}(z=0) &= P_{sg}^{sat}(\psi_p^{surf}) \\ P_{sg}(z=d) &= 0 \end{aligned}$$

Comme la pression totale est constante, la relation (7.50) nous permet d'écrire

$$D^g = \frac{0,000128}{P_{atm}}$$

Il nous suffit donc de résoudre une équation :

$$0 = \frac{\partial^2 N_{sg}}{\partial z^2} \tag{7.51}$$

Ce qui nous permet d'écrire

$$N_{sg}(z) = Az + B \tag{7.52}$$

où A et B sont des constantes déterminées par les conditions aux limites :

- $B = P_{sg}^{sat}(\psi_p^{surf})$

- $A = -P_{sg}^{sat}(\psi_p^{surf})/d$

Nous en déduisons la valeur du flux recherché au niveau de l'interface :

$$Evap(\psi_p^{surf})) = -D^g \frac{d}{dz} N_{sg}(0) = -D^g A = \frac{D^g P_{sg}^{sat}(\psi_p^{surf})}{d} \tag{7.53}$$

Approche par considérations atmosphériques Dans un cas plus général, on ne peut pas utiliser cette expression dans la mesure où les conditions au-dessus de la surface de colle sont loin d'être les conditions idéales présentées ci-dessus (pression totale constante, température constante).

Les auteurs ayant un grand besoin de modéliser l'évaporation de substances volatiles au-dessus d'étandues de liquide sont ceux qui travaillent dans le domaine atmosphérique. Nous pouvons rencontrer dans ce type de littérature un grand nombre d'expressions rendant compte de ce phénomène d'évaporation dans des conditions particulières non idéales.

Echange de masse en surface [Kawamura 87] a proposé la relation suivante qui lie le flux de masse par unité de surface E aux caractéristiques du liquide volatil :

$$E = K_m \frac{M}{RT} P_{sat} \tag{7.54}$$

Dans cette relation, M est la masse molaire de l'espèce considérée et P_{sat} est la pression de vapeur partielle. K_m est appelé le coefficient de transfert de masse (en $m.s^{-1}$) qui dépend des conditions au dessus de la surface du liquide. Par exemple, dans le cas d'études atmosphériques, [Mackay 73] propose la relation

$$K_m = 0,0048 * U^{7/9} * Z^{-1/9} * Sc^{-2/3}$$

avec

- K_m en $m.s^{-1}$
- U vitesse du vent à 10 m de hauteur en $m.s^{-1}$
- Z diamètre de la surface exposée dans la direction du vent (en m)
- $Sc = \frac{\nu}{D}$ nombre de Schmidt qui relie la viscosité cinématique de l'air ν $(1,5.10^{-5} m^2.s^{-1})$ à la diffusivité de la vapeur dans l'air D en $m^2.s^{-1}$

Une correction a été apportée par [Brighton 90] à la relation (7.54) pour prendre en compte les liquides très volatils

$$E_c = E * C$$

avec

$$C = -\frac{P_{sat}}{P_{atm}} ln\left(1 - \frac{P_{atm}}{P_{sat}}\right)$$

Cette expression de E_c n'est valable qu'au temps t=0. Au-delà, la pression de vapeur augmente jusqu'à des distance importantes de la surface d'évaporation et le flux d'évaporation va alors progressivement diminuer.

Evolution au cours du temps Si l'on place un liquide volatil dans un récipient ouvert de type boîte de Pétri et que l'on mesure la variation de la masse totale au cours du temps, la vitesse d'évaporation va varier comme le montrent les points expérimentaux sur la Fig. 7.9 obtenus pour du tétrahydrofuranne déposé à la température de 25°C.

Si l'on suppose une vitesse d'évaporation à l'origine donnée par la relation de la section précédente, on trouve un facteur K_m dans les conditions d'expérience de l'ordre de 6,32 10^{-4} $kg.m^{-2}.s^{-1}$. La droite correspondante est tracée sur la Fig. 7.9.

L'écart progressif par rapport à cette droite qui correspond à une diminution de la vitesse d'évaporation peut s'expliquer par la modification de la composition du gaz au-dessus de la surface liquide.

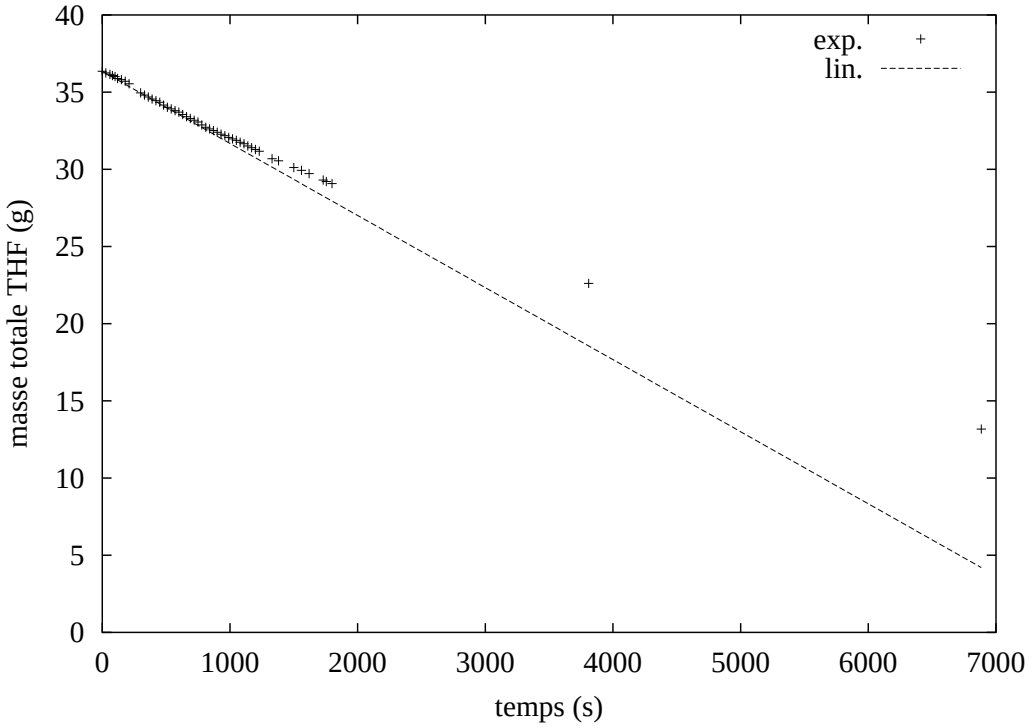


FIG. 7.9 – *Evaporation de THF*

Progressivement, le gradient de concentration en vapeur (moteur de la diffusion de vapeur) diminue, ce qui induit un ralentissement progressif de l'évaporation.

Choix d'une expression de l'évaporation pour notre modèle Compte tenu des remarques précédentes, nous avons choisi pour notre modèle d'adopter l'expression suivante pour le flux d'évaporation $Evap(t)$

$$Evap(\psi_s) = K_{evap} P_{sat}(\psi_s) \tag{7.55}$$

où K_{evap} est une constante déterminée expérimentalement à partir de la mesure expérimentale précédente (Fig. 7.9) et de la valeur de la pression de vapeur saturante du THF pur $P_{sat}(\psi_s = 1)$. Nous trouvons numériquement $K_{evap} = 8,32.10^{-8}\ kg.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$.

Lorsque le polymère est dissout dans le tétrhydrofuranne, la réduction de l'évaporation se traduit par la modification de la valeur de P_{sat}.

Nous avons choisi de ne pas tenir compte de la variation de K_{evap} avec le temps en considérant que la situation au-dessus de la colle reste idéale.

7.2.4 Etablissement des équations de flux dans le milieu poreux

Nous avons pu expliciter dans chaque phase (gaz g ou liquide l)
- d'une part le flux global de la phase résultant de l'apparition de gradients de pression
- d'autre part la différence entre les flux des espèces présentes dans chaque phase. Ce flux différentiel résulte de processus de diffusion mutuelle

Pour l'instant, seuls les flux des expèces ont été définis, à travers les vitesses $\underline{u}_\alpha$ associées. En ce qui concerne les flux de phase, nous leur avons donné une définition à partir des gradients de pression.

Il est nécessaire de relier les flux de phase aux flux d'espèce en décrivant comment les premiers peuvent être définis par rapport aux seconds.

Cela nous permettra de donner une expression explicite aux flux de chaque espèce en tenant compte à la fois des gradients de pression et des gradients de concentration.

Dans la phase gazeuse

Choix d'une vitesse moyenne Plusieurs choix sont possibles pour exprimer une relation entre les flux volumiques des deux espèces a et v et le flux volumique de la phase gazeuse $\underline{q}^g$. Ce sera impérativement une combinaison barycentrique du type

$$\underline{q}^g = \beta_a \underline{q}_a + \beta_v \underline{q}_v \tag{7.56}$$

avec $\beta_a + \beta_v = 1$. Nous utilisons la dissipation due aux mouvements de fluides en prenant en compte trois fluides l, sg, a (7.24). En supposant que chaque fluide est simple et sans interaction avec les autres fluides, nous pouvons écrire pour chacun d'eux séparément la relation (7.26) pour $i = l, sg, a$. Dans ce cas, (7.24) devient

$$\Phi = -\underline{q}^l \underline{grad}(P^l) - \underline{q}_a \underline{grad}(p_a) - \underline{q}_{sg} \underline{grad}(p_{sg}) \geq 0 \tag{7.57}$$

En utilisant (7.56) dans (7.57), nous obtenons pour $\Phi = \Phi_D + \Phi_F$ deux termes distincts Φ_D associée au processus Darcéen et Φ_F associée au processus Fickien. Comme ces mouvements de fluides se font selon deux processus de natures très différentes (Fick et Darcy), nous pouvons faire l'hypothèse que les dissipations associées à ces deux processus soient séparément positives.

$$\begin{aligned} \Phi_D &= -\underline{q}^l \underline{grad}(P^l) - \underline{q}^g \underline{grad}(P^g) \\ \Phi_F &= -(\underline{q}_v - \underline{q}_a)(\beta_a \underline{grad}(p_{sg}) - \beta_v \underline{grad}(p_a)) \end{aligned} \tag{7.58}$$

La relation (7.58) peut être modifiée en tenant compte du fait que le mélange gazeux est supposé idéal et donc que $P_i^g = x_i P^g$ si x_i est la fraction molaire de l'espèce i. (7.58) devient alors

$$\Phi_F = -(\underline{q}_v - \underline{q}_a) P^g x_v x_a \left(\frac{\beta_a}{x_a p_{sg}} \underline{grad}(p_{sg}) - \frac{\beta_v}{x_v p_a} \underline{grad}(p_a) \right) \tag{7.59}$$

Pour que (7.59) ait la forme attendue de la relation (7.45), il est nécessaire que $\beta_i = x_i$.

Nous écrirons donc

$$\underline{q}^g = x_a \underline{q}_a + x_v \underline{q}_v \tag{7.60}$$

Etablissement du flux A partir de (7.60), (7.45) et (7.28), nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} \underline{q}_a &= \frac{k^g(S)}{\eta^g(p_a, p_{sg})} \underline{grad}(P^g) - x_v \phi^g D_\tau^g(p_a, p_{sg}) \left(\frac{1}{p_a} \underline{grad} p_a - \frac{1}{p_{sg}} \underline{grad} p_{sg} \right) \\ \underline{q}_v &= \frac{k^g(S)}{\eta^g(p_a, p_{sg})} \underline{grad}(P^g) - x_a \phi^g D_\tau^g(p_a, p_{sg}) \left(\frac{1}{p_{sg}} \underline{grad} p_{sg} - \frac{1}{p_a} \underline{grad} p_a \right) \end{aligned}$$

Dans la phase liquide

Choix d'une vitesse moyenne Nous rappelons la relation (7.23)

$$\Phi_3 = -\underline{w}_\alpha(s_\alpha \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_\alpha)) \geq 0 \tag{7.61}$$

Pour simplifier la discussion nous ne considérons les espèces de la phase gazeuse que sous la forme d'un gaz simple. En utilisant les remarques précédentes relatives à la phase gazeuse et en particulier la relation (7.26) appliquée au gaz, nous obtenons :

$$\Phi_3 = -\underline{w}_p(s_p \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_p)) - \underline{w}_{sl}(s_{sl} \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_{sl})) - \underline{q}^g \underline{grad}(P^g) \geq 0 \tag{7.62}$$

En utilisant les définitions, nous utilisons une écriture en flux volumiques

$$\Phi_3 = -\rho_p \underline{q}_p(s_p \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_p)) - \rho_{sl} \underline{q}_{sl}(s_{sl} \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_{sl})) - \underline{q}^g \underline{grad}(P^g) \geq 0 \tag{7.63}$$

Si nous enlevons à (7.63) la contribution de Darcy de la phase liquide à la dissipation $-\underline{q}^l \underline{grad}(P^l)$ ainsi que la contribution due au mouvements de phase gazeuse, nous obtenons la formulation de la contribution de Fick de la phase liquide à la dissipation $\Phi_3^l(Fick)$. Nous supposons que ce processus est suffisamment disctinct des autres pour pouvoir écrire que cette contribution est positive.

Nous avons donc à partir de (7.63)

$$\Phi_3^l(Fick) = -\rho_p \underline{q}_p[s_p \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_p)] - \rho_{sl} \underline{q}_{sl}[s_{sl} \underline{grad}(T) + \underline{grad}(g_{sl})] + \underline{q}^l \underline{grad}(P^l) \geq 0 \tag{7.64}$$

Pour chacune des espèces, si m_α est la masse de l'espèce α,

$$g_\alpha = \frac{\partial G}{\partial m_\alpha} = \frac{1}{M_\alpha}\mu_\alpha$$

où M_α est la masse molaire de α.

Nous avons donc

$$dg_\alpha = \frac{1}{M_\alpha}\left(-\frac{\partial S}{\partial n_\alpha}dT + \hat{V}_\alpha dP\right) = -s_\alpha dT + \frac{\hat{V}_\alpha}{M_\alpha}dP$$

si $\hat{V}_\alpha$ est le volume molaire de α.

Ainsi, la relation (7.64) devient

$$\Phi_3^l(Fick) = -\rho_p \underline{q}_p \left(\frac{\hat{V}_p}{M_p}\right) \underline{grad} P^l - \rho_{sl} \underline{q}_{sl} \left(\frac{\hat{V}_{sl}}{M_{sl}}\right) \underline{grad} P^l + \underline{q}^l \underline{grad}(P^l) \geq 0 \tag{7.65}$$

Or, $\rho_\alpha \left(\frac{\hat{V}_\alpha}{M_\alpha}\right)$ représente la fraction volumique de l'espèce α dans la solution que l'on notera ψ_α. La relation (7.65) devient alors

$$\Phi_3^l(Fick) = (\underline{q}^l - \psi_p \underline{q}_p - \psi_{sl} \underline{q}_{sl}) \underline{grad}(P^l) \geq 0 \tag{7.66}$$

Ce qui implique la relation suivante entre le flux volumique de liquide et les flux volumiques des deux espèces présentes.

$$\underline{q}^l = \psi_p \underline{q}_p - \psi_{sl} \underline{q}_{sl} \tag{7.67}$$

Etablissement du flux A partir de (7.67), $\underline{q}_p = \underline{q}^l + \psi_{sl}(\underline{q}_p - \underline{q}_{sl})$ et en utilisant (7.47) et (7.28) nous obtenons

$$\begin{aligned} \underline{q}_p &= -\frac{k^l(S)}{\eta^l(\psi_p)} \underline{grad}(P^l) - \frac{\psi_{sl}}{\rho_p} \phi^l \tau D^l(\psi_p) \underline{grad}(\rho_p) \\ \underline{q}_{sl} &= -\frac{k^g(S)}{\eta^l(\psi_p)} \underline{grad}(P^l) - \frac{\psi_p}{\rho_{sl}} \phi^l \tau D^l(\psi_p) \underline{grad}(\rho_{sl}) \end{aligned}$$

7.3 Conclusions

Nous avons établi dans ce chapitre l'expression des flux volumiques de chaque espèce, ainsi que l'expression des coefficients de perméabilité et de résistance à la diffusion pour chaque phase. Nous avons également relié le flux d'évaporation en surface à la composition de la colle au niveau de cette surface.

Nous récapitulons ici ces relations.

7.3.1 Evaporation en surface

Le flux d'évaporation à l'interface colle/atmosphère $flux_{Evap}(\psi_p^{surf})$ est donné par la relation suivante

$$flux_{Evap}(\psi_p^{surf}) = -D^g \frac{d}{dz} N_{sg}(0) = -D^g A = \frac{D^g P_{sg}^{sat}(\psi_p^{surf})}{d} \tag{7.68}$$

7.3.2 Flux de matière dans le milieu poreux

- Dans la phase gazeuse,

$$\underline{q}_a = \frac{k^g(S)}{\eta^g(p_a, p_{sg})} \underline{grad}(P^g) - x_v \phi (1-S) D_\tau^g(p_a, p_{sg}, S) \left(\frac{1}{p_a} \underline{grad} p_a - \frac{1}{p_{sg}} \underline{grad} p_{sg} \right) \tag{7.69}$$

$$\underline{q}_v = \frac{k^g(S)}{\eta^g(p_a, p_{sg})} \underline{grad}(P^g) - x_a \phi (1-S) D_\tau^g(p_a, p_{sg}, S) \left(\frac{1}{p_{sg}} \underline{grad} p_{sg} - \frac{1}{p_a} \underline{grad} p_a \right) \tag{7.70}$$

  où
  - $k^g(S)$ est la perméabilité au gaz
  - $\eta^g(p_a, p_{sg})$ est la viscosité dynamique de la phase gazeuse
  - $x_i = \frac{p_i}{P^g}$ est la fraction molaire de l'espèce i
  - ϕ est la porosité du milieu poreux
  - $D_\tau^g(p_a, p_{sg}, S) = D^g(p_a, p_{sg})\tau(S)$ est le coefficient de diffusion mutuelle en phase gazeuse dans un milieu poreux de tortuosité $\tau(S)$
- dans la phase liquide,

$$\underline{q}_p = -\frac{k^l(S)}{\eta^l(\psi_p)} \underline{grad}(P^l) - \frac{\psi_{sl}}{\rho_p} \phi S \tau D^l(\psi_p) \underline{grad}(\rho_p) \tag{7.71}$$

$$\underline{q}_{sl} = -\frac{k^l(S)}{\eta^l(\psi_p)} \underline{grad}(P^l) - \frac{\psi_p}{\rho_{sl}} \phi S \tau D^l(\psi_p) \underline{grad}(\rho_{sl}) \tag{7.72}$$

  où
  - $k^l(S)$ est la perméabilité au liquide
  - $\eta^g(\psi_p)$ est la viscosité dynamique de la phase liquide
  - ψ_p est la fraction volumique de polymère
  - $D_\tau^l(\psi_p, S) = D^l(\psi_p)\tau(S)$ est le coefficient de diffusion mutuelle en phase liquide

avec :

$$\tau(\phi, S) = \phi^{1/3}(1-S)^{7/3} \tag{7.73}$$

$$k^l(S) = \sqrt{S}\left[1 - (1 - S^{1/0,42})^0, 42\right]^2 \tag{7.74}$$

$$k^g(S) = k^g_{int} e^{-13,2566S} \tag{7.75}$$

7.3.3 Remarque restrictive importante

Une difficulté apparaît néanmoins dans toute cette étude : la miscibilité importante du THF dans l'eau. Cela implique que dans la réalité des pores partiellement remplis d'eau, le solvant aurait tendance à diffuser dans la phase aqueuse. Nous avons fait le choix dans ce travail de négliger ce phénomène. Ce choix peut être partiellement justifié en remarquant que la quantité de pores remplis d'eau est, comme on l'a vu au 5.4.3, faible devant la quantité de pores envahis par la colle.

Chapitre 8

Modélisation numérique

Introduction

Nous avons établi au chapitre 2 le système d'équations différentielles décrivant l'évolution des variables principales de notre problème. Dans ce chapitre, nous allons décrire une méthode numérique qui a été utilisée pour résoudre ce système.

La partie 8.1 constitue un rappel des équations et des paramètres que nous avons déterminés dans les chapitres précédents. La partie 8.2 décrit le processus de discrétisation en surface suivi. La partie 8.3 donne quelques indications sur la méthode numérique adoptée pour effectuer la discrétisation en temps et procéder à la résolution du système d'équations établi en 8.2.

8.1 Rappel des équations de notre modèle

Nous utilisons ici les équations établies au chapitre 7. Ces équations permettent de décrire l'évolution d'un système constitué de deux fluides bicomposants dans tout l'espace.

Nous définissons ici un problème particulier correspondant à une application probable de notre modèle. Il s'agit de la détermination de l'évolution de la pénétration d'une colle déposée en surface d'un matériau poreux plan comme indiqué sur la Fig. 8.1. Dans la mesure où les dimensions latérales du dépôt de colle sont grandes devant la profondeur de pénétration, nous pouvons suposer par la suite que les variations des différentes grandeurs ne se font que dans une seule direction que nous appellerons x.

Ainsi, le problème devient unidirectionnel de variable x et peut être décrit par le schéma de la Fig. 8.1. Nous appelons S le point correspondant à la surface, I celui de l'interface et enfin F le côté opposé au dépôt de colle. Les positions de ces trois points particuliers sont respectivement x_S, x_I et x_F. On distingue deux zones différentes, en surface ($x_S \leq x \leq x_I$) et dans le milieu poreux ($x_I \leq x \leq x_F$).

8.1.1 Système d'équations à résoudre en surface

Equations au sein de la colle

Le système à résoudre en surface en tout point correspond à un bilan de masse des deux espèces solvant s et polymère p. Comme il s'agit d'un liquide seul en dehors du milieu poreux, la pression va être homogène et égale à la pression atmosphérique. Ne vont donc intervenir que des flux de Fick résultant des gradients de concentration en solvant et en polymère. Ces gradients sont initiés par les processus d'évaporation ayant lieu en surface de la couche de colle et dans le milieu poreux.

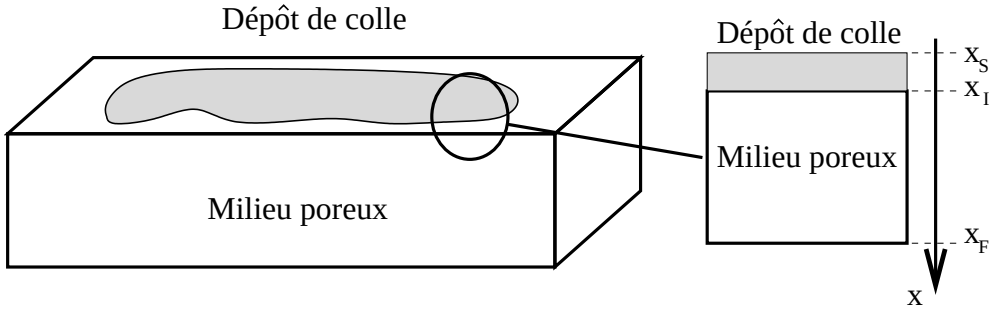


FIG. 8.1 – *Schéma du problème considéré*

Dans ce cas, nous avons vu plus haut l'expression des flux massiques pour chacune des deux espèces.

$$\underline{J}_\alpha = -D^l \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x}$$

Le bilan de masse en tout point s'écrit alors :

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D^l \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial x}\right) \tag{8.1}$$

Dans cette relation,
- $\rho_\alpha(x,t)$ est la concentration massique de l'espèce $\alpha = s, p$ dans la phase liquide de surface.
- D^l est le coefficient de diffusion mutuelle des espèces présentes dans la phase liquide et est une fonction dépendant de la composition locale de la phase liquide.

De plus, nous devons globalement vérifier le bilan en masse en prenant en compte les flux d'évaporation et de pénétration dans le milieu poreux.

Pour cela, il convient de verifier les deux relations suivantes $\forall t$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\int_{x_I}^{x_S} \rho_s dx\right) = Flux_s^{interface}(t) - Evap(t) \tag{8.2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\int_{x_I}^{x_S} \rho_p dx\right) = Flux_p^{interface}(t) \tag{8.3}$$

si
- $Flux_\alpha^{interface}(t)$ est le flux de l'espèce α dans la phase liquide entrant dans le milieu poreux au niveau de l'interface
- $Evap(t)$ est le flux d'évaporation de solvant liquide en surface (au point S).

Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont de type Neumann puisque
- pour pouvoir utiliser la méthode des volumes finis pour le milieu poreux, il nous faut pouvoir disposer des flux de masse à l'interface entre la couche de surface et le milieu poreux.
- nous tenons compte de l'évaporation en surface de la couche de surface qui s'exprime sous forme d'un flux

Cependant, les conditions en x_S et x_I ne peuvent se limiter à de simples égalisations entre le gradient de concentration et l'échange massique avec l'extérieur. En effet, les positions de l'interface et de la surface vont évoluer avec le temps, ce qui conduit à exprimer l'équilibre massique au niveau de ces deux points particuliers sous la forme suivante :

– en $x = x_S$

$$D^l \frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial x_s}{\partial t} = 0 \quad (8.4)$$

$$D^l \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial x_s}{\partial t} + Evap(t) = 0 \quad (8.5)$$

– en $x = x_I$

$$D^l \frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial x_I}{\partial t} + Flux_p^{interface}(t) = 0 \quad (8.6)$$

$$D^l \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial x_I}{\partial t} + Flux_s^{interface}(t) = 0 \quad (8.7)$$

8.1.2 Système d'équations à résoudre dans le milieu poreux

Equations au sein du volume

Le système à résoudre dans le milieu poreux en tout point correspond
– au bilan de masse de chacune des espèces dans chacune des phases,
– à l'équilibre thermodynamique entre le solvant vapeur et le solvant en phase liquide.

$$\phi \frac{\rho^l \partial \omega_p S^l}{\partial t} = -divw_p^l \quad (8.8)$$

$$\phi \frac{\rho^l \partial (1-\omega_p) S^l}{\partial t} = -divw_s^l - \mu_s^{l \to g} \quad (8.9)$$

$$\phi \frac{\partial \rho_s^g (1-S^l)}{\partial t} = -divw_s^g + \mu_s^{l \to g} \quad (8.10)$$

$$\phi \frac{\partial \rho_a^g (1-S^l)}{\partial t} = -divw_a^g \quad (8.11)$$

$$\frac{\rho^l RT}{M_s} dLn(P_s) = \frac{dP_v^{atm}}{d\omega_p} d\omega_p + dP^l \quad (8.12)$$

Dans ces relations,
– S^l est la saturation en phase liquide
– ϕ est la porosité du milieu poreux
– $\mu_s^{l \to g}$ est la masse de solvant passant de la phase liquide à la phase gazeuse par unité de tmps et de volume de milieu poreux
– w_i^j est le flux de masse de l'espèce i dans la phase j
– ρ_s^g est la masse volumique de solvant vapeur
– ρ_a^g est la masse volumique d'air
– M_s est la masse molaire du solvant
– P_s est la pression partielle de vapeur de solvant
– P_v^{atm} est la pression de vapeur saturante de solvant en présence d'air et sous une pression de gaz totale d'une atmosphère.
– P^l est la pression de la phase liquide

Les flux massiques sont donnés pour chaque espèce par la relation trouvée pour le flux volumique au chapitre 7 (à savoir les relations (7.69), (7.70), (7.71) et (7.72)) multipliée par la concentration massique ρ_i. Nous obtenons alors

$$w_p^l = -\frac{k^l(S^l)}{\eta^l(\omega_p)} \rho_p grad(P^l) - \psi_{sl} D^l(\omega_p) f_{diff}^l(S^l) grad(\rho_p)$$

$$
\begin{aligned}
w_s^l &= -\frac{k^l(S^l)}{\eta^l(\omega_p)}(1-\omega_p)\rho^l grad(P^l) - \psi_p D^l(\omega_p) f_{diff}^l(S^l) grad(\rho_{sl}) \\
w_a^g &= -\frac{M_a P_a^g}{RT}\frac{k^g(S^l)}{\eta^g(P_s^g, P_a^g)} grad(P_s^g + P_a^g) - \frac{M_a}{RT} D^g(P_s^g, P_a^g) f_{diff}^g(S^l)\,(P_s^g grad(P_a^g) - P_a^g grad(P_s^g)) \\
w_s^g &= -\frac{M_v P_s^g}{RT}\frac{k^g(S^l)}{\eta^g(P_s^g, P_a^g)} grad(P_s^g + P_a^g) - \frac{M_s}{RT} D^g(P_s^g, P_a^g) f_{diff}^g(S^l)\,(P_a^g grad(P_s^g) - P_s^g grad(P_a^g))
\end{aligned}
$$

Dans ces relations,
- k^l est le coefficient de perméabilité au liquide
- k^g est le coefficient de perméabilité au gaz
- η^l est la viscosité de la phase liquide
- η^l est la viscosité de la phase gazeuse
- f_{diff}^l est le coefficient de résistance à la diffusion en phase liquide dans le milieu poreux
- f_{diff}^g est le coefficient de résistance à la diffusion en phase gazeuse dans le milieu poreux
- P_a^g est la pression d'air

Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont de type Neumann pour l'interface avec la surface et de type mixte (Dirichlet en gaz et Neumann en liquide) pour le côté opposé au dépôt de colle.

Comme aucun gaz n'existe pour $x_S \leq x \leq x_I$, aucun flux gazeux n'apparaîtra au niveau de l'interface. Nous aurons donc au niveau de l'interface avec la surface les quatre flux suivants :

$$
\begin{aligned}
w_p^l(x = x_I) &= Flux_p^{interface}(t) \\
w_s^l(x = x_I) &= Flux_s^{interface}(t) \\
w_a^g(x = x_I) &= 0 \\
w_s^g(x = x_I) &= 0
\end{aligned}
$$

Du côté opposé au dépôt de colle, nous choisissons de garder les différentes valeurs des pressions de gaz constantes et égales à leur valeur initiale, et de considérer les flux de liquide nuls.

$$
\begin{aligned}
w_p^l(x = x_F) &= 0 \\
w_s^l(x = x_F) &= 0 \\
dP_s(x = x_F) &= 0 \\
dP_a^g(x = x_F) &= 0
\end{aligned}
$$

8.1.3 Expression des flux à l'interface

Pour calculer les flux à l'interface surface/milieu poreux, nous utilisons les mêmes expressions que dans le milieu poreux

$$
\begin{aligned}
w_p^l &= -\frac{k^l(S^l)}{\eta^l(\omega_p)}\rho_p grad(P^l) - \psi_{sl} D^l(\omega_p) f_{diff}^l(S^l) grad(\rho_p) \\
w_s^l &= -\frac{k^l(S^l)}{\eta^l(\omega_p)}(1-\omega_p)\rho^l grad(P^l) - \psi_p D^l(\omega_p) f_{diff}^l(S^l) grad(\rho_{sl})
\end{aligned}
$$

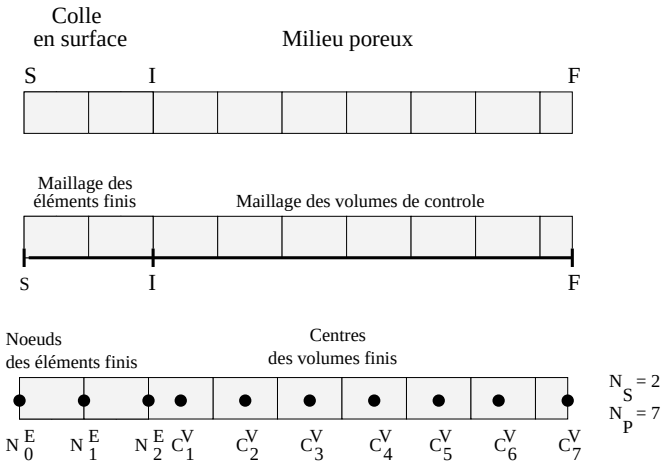


FIG. 8.2 – *Discrétisation 1D du domaine* Ω

en prenant pour valeur de la pression liquide $P^l(x = x_I)$ au noeud correspondant à l'interface la pression atmosphérique.

8.1.4 Expression du flux d'évaporation

Le flux d'évaporation est donné par la relation (7.55) établie au chapitre 7

$$Evap(\psi_s) = K_{evap} P_{sat}(\psi_s)$$

8.2 Méthode de discrétisation en espace

Nous appelons Ω le domaine de calcul 1D représentant l'ensemble de l'espace que nous souhaitons étudier. La Fig. 8.2 illustre la discrétisation de Ω. Ω est séparé en deux sous-domaines, une zone où la colle est en excès (entre la surface S et l'interface I) en surface et une zone de milieu poreux entre l'interface I et le côté opposé au dépôt de colle F. Nous nous intéressons ici à la discrétisation en espace du problème. Ω est recouvert par un nombre fini de segments P_i qui sont des volumes de contrôle. Les points x_i liés à ces volumes P_i sont les points où sont localisées les inconnues discrètes de notre problème.

En surface, nous pouvons discrétiser le volume total en N_S volumes de taille identique T_{surf}. Du fait du processus d'évaporation, T_{surf} va varier avec le temps. Nous allons donc utiliser une méthode d'éléments finis pour rendre compte des phénomènes en surface. Les éléments seront les volumes de contrôle et les frontières de ces volumes en seront les noeuds.

Dans le milieu poreux, au contraire, la taille des volumes T_{poreux} des éléments reste fixe. Nous pouvons donc utiliser la méthode des volumes finis qui se prête bien à ce genre de problèmes. Nous discrétisons donc le milieu poreux en N_P volumes.

8.2.1 Méthode des éléments finis en surface

La méthode suivie ici est inspirée de [Di Martino 98] et a été développée à partir des lectures de [Rao 82] et [Finlayson 72]. Il s'agit de la méthode de pondération des résidus établie par GALERKIN.

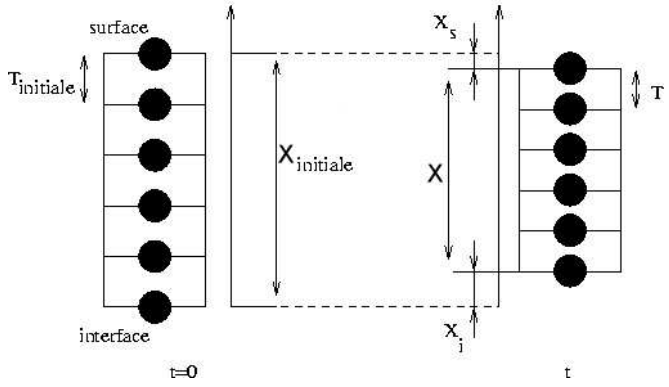


FIG. 8.3 – *Définition des épaisseurs*

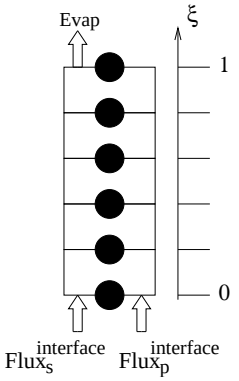


FIG. 8.4 – *Choix de l'orientation dans la modélisation de la surface par éléments finis*

Choix des variables du modèle

Nous choisissons en surface les variables suivantes, que l'on peut voir explicitées sur Fig. 8.3 et Fig. 8.4.

- $\rho^l(x,t)$ est la masse volumique du liquide à la position x et au temps t.
- $\rho_s(x,t) = \rho^l(1-\omega_p)$ est la concentration de solvant dans la solution à la position x et au temps t. De même, $\rho_p(x,t) = \rho^l\omega_p$ est la concentration de polymère dans la solution à la position x et au temps t. $\rho_\alpha(x,t)$ est en $kg.m^{-3}$.
- $X_s(t)$ est la position (en m) de la surface par rapport à sa position originale.
- $X_i(t)$ est la position (en m) de l'interface par rapport à sa position originale.
- $X(t)$ est l'épaisseur de la couche de colle en surface. Cette variable s'exprime en m. X est reliée aux deux variables précédentes par la relation

$$X(t) = X(t=0) + X_s(t) - X_i(t)$$

Adimentionalisation de la profondeur

L'épaisseur de la couche de surface variant avec le temps il est utile d'introduire une variable adimensionalisée pour la position dans cette couche. Nous introduisons donc la variable ξ définie de 0 à 1 par :

$$\xi = \frac{x}{X(t)}$$

et les concentrations massiques c_i définies dans le nouveau système ξ, t :

$$c_i(\xi,t) = \rho_i(\xi X(t), t)$$

Nous pouvons alors réécrire les equations du problème avec ces nouvelles variables

- Le bilan massique local (8.1) devient $\forall \xi, t$

$$X\frac{\partial c_i}{\partial t} - \frac{1}{X}\frac{\partial}{\partial \xi}\left(D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\right) - \xi\frac{dX}{dt}\frac{\partial c_i}{\partial \xi} = 0 \tag{8.13}$$

- Les conditions aux limites en surface pour $\xi = 1$ (8.4) et (8.5) deviennent $\forall t^*$

$$\frac{1}{X}D\frac{\partial c_s}{\partial \xi} + c_s\frac{dX_s}{dt} + Evap(t) \quad = \quad 0 \tag{8.14}$$

$$\frac{1}{X}D\frac{\partial c_p}{\partial \xi} + c_p\frac{dX_s}{dt} = 0 \tag{8.15}$$

– Les conditions aux limites à l'interface pour $\xi = 0$ (8.6) et (8.7) deviennent $\forall t^*$

$$\frac{1}{X}D\frac{\partial c_s}{\partial \xi} + c_s\frac{dX_i}{dt} + Flux_s^{interface} = 0 \tag{8.16}$$

$$\frac{1}{X}D\frac{\partial c_p}{\partial \xi} + c_p\frac{dX_i}{dt} + Flux_p^{interface} = 0 \tag{8.17}$$

– les bilans globaux de masse (8.2) et (8.3) deviennent

$$\frac{dX}{dt}\int_0^1 c_s(\xi,t)d\xi + X\int_0^1 \frac{\partial c_s}{\partial t}d\xi = Flux_s^{interface}(t) - Evap(t) \tag{8.18}$$

$$\frac{dX}{dt}\int_0^1 c_p(\xi,t)d\xi + X\int_0^1 \frac{\partial c_p}{\partial t}d\xi = Flux_p^{interface}(t) \tag{8.19}$$

Discrétisation en espace

Formulation faible L'équation principale à résoudre est (8.13) que nous réécrivons sous la forme

$$X^2\dot{c_i} - \frac{\partial}{\partial \xi}\left(D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\right) - \xi X\dot{X}\frac{\partial c_i}{\partial \xi} = 0 \quad \forall \xi, t \tag{8.20}$$

La formulation faible de (8.20) est obtenue en multipliant cette relation par une fonction test $\theta(\xi)$ et en intégrant le produit sur tout le domaine $\Omega = [0,1]$.

$$\int_\Omega X^2\dot{c_i}(\xi,t)\theta(\xi)d\xi - \int_\Omega \left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\right) - \xi X\dot{X}\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\right]\theta(\xi)d\xi = 0 \tag{8.21}$$

Nous utilisons une intégration par parties pour faire disparaître le terme de divergence des flux. Cette méthode est pratique dans la mesure où elle permet d'introduire les conditions aux limites (8.14), (8.15), (8.16) et (8.17) dans l'équation d'une manière naturelle.

$$\begin{aligned} 0 &= \int_\Omega X^2\dot{c_i}(\xi,t)\theta(\xi)d\xi - \int_\Omega \frac{\partial}{\partial \xi}\left(D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\right)\theta(\xi)d\xi - \int_\Omega \xi X\dot{X}\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\theta(\xi)d\xi \\ &= \int_\Omega X^2\dot{c_i}(\xi,t)\theta(\xi)d\xi - \left[D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\theta(\xi)\right]_0^1 + \int_\Omega \left(D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\right)\frac{\partial \theta}{\partial \xi}d\xi - \int_\Omega \xi X\dot{X}\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\theta(\xi)d\xi \end{aligned}$$

Choix des éléments Nous utilisons une discrétisation du domaine en $N_S - 1$ éléments (Fig. 8.5) (et donc N_S noeuds) (ξ_1^e, ξ_2^e) où ξ_1^e et ξ_2^e sont les coordonnées des frontières gauche et droite de l'élément e. Les fonctions de base et de test sont choisies comme étant l'espace des fonctions linéaires par morceaux qui sont définies en coordonnées locales par les fonctions de base dans chaque élément e

$$\Psi_1^e(z) = \frac{1-z}{2} \qquad \Psi_2^e(z) = \frac{1+z}{2}$$

Les coordonnées locales sont reliées aux coordonnées globales par

$$z(\xi) = \frac{2\xi - (\xi_1^e + \xi_2^e)}{\xi_2^e - \xi_1^e}$$

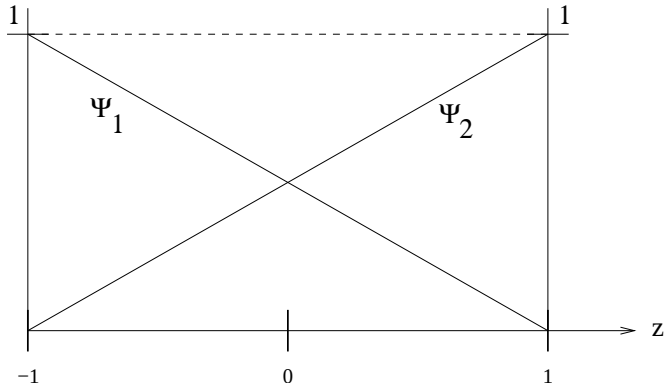


FIG. 8.5 – *Elément linéaire et fonctions associées*

L'espace de base est utilisé pour effectuer une approximation $\tilde{c}_i$ de la solution c_i comme suit :

$$\tilde{c}_i(\xi,t) = \sum_{j=1}^{N_S} c_i^j(t)\Psi_j(z(\xi)) \tag{8.22}$$

Les intégrations sont évaluées par élément :

$$\int_\Omega d\xi = \sum_{e=1}^{N_S-1} \int_{\xi_1^e}^{\xi_2^e} d\xi \tag{8.23}$$

Discrétisation de la formulation faible

En utilisant (8.22) et (8.23), nous obtenons pour n'importe quelle fonction $\theta(\xi)$

$$\sum_{e=1}^{N_S-1} \int_{\xi_1^e}^{\xi_2^e} X^2 \dot{c}_i(\xi,t)\theta(\xi)d\xi - \left[D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\theta(\xi)\right]_0^1 + \sum_{e=1}^{N_S-1} \int_{\xi_1^e}^{\xi_2^e} \left(D\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\right)\frac{\partial \theta}{\partial \xi}d\xi - \sum_{e=1}^{N_S-1} \int_{\xi_1^e}^{\xi_2^e} \xi X\dot{X}\frac{\partial c_i}{\partial \xi}\theta(\xi)d\xi = 0$$

Nous choisissons successivement pour $\theta(\xi)$ les fonctions $\Psi_j(\xi)$ avec $1 \le j \le N_S$. Dans ce cas, nous obtenons à partir de la relation précédente les $2N_S$ résidus suivants :

– pour $j = 1$,

$$\begin{aligned}
&X^2\frac{\xi_2^e-\xi_1^e}{2}\left(+\dot{c}_i^2\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\Psi_1(z)dz + \dot{c}_i^1\int_{-1}^{1}\Psi_1(z)\Psi_1(z)dz\right)\\
-X\left(Flux_s^{interface}(t) + c_i^1\dot{X}_i\right) + \frac{2}{(\xi_2^e-\xi_1^e)}&\left(c_i^1D(c_i^1)\int_{-1}^{1}\Psi_1(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz\right.\\
+c_i^1D(c_i^2)\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz &+ c_i^2D(c_i^1)\int_{-1}^{1}\Psi_1(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz\\
&\left.+c_i^2D(c_i^2)\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz\right)\\
-X\dot{X}\frac{\xi_2^e-\xi_1^e}{2}&\left(c_i^1\int_{-1}^{1}z\Psi_1(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz + c_i^2\int_{-1}^{1}z\Psi_1(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz\right)\\
-X\dot{X}\frac{\xi_2^e+\xi_1^e}{2}&\left(c_i^1\int_{-1}^{1}\Psi_1(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz + c_i^2\int_{-1}^{1}\Psi_1(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz\right)
\end{aligned}$$

– pour $2 \leq j \leq N_S - 1$,

$$X^2 \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{2} \left(\dot{c}_i^j \int_{-1}^{1} \Psi_2(z)\Psi_2(z)dz + \dot{c}_i^{j-1} \int_{-1}^{1} \Psi_1(z)\Psi_2(z)dz \right.$$
$$\left. + \dot{c}_i^{j+1} \int_{-1}^{1} \Psi_1(z)\Psi_2(z)dz + \dot{c}_i^j \int_{-1}^{1} \Psi_2(z)\Psi_2(z)dz \right)$$
$$+ \frac{2}{(\xi_2^e - \xi_1^e)} \left(c_i^j D(c_i^j) \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + \right.$$
$$c_i^j D(c_i^{j-1}) \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz$$
$$c_i^{j-1} D(c_i^j) \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + c_i^{j-1} D(c_i^{j-1}) \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz$$
$$+ c_i^j D(c_i^j) \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz$$
$$c_i^j D(c_i^{j+1}) \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz + c_i^{j+1} D(c_i^j) \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz$$
$$\left. + c_i^{j+1} D(c_i^{j+1}) \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz \right)$$
$$- X\dot{X} \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{2} \left(c_i^j \int_{-1}^{1} z\Psi_1(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz + c_i^{j+1} \int_{-1}^{1} z\Psi_1(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz \right.$$
$$\left. + c_i^j \int_{-1}^{1} z\Psi_2(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + c_i^{j-1} \int_{-1}^{1} z\Psi_2(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz \right)$$
$$- X\dot{X} \frac{\xi_2^e + \xi_1^e}{2} \left(c_i^j \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + c_i^{j-1} \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz \right)$$
$$- X\dot{X} \frac{\xi_3^e + \xi_2^e}{2} \left(c_i^j \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} + c_i^{j+1} \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz \right)$$

– pour $j = N_S$,

1. pour le solvant

$$X^2 \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{2} \left(\dot{c}_s^{N_S} \int_{-1}^{1} \Psi_2(z)\Psi_2(z)dz + \dot{c}_s^{N_S-1} \int_{-1}^{1} \Psi_2(z)\Psi_1(z)dz \right)$$
$$+ X \left(c_s^{N_S} \dot{X}_s + Evap(t) \right)$$
$$+ \frac{2}{(\xi_2^e - \xi_1^e)} \left(c_s^{N_S} D(c_s^{N_S}) \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + \right.$$
$$c_s^{N_S} D(c_s^{N_S-1}) \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz$$
$$c_s^{N_S-1} D(c_s^{N_S}) \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + c_s^{N_S-1} D(c_s^{N_S-1}) \int_{-1}^{1} \Psi_1(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz \Big)$$
$$- X\dot{X} \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{2} \left(c_s^{N_S} \int_{-1}^{1} z\Psi_2(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + c_s^{N_S-1} \int_{-1}^{1} z\Psi_2(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz \right)$$
$$- X\dot{X} \frac{\xi_2^e + \xi_1^e}{2} \left(c_s^{N_S} \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_2(z)}{dz} dz + c_s^{N_S-1} \int_{-1}^{1} \Psi_2(z) \frac{d\Psi_1(z)}{dz} dz \right)$$

2. pour le polymère

$$
\begin{aligned}
X^2\frac{\xi_2^e-\xi_1^e}{2}\left(\dot{c}_p^{N_S}\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\Psi_2(z)dz+\dot{c}_p^{N_S-1}\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\Psi_1(z)dz\right)&\\
+Xc_p^{N_S}\dot{X}_s&\\
+\frac{2}{(\xi_2^e-\xi_1^e)}\left(c_p^{N_S}D(c_p^{N_S})\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz+\right.&\\
c_p^{N_S}D(c_p^{N_S-1})\int_{-1}^{1}\Psi_1(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz&\\
\left.c_p^{N_S-1}D(c_p^{N_S})\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz+c_p^{N_S-1}D(c_p^{N_S-1})\int_{-1}^{1}\Psi_1(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz\right)&\\
-X\dot{X}\frac{\xi_2^e-\xi_1^e}{2}\left(c_p^{N_S}\int_{-1}^{1}z\Psi_2(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz+c_p^{N_S-1}\int_{-1}^{1}z\Psi_2(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz\right)&\\
-X\dot{X}\frac{\xi_2^e+\xi_1^e}{2}\left(c_p^{N_S}\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\frac{d\Psi_2(z)}{dz}dz+c_p^{N_S-1}\int_{-1}^{1}\Psi_2(z)\frac{d\Psi_1(z)}{dz}dz\right)&
\end{aligned}
$$

En utilisant les expressions des fonctions Ψ_i^e, nous pouvons donner des expressions plus simples à ces relations en calculant les expressions numériques des différentes intégrales intervenant dans les équations précédentes si

$$\left[\int_{-1}^{1}f_if_jdz\right]=\begin{bmatrix}\int_{-1}^{1}f_1f_1dz & \int_{-1}^{1}f_2f_1dz\\ \int_{-1}^{1}f_1f_2dz & \int_{-1}^{1}f_2f_2dz\end{bmatrix}$$

nous obtenons successivement

$$\int_{-1}^{1}\psi_i\psi_jdz=\frac{1}{3}\begin{bmatrix}2&1\\1&2\end{bmatrix}$$

$$\int_{-1}^{1}\frac{d\psi_i}{dz}\frac{d\psi_j}{dz}\psi_kdz=\frac{1}{4}\begin{bmatrix}1&-1\\-1&1\end{bmatrix}\forall k$$

$$\int_{-1}^{1}z\psi_i\frac{d\psi_j}{dz}dz=\frac{1}{6}\begin{bmatrix}1&-1\\-1&1\end{bmatrix}$$

$$\int_{-1}^{1}\psi_i\frac{d\psi_j}{dz}dz=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}-1&-1\\1&1\end{bmatrix}$$

Nous obtenons ainsi N_S relations dont les inconnues sont les valeurs c_i^j $1\leq j\leq N_S$

- pour $j=1$,

$$
\begin{aligned}
X^2\frac{\xi_2^e-\xi_1^e}{6}\left(+\dot{c}_i^2+2\dot{c}_i^1\right)\qquad&+X\left(c_i^1\dot{X}_i+Flux_i^{interface}(t)\right)\\
&+\frac{1}{2(\xi_2^e-\xi_1^e)}\left(c_i^1D(c_i^1)+c_i^1D(c_i^2)-c_i^2D(c_i^1)-c_i^2D(c_i^2)\right)\\
&-X\dot{X}\frac{\xi_2^e-\xi_1^e}{12}\left(c_i^1-c_i^2\right)-X\dot{X}\frac{\xi_2^e+\xi_1^e}{4}\left(c_i^2-c_i^1\right)
\end{aligned}
\tag{8.24}
$$

- pour $2\leq j\leq N_S-1$,

$$
X^2\frac{\xi_2^e-\xi_1^e}{6}\left(4\dot{c}_i^j+\dot{c}_i^{j-1}+\dot{c}_i^{j+1}\right)\qquad+\frac{1}{2(\xi_2^e-\xi_1^e)}\left(c_i^jD(c_i^j)+c_i^jD(c_i^{j-1})-c_i^{j-1}D(c_i^j)-c_i^{j-1}D(c_i^{j-1})+\right.
$$

$$
\begin{aligned}
& c_i^j D(c_i^j) + c_i^j D(c_i^{j+1}) - c_i^{j+1} D(c_i^j) - c_i^{j+1} D(c_i^{j+1}) \Big) \\
& - X\dot{X} \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{12} \left(2c_i^j - c_i^{j-1} - c_i^{j+1} \right) \\
& - X\dot{X} \frac{\xi_3^e + \xi_2^e}{4} \left(c_i^{j+1} - c_i^j \right) - X\dot{X} \frac{\xi_1^e + \xi_2^e}{4} \left(c_i^j - c_i^{j-1} \right)
\end{aligned} \tag{8.25}
$$

– pour $j = N_S$,

$$
\begin{aligned}
X^2 \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{6} \left(2\dot{c}_s^{N_S} + \dot{c}_s^{N_S-1} \right) \quad & + X \left(c_s^{N_S} \dot{X}_s + Evap(t) \right) \\
& + \frac{1}{2(\xi_2^e - \xi_1^e)} \left(c_s^{N_S} D(c_s^{N_S}) + c_s^{N_S} D(c_s^{N_S-1}) \right. \\
& \left. - c_s^{N_S-1} D(c_s^{N_S}) - c_s^{N_S-1} D(c_s^{N_S-1}) \right) \\
& - X\dot{X} \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{12} \left(c_s^{N_S} - c_s^{N_S-1} \right) - X\dot{X} \frac{\xi_2^e + \xi_1^e}{4} \left(c_s^{N_S} - c_s^{N_S-1} \right)
\end{aligned} \tag{8.26}
$$

$$
\begin{aligned}
X^2 \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{6} \left(2\dot{c}_p^{N_S} + \dot{c}_p^{N_S-1} \right) \quad & + X c_p^{N_S} \dot{X}_s \\
& + \frac{1}{2(\xi_2^e - \xi_1^e)} \left(c_p^{N_S} D(c_p^{N_S}) + c_p^{N_S} D(c_p^{N_S-1}) \right. \\
& \left. - c_p^{N_S-1} D(c_p^{N_S}) - c_p^{N_S-1} D(c_p^{N_S-1}) \right) \\
& - X\dot{X} \frac{\xi_2^e - \xi_1^e}{12} \left(c_p^{N_S} - c_p^{N_S-1} \right) - X\dot{X} \frac{\xi_2^e + \xi_1^e}{4} \left(c_p^{N_S} - c_p^{N_S-1} \right)
\end{aligned} \tag{8.27}
$$

Discrétisation des bilans de masses globaux

Les relations (8.18) et (8.19) deviennent sous une forme discrétisée :

$$
\frac{\dot{X}}{2} \left(c_s^1 + 2 \sum_{i=2}^{N_S} c_s^i + c_s^{N_S} \right) + \frac{X}{2} \left(\dot{c}_s^1 + 2 \sum_{i=2}^{N_S} \dot{c}_s^i + \dot{c}_s^{N_S} \right) = Flux_s^{interface}(t) - Evap(t) \tag{8.28}
$$

$$
\frac{\dot{X}}{2} \left(c_p^1 + 2 \sum_{i=2}^{N_S} c_p^i + c_p^{N_S} \right) + \frac{X}{2} \left(\dot{c}_p^1 + 2 \sum_{i=2}^{N_S} \dot{c}_p^i + \dot{c}_p^{N_S} \right) = Flux_p^{interface}(t) \tag{8.29}
$$

Bilan

A ce point, nous disposons d'un système de $2N_S + 2$ équations différentielles partielles :
– les $2N_S$ équations (8.24), (8.26), (8.27) et (8.25) traduisant les bilans massiques locaux.
– les 2 relations (8.28) et (8.29) traduisant les bilans massiques globaux
Notre problème à $2N_S + 2$ inconnues ($c_j^i(t)$ $(i = s, p)$, $X_s(t)$ et $X_i(t)$) est donc bien posé.

8.2.2 Méthode des volumes finis dans le milieu poreux

Cette méthode est inspirée de [Mainguy 99].

Discrétisation

La discrétisation en volumes de contrôle du milieu poreux est indiquée sur la Fig. 8.2. Nous définissons N_P volumes finis et donc N_P centres de ces volumes finis.

Le fait de fixer une demi longueur au dernier volume de contrôle placé à l'extrémité F permet de garder un pas constant entre les centres x_i $(1 \leq i \leq N_P)$ et de pouvoir facilement appliquer les conditions aux limites de type Dirichlet pour les gaz en ce point.

Pour un volume de contrôle P_i, nous utilisons les notations suivantes :

- l_i est longueur du volume P_i
- si P_j est un volume de contrôle adjacent à P_i, $d_{ij} = |x_i - x_j|$ est la distance entre les centres de ces deux volumes

Les inconnues S^l, ψ_p, P_a^g, P_s^g, $\mu_s^{l\to g}$, m_p^{ads} et λ_p localisées au point x_i du volume de contrôle P_i appartenant au milieu poreux sont notés respectivement $\{S^l\}_i$, $\{\psi_p\}_i$, $\{P_a^g\}_i$, $\{P_s^g\}_i$, $\{\mu_s^{l\to g}\}_i$ et $\{m_p^{ads}\}_i$.

Remarque

Nous préférons par la suite employer une description du mélange en termes de fraction volumique ψ_α plutôt qu'en termes de fraction massique ω_α. En effet, cette description permet de s'affranchir de la détermination d'une relation complexe entre la masse volumique ρ^l du liquide et sa composition dans la mesure où l'on a fait auparavant l'hypothèse que le mélange liquide était idéal. Si l'on note ρ_α^0 la masse volumique de l'espèce α pure les relations traduisant les bilans de masse (8.8) et (8.9) se simplifient en effet en

$$\phi\rho_\alpha^0 \frac{\partial \psi_\alpha S^l}{\partial t} = -div(w_\alpha^l)$$

relation qui n'inclut plus dans la dérivée en temps que deux termes (la fraction volumique et la saturation) au lieu de trois comme précédemment (saturation, fraction massique et masse volumique de la phase liquide)

Ecriture du schéma de résolution en espace

En tout point du milieu $(2 \leq i \leq N_P - 1)$ Nous choisissons se procéder à une résolution de type explicite du système d'équations Ce choix nous permet de transformer les relations précédentes en un système discrétisé pour $2 \leq i \leq N_P - 1$:

$$\begin{aligned}
\phi\rho_p l_i \left(\{S^l\}_i\{\dot{\psi_p}\}_i + \{\psi_p\}_i\{\dot{S^l}\}_i\right) &= -\frac{\{w_p^l\}_{i,i+1} - \{w_p^l\}_{i-1,i}}{d} \\
\phi\rho_s l_i \left(\{S^l\}_i\{\dot{\psi_s}\}_i + \{\psi_s\}_i\{\dot{S^l}\}_i\right) &= -\frac{\{w_s^l\}_{i,i+1} - \{w_s^l\}_{i-1,i}}{d} + \{\mu_s^{l\to g}\}_i \\
\phi\frac{M_v}{RT} l_i \left(\{S^g\}_i\{\dot{P_s^g}\}_i + \{\dot{S^g}\}_i\{P_s^g\}_i\right) &= -\frac{\{w_s^g\}_{i,i+1} - \{w_s^g\}_{i-1,i}}{d} - \{\mu_s^{l\to g}\}_i \\
\phi\frac{M_a}{RT} l_i \left(\{\dot{S^g}\}_i\{P_a^g\}_i + \{P_a^g\}_i\{\dot{S^g}\}_i\right) &= -\frac{\{w_a^g\}_{i,i+1} - \{w_a^g\}_{i-1,i}}{d} \\
\frac{\rho^l RT}{M_v}\frac{\{\dot{P_s^g}\}_i}{\{P_s^g\}_i} &= \frac{dP_v^{atm}}{d\psi_p}\{\dot{\psi_p}\}_i + \{\dot{P^l}\}_i
\end{aligned}$$

les flux massiques sont donnés pour $1 \leq i \leq N_P - 2$ par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
\{w_p^l\}_{i,i+1} = &-\rho_p \frac{\{\psi_p\}_i + \{\psi_p\}_{i+1}}{2} \frac{k^l(\{S^l\}_i) + k^l(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{2}{\eta^l(\{\psi_p\}_i) + k^l(\{\psi_p\}_{i+1})} \frac{\{P^l\}_{i+1} - \{P^l\}_i}{d} \\
&-\rho_p \frac{\{\psi_p\}_i + \{\psi_p\}_{i+1}}{2} \frac{D^l(\{\psi_p\}_i) + D^l(\{\psi_p\}_{i+1})}{2} \frac{f_{diff}^l(\{S^l\}_i) + f_{diff}^l(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{\{\psi_p\}_{i+1} - \{\psi_p\}_i}{d}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\{w_s^l\}_{i,i+1} &= -\rho_s \frac{\{\psi_s\}_i + \{\psi_s\}_{i+1}}{2} \frac{k^l(\{S^l\}_i) + k^l(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{2}{\eta^l(\{\psi_p\}_i) + k^l(\{\psi_p\}_{i+1})} \frac{\{P^l\}_{i+1} - \{P^l\}_i}{d} \\
&\quad -\rho^l \frac{\{\psi_p\}_i + \{\psi_p\}_{i+1}}{2} \frac{D^l(\{\psi_p\}_i) + D^l(\{\psi_p\}_{i+1})}{2} \frac{f^l_{diff}(\{S^l\}_i) + f^l_{diff}(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{\{\psi_s\}_{i+1} - \{\psi_s\}_i}{d} \\
\{w_a^g\}_{i,i+1} &= -\frac{M_a}{RT} \frac{\{P_a^g\}_i + \{P_a^g\}_{i+1}}{2} \frac{k^g(\{S^l\}_i) + k^g(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{2}{\eta^g(\{P_s^g\}_i, \{P_a^g\}_i) + \eta^g(\{P_s^g\}_{i+1}, \{P_a^g\}_{i+1})} \\
&\quad \frac{\{P^g\}_{i+1} - \{P^g\}_i}{d} \\
&\quad -\frac{M_a}{RT} D^g\left(\frac{\{P^g\}_i + \{P^g\}_{i+1}}{2}\right) \frac{f^g_{diff}(\{S^l\}_i) + f^g_{diff}(\{S^l\}_{i+1})}{2} \\
&\quad \left(\frac{\{P_s^g\}_{i+1} + \{P_s^g\}_i}{2} \frac{\{P_a^g\}_{i+1} - \{P_a^g\}_i}{d} - \frac{\{P_a^g\}_{i+1} + \{P_a^g\}_i}{2} \frac{\{P_s^g\}_{i+1} - \{P_s^g\}_i}{d} \right) \\
\{w_s^g\}_{i,i+1} &= -\frac{M_s}{RT} \frac{\{P_s^g\}_i + \{P_s^g\}_{i+1}}{2} \frac{k^g(\{S^l\}_i) + k^g(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{2}{\eta^g(\{P_s^g\}_i, \{P_a^g\}_i) + \eta^g(\{P_s^g\}_{i+1}, \{P_a^g\}_{i+1})} \\
&\quad \frac{\{P^g\}_{i+1} - \{P^g\}_i}{d} \\
&\quad -\frac{M_s}{RT} D^g\left(\frac{\{P^g\}_i + \{P^g\}_{i+1}}{2}\right) \frac{f^g_{diff}(\{S^l\}_i) + f^g_{diff}(\{S^l\}_{i+1})}{2} \\
&\quad \left(\frac{\{P_a^g\}_{i+1} + \{P_a^g\}_i}{2} \frac{\{P_s^g\}_{i+1} - \{P_s^g\}_i}{d} - \frac{\{P_s^g\}_{i+1} + \{P_s^g\}_i}{2} \frac{\{P_a^g\}_{i+1} - \{P_a^g\}_i}{d} \right)
\end{aligned}
$$

Dans ces relations, les grandeurs suivantes sont calculées :

$$
\begin{aligned}
\{S^g\}_i = 1 - \{S^l\}_i \qquad & \{\psi_s\}_i = 1 - \{\psi_p\}_i \\
\{\psi_s\}_i = 1 - \{\psi_p\}_i \qquad & \{P^g\}_i = \{P_s^g\}_i + \{P_a^g\}_i \\
\{P^l\}_i = \{P^g\}_i - p_c(\{S^l\}_i, \{\psi_p\}_i) & \qquad (8.30) \\
\{\dot{P^l}\}_i = \{\dot{P_a^g}\}_i + \{\dot{P_s^g}\}_i - \frac{\partial p_c}{\partial S^l}\{\dot{S^l}\}_i - \frac{\partial p_c}{\partial \psi_p}\{\dot{\psi_p}\}_i &
\end{aligned}
$$

Conditions aux limites Des résidus particuliers sont établis au niveau des limites du sous-domaine correspondant au milieu poreux.

Conditions à l'interface I A l'interface entre le milieu poreux et la couche de surface, il faut définir la forme des flux de matière liquide, puisque l'on suppose que les flux de matière gazeuse sont nuls. Pour pouvoir employer le même type de relation que précédemment pour l'intérieur du milieu poreux, il nous faut pouvoir définir une grandeur particulière : la saturation en liquide dans le volume de contrôle de surface en contact avec le milieu ${S^l}_{i_S}$.

Nous définissons donc des valeurs discrétisées de cette valeur : $\{S^l\}_{i_S}$.

$$
\begin{aligned}
Flux_p^{interface} &= -\rho_p \frac{\{\psi_p\}_i + \{\psi_p\}_{i+1}}{2} \frac{k^l(\{S^l\}_i) + k^l(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{2}{\eta^l(\{\psi_p\}_i) + k^l(\{\psi_p\}_{i+1})} \frac{\{P^l\}_{i+1} - \{P^l\}_i}{d} \\
Flux_s^{interface} &= -\rho_s \frac{\{\psi_s\}_i + \{\psi_s\}_{i+1}}{2} \frac{k^l(\{S^l\}_i) + k^l(\{S^l\}_{i+1})}{2} \frac{2}{\eta^l(\{\psi_p\}_i) + k^l(\{\psi_p\}_{i+1})} \frac{\{P^l\}_{i+1} - \{P^l\}_i}{d}
\end{aligned}
$$

La valeur de ${S^l}_{i_s}$ est imposée au cours du temps. Sa signification physique est le temps de dépôt de la colle en surface c'est-à-dire le temps mis pour mouiller la surface et y obtenir une saturation maximale.

Ce temps est théoriquement très court. Nous l'avons estimé arbitrairement à cinq secondes et nous avons utilisé une fonction C^1 polynomiale par morceaux pour représenter l'évolution de ${S^l}_{i_s}(t)$ de ${S^l}_{init}$ à ${S^l}_{max}$ entre $t_0 = 0$ et $t_f = 5s$:

$$\begin{aligned}
{S^l}_{i_s} - {S^l}_{init} &= 2\Delta {S^l}_{i_s} \left(\tfrac{t-t_0}{t_f-t_0}\right)^2 && t_0 \leq t \leq \tfrac{t_f+t_0}{2} \\
{S^l}_{i_s} - {S^l}_{init} &= \Delta {S^l}_{i_s} \left[1 - 2\left(\tfrac{t_f-t}{t_f-t_0}\right)^2 \tfrac{t_f+t_0}{2}\right] && \leq t \leq t_f \\
{S^l}_{i_s} &= {S^l}_{max} && t_f \leq t
\end{aligned}$$

Une fois définis ces deux flux, l'écriture des résidus au niveau de l'élément P_1 s'écrit de manière similaire à précédemment :

$$\begin{aligned}
\phi\rho_p l_1 \left(\{S^l\}_1\{\dot{\psi_p}\}_1 + \{\psi_p\}_1\{\dot{S^l}\}_1\right) &= -\frac{\{w_p^l\}_{1,2}}{d/2} + Flux_p^{interface} - \\
\phi\rho_s l_1 \left(\{S^l\}_1\{\dot{\psi_s}\}_1 + \{\psi_s\}_1\{\dot{S^l}\}_1\right) &= -\frac{\{w_s^l\}_{1,2}}{d/2} + Flux_s^{interface} + \{\mu_s^{l\to g}\}_1 \\
\phi\frac{M_v}{RT} l_1 \left(\{S^g\}_1\{\dot{P_s^g}\}_1 + \{\dot{S^g}\}_1\{P_s^g\}_1\right) &= -\frac{\{w_s^g\}_{1,2}}{d/2} - \{\mu_s^{l\to g}\}_1 \\
\phi\frac{M_a}{RT} l_1 \left(\{\dot{S^g}\}_1\{P_a^g\}_1 + \{P_a^g\}_1\{\dot{S^g}\}_1\right) &= -\frac{\{w_a^g\}_{1,2}}{d/2} \\
\frac{\rho^l RT}{M_v}\frac{\{\dot{P_s^g}\}_1}{\{P_s^g\}_1} &= \frac{dP_v^{atm}}{d\psi_p}\{\dot{\psi_p}\}_1 + \{\dot{P^l}\}_1
\end{aligned}$$

Nous utiliserons également les relations (8.30) avec $i = 1$.

Conditions au point F Au point F, nous avons choisi de garder constantes les pressions des deux espèces en phase gazeuse et de considérer comme nuls les flux d'espèce en phase liquide quittant le milieu poreux. Cela traduit le fait que la pression de liquide à l'intérieur du milieu poreux sera toujours inférieure à celle du liquide éventuel à l'extérieur, liquide qui n'est d'ailleurs pas présent et qui ne peut donc pas entraîner de flux.

Les résidus peuvent donc s'écrire au point F :

$$\begin{aligned}
\phi\rho_p l_{N_P} \left(\{S^l\}_{N_P}\{\dot{\psi_p}\}_{N_P} + \{\psi_p\}_{N_P}\{\dot{S^l}\}_{N_P}\right) &= -\{w_p^l\}_{N_P-1,N_P} d \\
\phi\rho_s l_{N_P} \left(\{S^l\}_{N_P}\{\dot{\psi_s}\}_{N_P} + \{\psi_s\}_{N_P}\{\dot{S^l}\}_{N_P}\right) &= -\{w_s^l\}_{N_P-1,N_P} d + \{\mu_s^{l\to g}\}_{N_P} \\
\{\dot{P_s^g}\}_{N_P} &= 0 \\
\{\dot{P_a^g}\}_{N_P} &= 0 \\
\frac{\rho^l RT}{M_v}\frac{\{\dot{P_s^g}\}_{N_P}}{\{P_s^g\}_{N_P}} &= \frac{dP_v^{atm}}{d\psi_p}\{\dot{\psi_p}\}_{N_P} + \{\dot{P^l}\}_{N_P}
\end{aligned} \tag{8.31}$$

Nous utiliserons également les relations (8.30) avec $i = N_P$.

Bilan

A ce point, nous disposons bien d'un système de $5N_P$ équations différentielles partielles pour $5N_P$ inconnues : $\{S^l\}_i(t)$ $\{\psi_p\}_i(t)$, $\{P_s^g\}_i(t)$, $\{P_a^g\}_i(t)$ et $\{\mu_s^{l\to g}\}_i$ avec $1 \leq i \leq N_P$. Notre problème est donc bien posé.

8.3 Méthode numérique de résolution

8.3.1 Choix d'une méthode numérique

Notre problème complet et son évolution au cours du temps se décrivent à travers (8.32)

$$\underline{G}(t, X, X') = 0 \tag{8.32}$$

et à travers les conditions initiales à $t = 0$:

$$\underline{X}(t = 0) = \underline{X}_0 \; et \; \underline{X}'(t = 0) = \underline{X}'_0$$

$\underline{X}$ représente ici un vecteur de dimension $N = N_S + 1 + 5 * N_P$ contenant les N variables de notre problème : les N_S valeurs de c_i^j aux noeuds N_j de la couche de surface (j variant de 1 à N_S) la position de la surface $\underline{X}$ et les valeurs des 5 variables $\{S^l\}_i(t)$ $\{\psi_p\}_i(t)$, $\{P_s^g\}_i(t)$, $\{P_a^g\}_i(t)$ et $\{\mu_s^{l\to g}\}_i$ aux N_P centres des N_P volumes de contrôle dans le milieu poreux (i variant de 1 à N_P).

$\underline{X}' = \frac{d\underline{X}}{dt}$ et $\underline{G}$ sont également des vecteurs de dimension N.

Nous devons donc résoudre un système d'équations aux dérivées partielles. Ce système fait intervenir des coefficients fortement non-linéaires. Une méthode logique dans ce cas de figure consiste à utiliser un schéma implicite de type Newton-Raphton pour la discrétisation en temps et il faut pouvoir calculer analytiquement la matrice jacobienne du système, chose qui n'est pas aisée dans notre cas vu le nombre de paramètres de formulation complexe intervenant dans les équations (η^l, D^l, ...)

Nous avons donc choisi d'utiliser un algorithme de résolution souvent employé dans ce cas de figure ([Price 97]) : la procédure DASSL (Differential Algebraic System Solver) qui a été développée en langage FORTRAN par [Petzold 83] intégrant à la fois le calcul numérique de la matrice jacobienne et la détermination automatique du pas de temps.

Présentation de la méthode DASSL

[Gear 71] propose d'utiliser la formule de différentiation arrière pour obtenir une approximation de X' dans (8.32). Par exemple, la formule d'ordre 1 (formule d'Euler arrière) s'écrit avec un pas de temps $dt_{n+1} = t_{n+1} - t_n$,

$$\underline{G}\left(t_{n+1}, \underline{X}_{n+1}, \frac{\underline{X}_{n+1} - \underline{X}_n}{dt_{n+1}}\right) = 0 \tag{8.33}$$

Cette relation doit être résolue en X_{n+1} à chaque pas. La solution de (8.33) est unique si la matrice jacobienne

$$\frac{\partial \underline{G}}{\partial \underline{X}'} + dt_{n+1}\frac{\partial \underline{G}}{\partial \underline{X}}$$

n'est pas singulière.

DASSL utilise des formules de différentiation similaires ou en augmentant l'ordre de l'incrément (jusqu'à l'ordre 5) et choisit la formule et le pas de temps les plus adaptés à l'évolution de la solution $\underline{X}$. Une variante de la méthode de Newton est utilisée pour résoudre le système d'équations (8.33) à chaque pas de temps. Après avoir fait un choix initial pour $\underline{X}_{n+1}^{(0)}$, on détermine la valeur à l'incrément $m + 1$ par $\underline{X}_{n+1}^{(m+1)} = \underline{X}_{n+1}^{(m)} + c\underline{dX}_{n+1}^{(m)}$, où $\underline{dX}_{n+1}^{(m)}$ est la solution de la relation (8.33) appliquée en $\underline{X}_{n+1}^{(m+1)}$ et qui fait intervenir la matrice jacobienne $\underline{\underline{J}}$ (calculée par différence finie).

$$G dX_{n+1}^{(m)} = F\left(t_{n+1}, X_{n+1}^{(m)}, \frac{X_{n+1}^{(m+1)} - X_n}{dt}\right) = 0$$

c est enfin un scalaire permettant l'accélération du processus.

Le choix d'une solution est alors fait par rapport à un critère de convergence fondé sur la norme du vecteur et sur le poids relatif à accorder à chaque composante du vecteur X. L'utilisateur doit préciser deux scalaires $RTOL_i$ et $ATOL_i$ qui représentent respectivement les erreurs relative et absolue tolérable sur la composante X_i. Il est d'usage de définir $RTOL_i = 10^{-(k_i+1)}$ où k_i est le nombre de chiffres significatifs souhaité pour la composante X_i et $ATOL_i$ comme la valeur pour laquelle on peut négliger $|X_i|$.

Des précisions supplémentaires sur les techniques numériques utilisées par DASSL peuvent être trouvées dans [Lee 93].

Chapitre 9

Exemple d'application du modèle

Introduction

Nous présentons ici un exemple d'application de la méthode numérique présentée dans le chapitre 8.

Après une présentation de l'exemple considéré, nous présenterons dans la partie 9.1 les résultats numériques, puis, dans la partie 9.2 les moyens expérimentaux utilisés pour essayer de valider le modèle.

Enfin, la dernière partie (9.3) se propose de mettre en valeur les paramètres prépondérants de notre modèle, tout en concluant sur ce travail.

9.1 Premier exemple

Au chapitre précédent, nous avons exposé les résultats du calcul numérique mené sur un exemple concret : le dépôt d'une épaisseur de colle sur un échantillon de pâte de ciment. Nous avons traîté numériquement et expérimentalement le cas d'un dépôt de 5 mm de mélange polymère solvant (avec une fraction massique initiale en solvant de 67%) sur un échantillon de pâte de ciment de 5 cm d'épaisseur.

9.1.1 Résultats du calcul numérique

Description de l'évolution des différentes variables au cours du temps

Nous choisissons ici de décrire l'évolution des principales variables du problème

- ψ_s la fraction volumique de solvant dans le mélange liquide, dans la couche de surface comme dans le milieu poreux.
- S^l la saturation en liquide du milieu poreux.
- P_s^g la pression de vapeur de solvant dans le milieu poreux.
- P_a^g la pression d'air dans le milieu poreux.
- P^g la pression totale de gaz dans le milieu poreux.

Dans les figures qui vont suivre où les différentes caractéristiques sont indiquées en fonction de la position, les valeurs positives de la position correspondent à la couche de surface tandis que les valeurs négatives correspondent à la situation dans le milieu poreux.

Evolution de la saturation en liquide dans le milieu poreux S^l La Fig. 9.1 montre l'évolution de la saturation S^l au cours du temps. Nous constatons dans un premier temps que la saturation augmente rapidement près de la surface du fait de l'existence intiale d'un fort gradient de pression liquide au niveau de l'interface. L'augmentation de la saturation devient par la suite de plus en plus réduite, du fait de

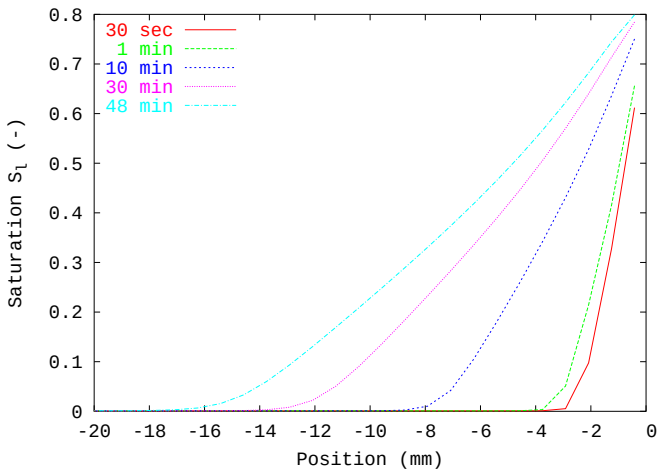


FIG. 9.1 – *Evolution de la saturation dans le milieu poreux au cours du temps*

la disparition des forts gradients de pression initiaux et de l'augmentation progressive de la viscosité du liquide due à l'évaporation du solvant.

Evolution de la composition du mélange La Fig. 9.2 montre l'évolution de la concentration massique de solvant ρ_s^l dans la phase liquide au cours du temps.

Nous pouvons remarquer que le processus d'évaporation en surface est dans un premier temps très rapide devant les phénomènes de diffusion. La concentration massique en solvant diminue en effet très rapidement de manière hétérogène dans cette couche de surface. Sur cette même Fig. 9.2 apparaît l'évolution de l'épaisseur de la couche de surface au cours du temps à travers la position du fort gradient de concentration en solvant.

Cette diminution de ρ_s^l liée à l'évaporation en surface se transmet néanmoins progressivement par diffusion dans le milieu poreux dans lequel la composition va varier. La discontinuité de plus en plus marquée de la composition du mélange au niveau de l'interface couche de surface / milieu poreux est due à la forte réduction des flux de Fick à ce niveau du fait du coefficient de résistance à la diffusion dans le milieu poreux.

Si l'on regarde plus attentivement l'évolution de la concentration massique en solvant dans le milieu poreux, nous remarquons l'influence très faible de l'évaporation au sein de ce milieu devant les conséquences de l'évaporation en surface. La première se traduit par une légère diminution de la concentration de solvant qui suit la progression du "front" de colle et qui est visible sur la Fig. 9.3 pour les courbes correspondant à 30 secondes, à 1 minute et à 10 minutes.

Par la suite, l'évaporation dans le milieu poreux devient négligeable devant les flux de diffusion avec la couche de surface et la diminution locale de concentration de solvant n'est plus visible.

Evolution des pressions gazeuses

Pression de vapeur de solvant La Fig. 9.4 montre l'évolution de la pression partielle de vapeur de solvant dans le milieu poreux. Nous constatons que cette pression suit la progression du front de liquide dans le milieu poreux. Sa valeur reste relativement constante du fait de la faible influence de l'évaporation en profondeur sur la composition du mélange dans le milieu poreux déjà notée précédemment.

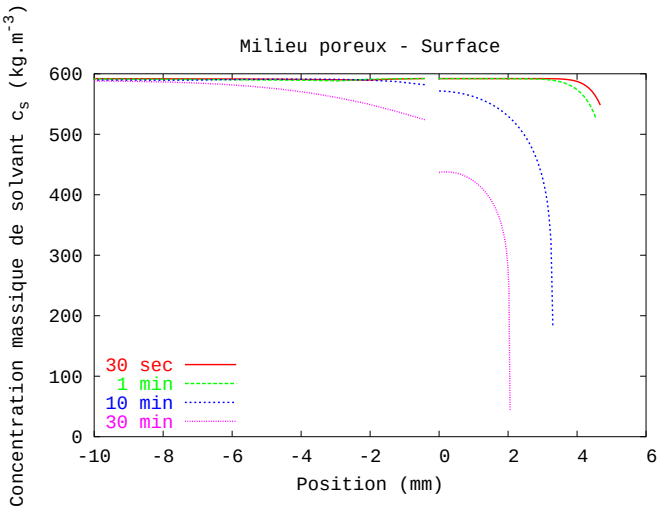


FIG. 9.2 – *Evolution de la concentration massique de solvant ρ_s^l de solvant dans le mélange liquide*

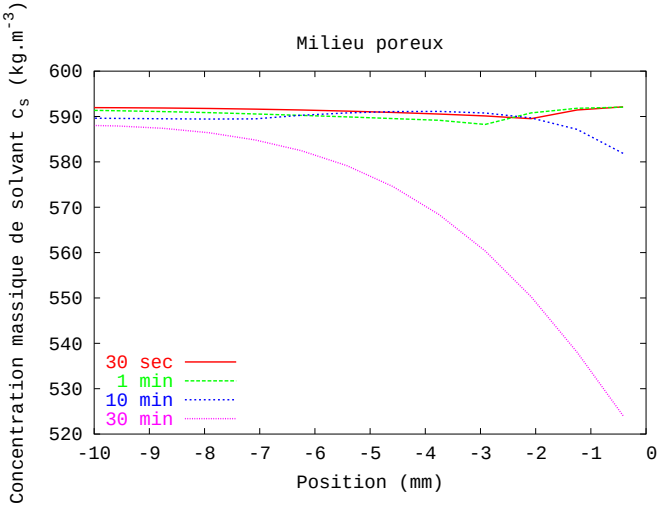


FIG. 9.3 – *Evolution de la concentration massique de solvant ρ_s^l de solvant dans le mélange liquide*

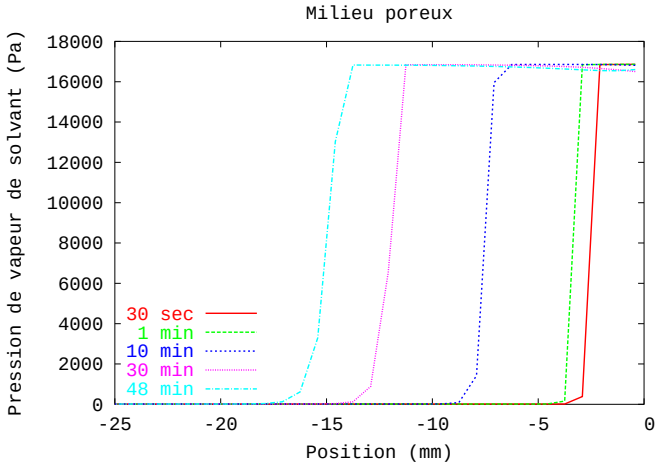


FIG. 9.4 – *Evolution de la pression de vapeur de solvant au cours du temps*

Elle ne commence à décroître que lorsque la modification de la composition dans la couche de surface commence à influer sur la composition dans le milieu poreux par diffusion, ce que l'on peut observer sur la Fig. 9.4 pour les points proches de la surface et pour la courbe correspondant à 30 minutes.

Pression d'air La Fig. 9.5 montre l'évolution de la pression partielle d'air dans le milieu poreux.

Nous pouvons remarquer l'apparition d'une nette dépression évoluant avec le "front" de colle apparaissant en aval de celui-ci. Cette diminution brutale de la pression d'air est liée aux flux de Fick dans la phase gazeuse, flux apparaissant rapidement avec la rapide augmentation de la pression partielle de solvant dans les zones de plus forte saturation. Ces flux de diffusion sont en amplitude bien plus importants initialement que les flux de Darcy que nous décrirons plus loin du fait de la brusque augmentation initiale de la concentration en solvant dans la phase gazeuse. Ce phénomène a été déjà observé par Mainguy [Mainguy 99] dans l'étude de séchage de matériau cimentaire, où des échantillons préalablement placés dans une ambiance fortement humide (90% d'humidité) sont brutalement placés dans une ambiance plus sèche (45% d'humidité). Le même phénomène prédominant de diffusion de vapeur d'eau dans la phase gazeuse apparaît alors.

Pour des temps plus importants toutefois, la pression d'air va progressivement augmenter au niveau des zones de plus forte saturation, en amont du front de liquide. En effet, la plus forte saturation locale entraîne une rapide diminution de la valeur de la perméabilité au gaz et de la résistance à la diffusion. L'air qui y est présent se retrouve donc comprimé par l'augmentation de saturation tandis que les flux massiques diminuent du fait de l'augmentation locale de saturation et donc de la diminution de la permittivité au gaz.

Pression totale La Fig. 9.6 montre l'évolution de la pression totale de gaz dans le milieu poreux. Nous pouvons constater une augmentation progressive de cette pression dans les zones de forte saturation proches de l'interface avec la couche de surface.

Dans les zones moins saturées, en aval du front de liquide, la pression totale augmente dans un premier temps (jusqu'à 30 minutes) pour diminuer par la suite. Cette augmentation correspond à la remarque précédente sur la forte influence des flux de diffusion devant les flux de Darcy dans un premier temps. Pour compenser la plus forte concentration de solvant dans la phase gazeuse au niveau de la phase liquide, de l'air est aspiré depuis le côté opposé à la couche de colle en surface, ce qui entraîne globalement une

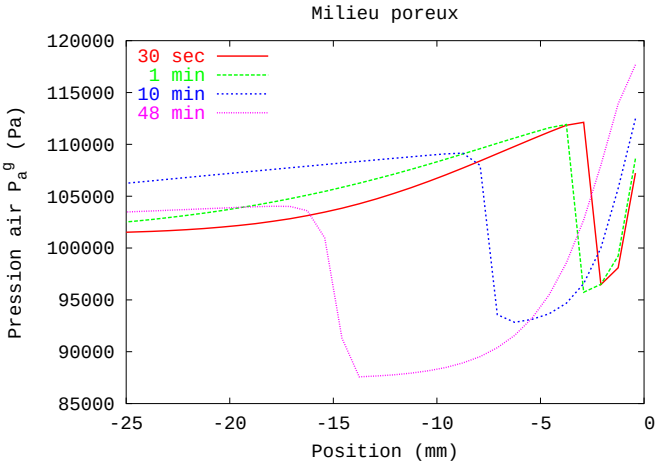


FIG. 9.5 – *Evolution de la pression d'air au cours du temps*

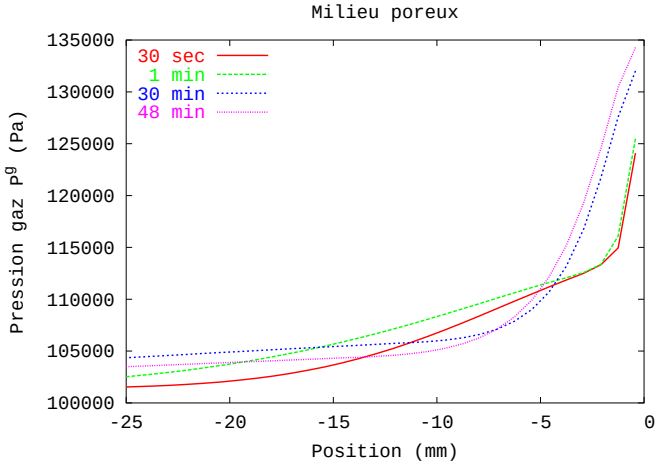


FIG. 9.6 – *Evolution de la pression de gaz au cours du temps*

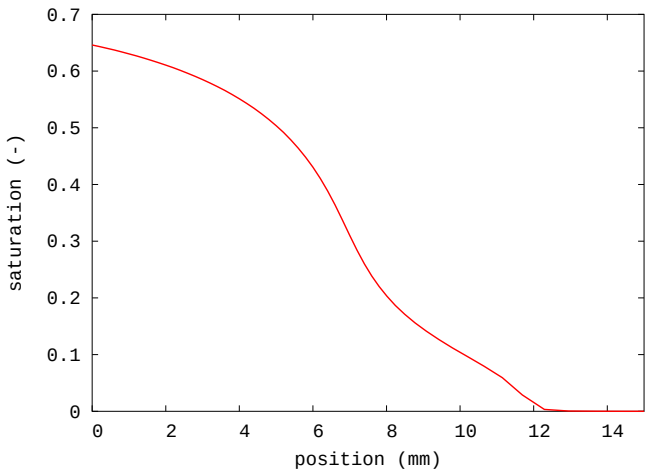


FIG. 9.7 – *Profil de saturation final (au bout de 10 h)*

surpression. Progressivement, les gradients de concentration s'amenuisent. Les flux de Darcy aparaissant avec la surpression notée précédemment deviennent alors en amplitude plus importants que les flux de Fick. Par suite, la pression totale diminue lentement pour reprendre sa valeur d'équilibre : la pression atmosphérique.

Description finale du profil de pénétration Lorsque l'on continue le calcul pour des temps plus importants, le solvant s'évapore progressivement pour ne laisser en place que le polymère. La viscosité du mélange augmente graduellement et la situtation se stabilise.

La Fig. 9.7 indique le profil de saturation au bout d'un temps de 10 h, lorsque ce profil n'évolue plus. Cette figure illustre notre besoin, à savoir la répartition du polymère dans le milieu poreux lorsque le phénomène de pénétration est achevé.

Nous constatons que
- le front de polymère ne présente pas de variation régulière.
- la profondeur maximale atteinte par le polymère est de l'ordre de 1 cm.

9.2 Résultats expérimentaux

Nous avons cherché à valider le modèle numérique en analysant les résulats expérimentaux selon trois méthodes :
- l'observation directe dans la partie 9.2.1
- par IRM dans la partie 9.2.2
- Dans la partie 9.2.3, nous verrons l'utilisation de microondes pour tenter de caractériser quantitativement la concentration finale en polymère dans le milieu poreux en fonction de la profondeur.

9.2.1 Observation directe

Si nous observons le faciès des matériaux cimentaires après le dépôt de la colle et un temps suffisant pour que le solvant soit entièrement évaporé, nous obtenons les profils indiqués sur la Fig. 9.8

Dans les deux cas (pâte de ciment et béton), nous avons indiqué la position approximative d'un "front" de pénétration discernable visuellement. Nous remarquons que ce front est beaucoup plus net pour un

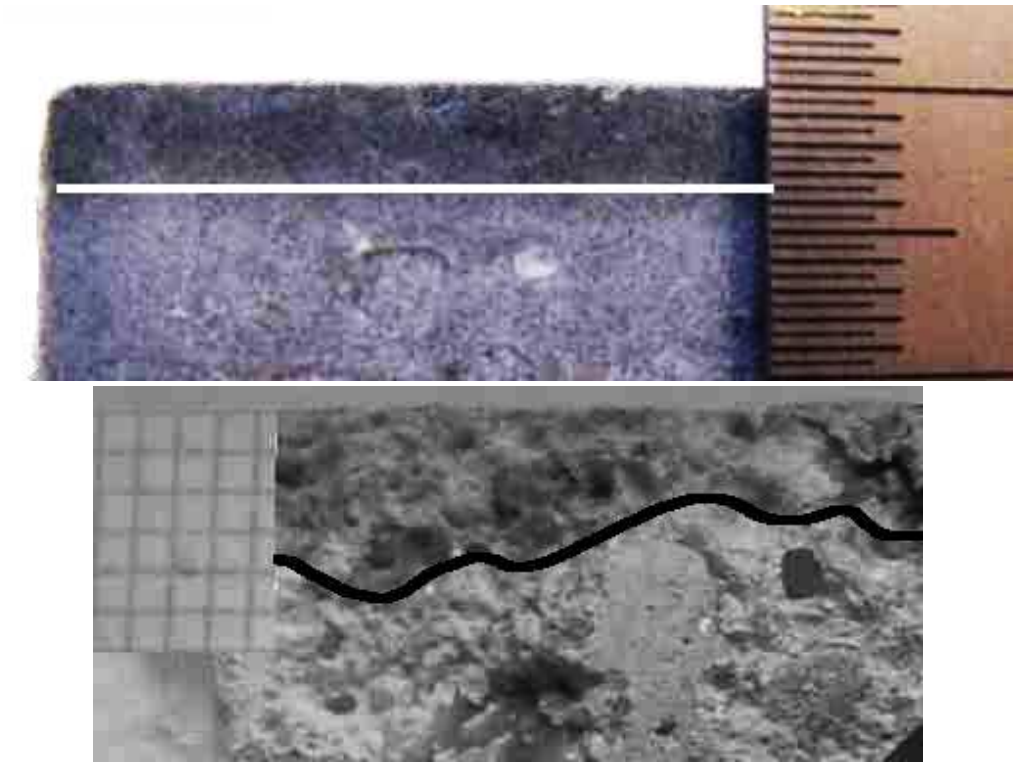


FIG. 9.8 – *Faciès de pénétration de colle après séchage sur de la pâte de ciment (en haut) et sur un béton (en bas)*

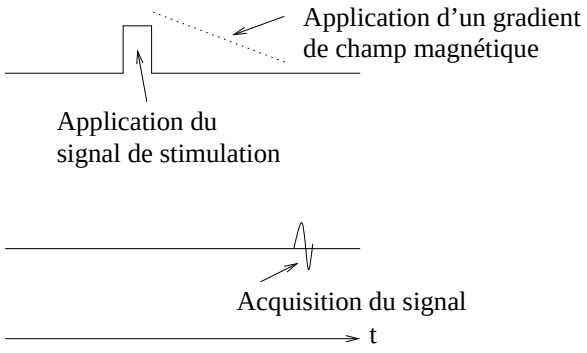


FIG. 9.9 – *Processus SPI*

matériau homogène comme la pâte de ciment tandis qu'il est très discontinu dans le cas d'un béton où les agrégats empêchent une progression uniaxiale du liquide.

L'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration (environ 3-4 mm) confirme les résultats numériques présentés ci-dessus. De plus, le profil régulier dans le cas de la pâte de ciment nous permet de confirmer le choix fait initialement d'une modélisation uniaxiale pour notre problème.

9.2.2 Analyse IRM

Objectif

Il s'agit de savoir si on peut localiser le front de mélange polymère-solvant dans une pâte de ciment.

Matériel et matériaux

Matériel Le matériel utilisé pour la détection est un spectroscope d'imagerie par résonance magnétique Brücker doté d'un champ magnétique principal de 0,5 T. L'imageur est vertical et le tunnel de l'aimant a un diamètre de 40 cm. Cet appareil permet une localisation dans l'espace des molécules concernées par la relaxation du spin lors de l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au champ principal. Cet appareil nous a été gracieusement mis à disposition par le LMSGC, laboratoire commun à l'ENPC, au LCPC et au CNRS.

La séquence utilisée pour cette étude est le SPI (Single Point Imaging) dont le processus est indiqué sur le schéma Fig. 9.9. Il s'agit d'appliquer une stimulation à un temps donné puis d'appliquer un gradient de champ pendant un temps TD permettant une localisation de la relaxation lors de l'acquisition du signal.

Deux paramètres sont ajustables lors de cette séquence : le temps de détection TD et le temps de répétition TR.

Une image 2D peut être réalisée en plan transversal x-y ("sagital head-foot") et en plan longitudinal ("transverse left-right").

Matériaux Une étude menée par [Care 00] a montré que cet appareil ne permettait pas une définition claire des images obtenues pour une pâte de ciment comportant beaucoup d'oxyde de fer (ciment dit "ciment gris"), ce qui est malheureusement le cas de notre ciment. Pour cette étude, nous avons donc utilisé outre le même ciment que précédemment un ciment dit "blanc" plus pauvre en oxyde de fer (CALCIA blanc Technocem 42,5 R).

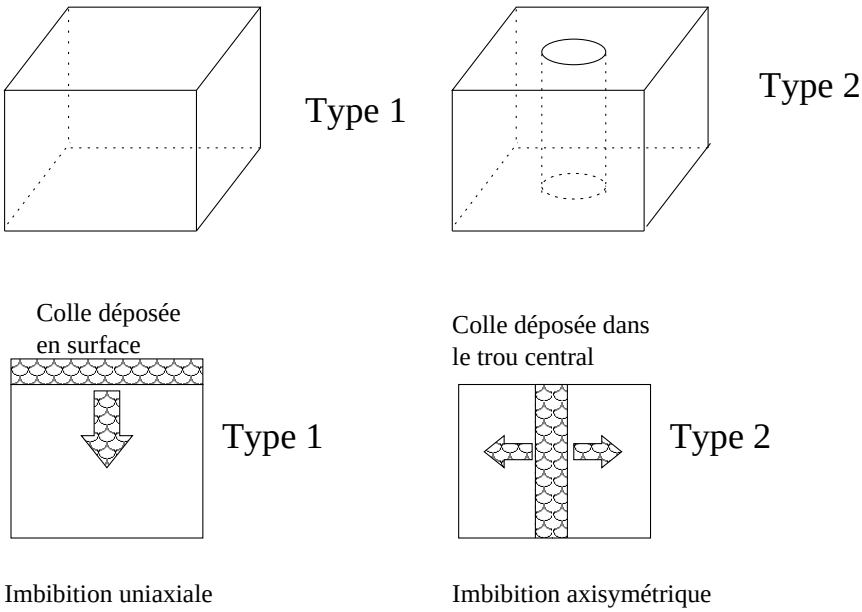


FIG. 9.10 – *Les deux types d'échantillons utilisés*

Deux types d'échantillon ont été réalisés avec chacun des deux ciments (cf. Fig. 9.10) selon le procédé inidiqué au chapitre 1 :

1. un échantillon rectangulaire de côté approximatif 5 cm
2. un échantillon rectangulaire de côté approximatif 5 cm avec un trou cylindrique au centre de diamètre 3 cm

Après leur séjour de maturation en bain à 25°C les échantillons ont été séchés pendant une semaine dans une étuve à 50 degrés après que leurs côtés principaux ont été recouverts de papier aluminium pour éviter les microfissurations. Un dépôt du mélange PB/THF de notre étude a alors été déposé en surface (type 1) ou dans le trou central (type 2) puis le tout a été placé sous une hotte aspirante à une température de 22°C pendant une journée.

Résultats

Comparaison de la qualité de l'image entre le ciment gris et le ciment blanc Les deux illustrations de la figure Fig. 9.11 montrent la qualité de l'image pour le ciment gris et pour le ciment blanc.

On remarque que le bruit est trop important pour le ciment gris et empêche toute exploitation des résultats.

Résultats pour le ciment blanc

Echantillon avec trou central Dans le cas du ciment blanc, on peut distinguer la présence de polybutadiène, comme le montrent les illustrations de Fig. 9.12 et de Fig. 9.13. Sur ces figures apparaissent en chaque point de l'image l'accumulation des couleurs selon la direction perpendiculaire au plan de l'image.

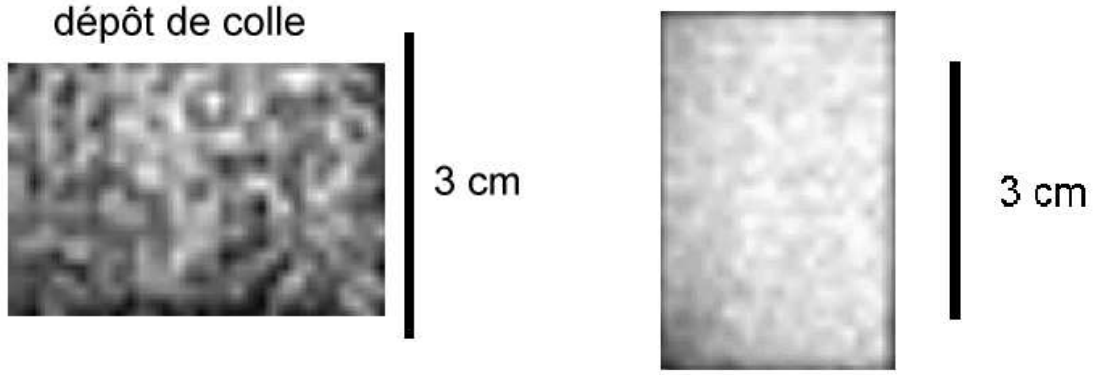


FIG. 9.11 – *Comparaison de la qualité d'image pour le ciment gris (à gauche) et le ciment blanc (à droite)*

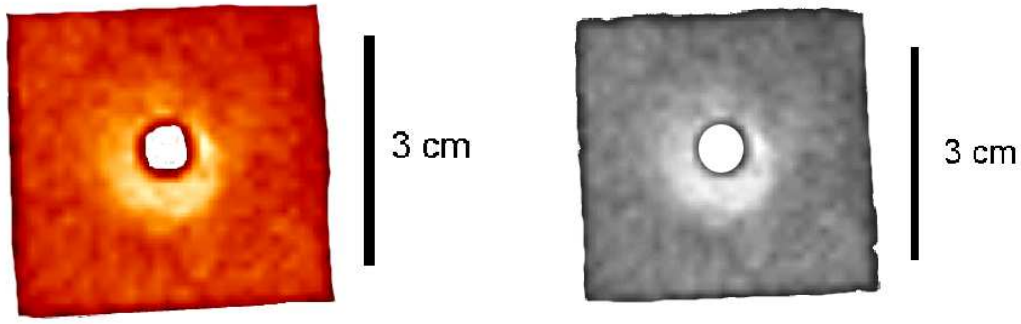


FIG. 9.12 – *Ciment blanc avec trou central (vue de dessus)*

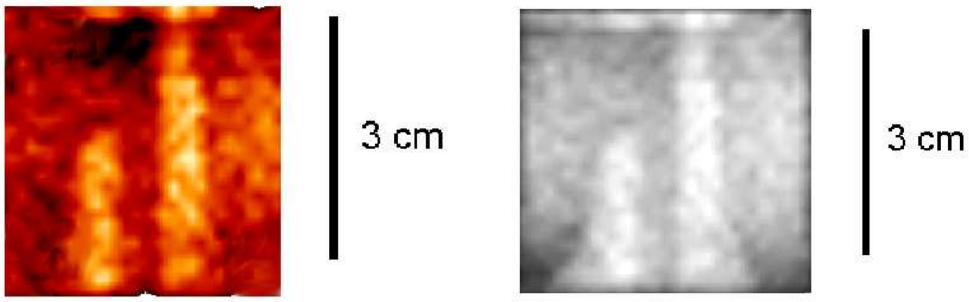


FIG. 9.13 – *Ciment blanc avec trou central (vue de côté)*

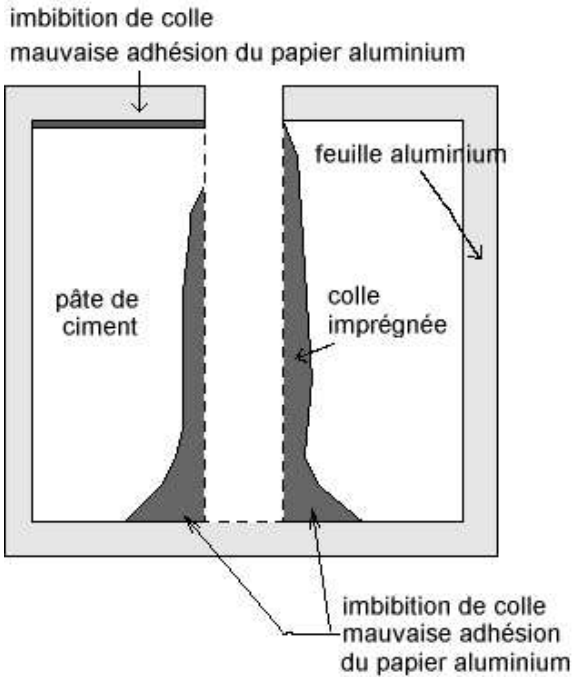


FIG. 9.14 – *Explication de la Fig. 9.13*

On peut remarquer que la pénétration du polybutadiène dépend fortement du flux d'évaporation extérieur. Cela se voit sur l'essai axisymétrique, où le front de pénétration est plus profond loin de l'interface avec l'atmosphère, à la base de l'échantillon où une feuille d'aluminium empéchait l'évaporation. Le front est d'autant plus profond que l'on se place loin de la partie supérieure.

Cela peut se montrer également à partir des résultats sur la pâte de ciment grise. Dans les expériences précédentes (micro-ondes, observation visuelle), on pouvait estimer le front de pénétration de polymère à une distance de 3-4 mm environ. Ces expériences avaient été conduites sans aspiration d'air. L'évaporation se faisait donc à un rythme moins soutenu que l'essai conduit pour l'imagerie IRM où les échantillons ont été placés sous une hotte d'aspiration. Le front de colle dans la pâte de ciment gris est ici placé à une distance moindre de l'ordre de 1 à 2 mm.

Conclusions et perspectives Nous pouvons conlure que

- L'usage du ciment blanc (sans oxyde de fer) est préférable pour l'imagerie IRM.
- On voit nettement un front de polybutadiène, sans pouvoir néanmoins attribuer une valeur limite à la saturation permettant de distinguer une zone avec polybutadiène d'une zone sans polybutadiène du fait de la résolution de l'imagerie et de l'absence d'étalonnage de la coloration en fonction de la saturation en polymère.
- L'évaporation en surface, c'est à dire la vitesse d'évaporation de solvant en surface et donc, par diffusion, l'augmentation globale de la viscosité joue un grand rôle dans la profondeur finale de pénétration. C'est ce que l'on avait observé à travers le calcul, puisque nous avions noté que l'évaporation en profondeur par diffusion de la vapeur dans le milieu poreux reste négligeable devant le flux d'évaporation en surface et les flux de diffusion en phase liqude qui en résultent.

Ces résultats d'observation IRM restent cependant malheureusement qualitatifs dans la mesure où nous ne diposons pas de la structure poreuse de la pâte de ciment blanc durcie. Nous pouvons donc proposer deux pistes pour poursuivre ce travail en utilisant la technologie IRM :

1. une caractérisation de la structure interne du ciment blanc afin de tester la validité de notre modèle en utilisant les résultats de l'imagerie IRM
2. une caractérisation de l'influence d'évaporation en surface en utilisant un dispositf comme celui illustré sur la Fig. 9.15 qui permet de mesurer au cours du temps la progression du front de colle en faisant varier le flux d'évaporation. Les caractéristiques techniques de l'apareillage disponible au LMSGC permettraient alors d'obtenir 4 à 7 images par processus de pénétration selon la rapidité d'évaporation.

9.2.3 Utilisation de microondes

Présentation de l'expérience

Mesure de caractéristiques diélectriques par cavité résonnante Une méthode expérimentale mise au point par [Ollivon 88] permet de mesurer les constantes diélectriques d'un matériau à une fréquence de sollicitation donnée. Nous avons pu accéder à un dispositif expérimental utilisant cette méthode au LM3 (ENSAM).

La Fig. 9.16 illustre cette expérience. L'échantillon de matériau à étudier est placé dans un porte-échantillon qui est glissé dans une cavité résonnante. La fréquence de résonnance de cette cavité f_{r0} dépend de sa taille. Lorsque l'on vient placer le matériau au centre de la cavité, la résonnance s'obtient pour une fréquence $f_r \neq f_{r0}$ qui dépend des caractéristiques diélectriques du matériau et de la valeur de f_{r0} En recherchant la valeur f_r, nous pouvons donc déduire des renseignements sur les caractéristiques du matériau.

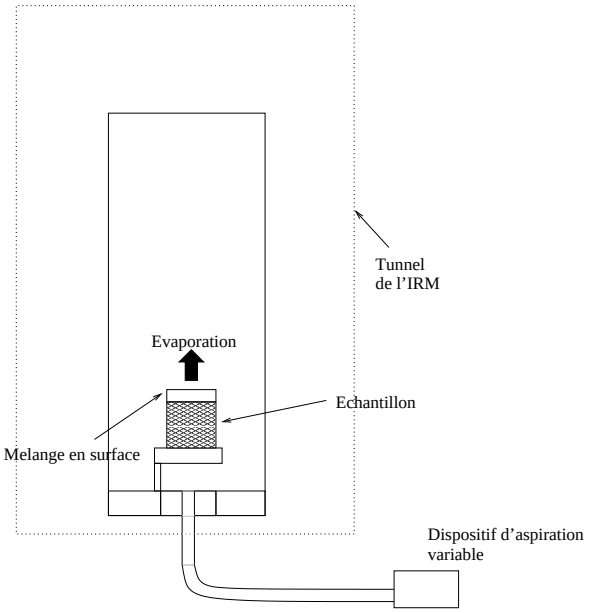


FIG. 9.15 – *Dispositif amélioré pour l'imagerie IRM*

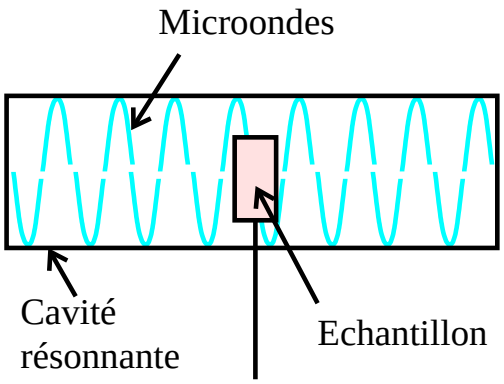


FIG. 9.16 – *Méthode utilisant les microondes (LM3-ENSAM)*

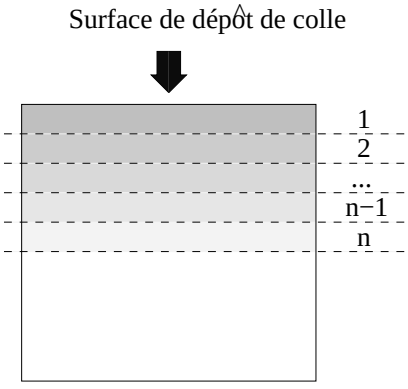


FIG. 9.17 – *Découpe en différentes portions d'un échantillon de pâte de ciment sur lequel le mélange polymère/solvant a été déposé*

Application à notre cas La Fig. 9.17 illustre la méthode que nous avons suivie pour appliquer cette technique à notre problème de détermination de la concentration finale de polymère en fonction de la profondeur lorsqu'un mélange polymère/solvant est déposé en surface.

Nous avons découpé l'échantillon en n petites surfaces de 1 mm d'épaisseur. Chacune de ces n portions a été pesée puis placée dans le dispositif expérimental décrit plus haut pour en déterminer la valeur des constantes diélectriques pour une fréquence de résonnance proche de 2,45 GHz (microondes).

Les ondes utilisées ont une longueur d'onde λ de

$$\lambda = \frac{c}{f_r}$$

Dans notre cas, $\lambda \approx 0.122$ m est une longueur d'onde trop grande pour que l'on puisse distinguer les pores. Le matériau est donc vu comme un tout homogène par le signal.

Le lien entre la concentration de polymère (que l'on recherche) et la valeur des constantes diélectrique (que l'on connaît) ne peut donc être obtenu que par une méthode d'homogénéisation de notre matériau.

C'est cette méthode que nous allons maintenant expliciter.

détermination d'une méthode d'homogénéisation de la constante diélectrique ϵ pour une pâte de ciment imprégnée de polymère

Rappel de notations

dans un champ continu Lorsque des molécules sont soumises à un champ électrique $\underline{E}$, des charges positives et négatives apparaissent des deux côtés de chacune de ces molécules. Le moment créé est proportionnel au champ de sorte que $\underline{m} = \alpha \underline{E}$. Si N est le nombre de molécules par unité de volume, la polarisation induite est alors de

$$\underline{P} = N\alpha\underline{E} \tag{9.1}$$

La constante diélectrique ϵ (ou permittivité) du milieu est définie comme le rapport entre l'induction électrique $\underline{D}$ et $\underline{E}$. A partir de (9.1) nous aurons alors

$$\epsilon = \epsilon_0 + \alpha N$$

De plus, chaque molécule est influencée par la présence des autres. Le champ électrique qu'elle subit est donc constitué d'une composante E_1, champ d'interaction provoqué par toutes les autres molécules. On note $E_1 = Cm$ et donc

$$m = \alpha(E + Cm)$$

On obtient donc

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\alpha N}{1 - \alpha C} \tag{9.2}$$

le calcul de C a été fait par Lorentz : $C = \frac{N}{3\epsilon_0}$. On obtient la relation de Clausius-Mosotti (9.3) à partir de la relation précédente et de (9.2)

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}} \tag{9.3}$$

Dans un champ alternatif En électrostatique, nous pouvons écrire

$$\underline{D} = \epsilon\underline{E} = \epsilon_0\underline{E} + (\epsilon - \epsilon_0)\underline{E} = \epsilon_0\underline{E} + \underline{P}_s$$

Donc, $\epsilon - \epsilon_0 = \frac{P}{E}$.

Si l'on utilise un courant oscillant, la polarisation $\underline{P}(t)$ oscille autour de la valeur d'équilibre $\underline{P}_s(t)$. Cette polarisation provient de l'orientation préférentielle des molécules et des électrons.

- Pour les hautes fréquences, les électrons s'orientent rapidement et on a : $P(t) = \epsilon_\infty E(t) + P_m(t)$. La polarisation électronique $P_\infty = \epsilon_\infty E(t)$ correspond à la permittivité pour les fréquences optiques très élevées.
- Pour les molécules,

$$\tau_m \frac{dP_m}{dt} + \tau_e \frac{dP_e}{dt} + P_m(t) + P_e(t) = P_s(t)$$

Mais τ_e est très faible, et $P_e(t) = P_\infty(t) = \epsilon_\infty E(t)$. Nous pouvons donc écrire :

$$\tau_m \frac{dP_m}{dt} + P_m(t) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E(t)$$

Soit en résolvant :

$$P_m(t) = E \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega t}$$

Ce qui nous donne $\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1+j\omega t}$.

Nous pouvons donc constater que la permittivité $\epsilon(\omega)$ est complexe et s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - \epsilon''(\omega)$$

avec

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{9.4}$$

$$\epsilon''(\omega) = \omega\tau \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{9.5}$$

Ce sont ces deux valeurs que le dispositif expérimental explicité plus haut permet de mesurer. Pour ce travail, nous ne nous sommes intéressés qu'à l'étude de la composante réelle : $\epsilon'(\omega)$ que nous noterons à présent ϵ.

Méthode d'homogénéisation Nous cherchons à déterminer la constante diélectrique équivalente ϵ_{eq} au milieu considéré inclu dans le volume $\mathcal{D}$ et de surface $\delta\mathcal{D}$ représentant la pâte de ciment broyée placée dans le dispositif expérimental.

C'est-à-dire que l'on recherche ϵ_{eq} tel que $\forall V$,

$$< \underline{D} >= \epsilon_{eq} < \underline{E} >$$

avec :

$$\begin{cases} div\underline{D}(\underline{x}) = 0 \, sur \, \mathcal{D} \\ \underline{D}(x) = \epsilon(\underline{x})\underline{E}(\underline{x}) \, sur \, \mathcal{D} \\ \underline{E} = -\underline{grad}(V) \, sur \, \mathcal{D} \end{cases} \tag{9.6}$$

On appelle $\underline{D}$ admissible si $div\underline{D} = 0$ sur $\mathcal{D}$ et si $\underline{D}.\underline{n} = \underline{D}^d.\underline{n}$ sur $\delta\mathcal{D}$ avec $\underline{D}^d$ donné sur $\delta\mathcal{D}$.

On appelle V admissible si $V = V^d$ avec V^d donné sur $\delta\mathcal{D}$.

Bornes de Voigt et Reuss En considérant la situation précédente définie par (9.6), nous pouvons utiliser le principe du minimum de la fonctionnelle en potentiel V'

$$W(V') - \Phi(V') = \frac{1}{2} \int_\Omega \underline{E}' \epsilon \underline{E}' d\Omega - \int_{d\Omega^d} \underline{D}^d \underline{n} \underline{E}' .da$$

et le principe du minimum pour la fonctionnelle en $\underline{D}^*$:

$$W^*(\underline{D}^*) - \Phi^*(\underline{D}^*) = \frac{1}{2} \int_\Omega \underline{D}^* \frac{1}{\epsilon} \underline{D}^* d\Omega - \int_{d\Omega^d} V^d \underline{Dn}.da$$

Le système (V',$\underline{D}^*$) solution de (9.6) minimise les deux fonctionnelles précédentes.

En utilisant alors deux conditions aux limites particulières, à savoir
- soit des conditions de contour homogènes en potentiel $V = \underline{F}.\underline{x}$ sur $\delta\mathcal{D}$
- soit sur $\delta\mathcal{D}$, $\underline{D}.\underline{n} = \underline{\Sigma}.\underline{n}$ avec Σ constante.

nous pouvons obtenir un encadrement de ϵ^{eq} :

$$\left(\sum_i \frac{f_i}{\epsilon_i}\right)^{-1} \leq \epsilon^{eq} \leq \sum_i f_i \epsilon_i$$

où f_i est la fraction volumique de la phase i de constante diélectrique ϵ_i dans $\mathcal{D}$.

Inclusion sphèrique dans un milieu homogène de dimensions infinies Nous allons à présent nous intéresser à la modification de la distribution des champs $\underline{D}$ et $\underline{E}$ lorsqu'*une* inclusion est insérée dans une matrice supposée de dimensions infinies. Nous allons supposer que cette inclusion, représentant un pore de la pâte de ciment pour laquelle nous développons cette homogénéisation, est de forme sphérique. Nous verrons comment utiliser le résultat concernant une inclusion pour estimer la valeur de ϵ_{eq}. Les résultats de l'électrostatique, en utilisant une description des champs sous la forme de polynômes de Legendre, nous permettent d'établir leur expression à l'intérieur et à l'extérieur de l'inclusion

$$\underline{E}_{int} = \left(\frac{3}{2 + \epsilon/\epsilon_0}\right) \underline{E}_0 \tag{9.7}$$

$$\underline{E}_{ext} = \underline{E}_0 - \left(\frac{\epsilon/\epsilon_0 - 1}{\epsilon/\epsilon_0 + 2}\right) \frac{a^3}{r^3} \underline{E}_0 \tag{9.8}$$

Estimateurs semi-dilué, auto-cohérents et de Mori-Tanaka Plus généralement, lorsque'un grand nombre d'inclusions sont présentes dans la matrice, une approche mathématique du problème (9.6) basée sur l'utilisation des fonctions de Green montre que pour des inclusions de forme ellipsoïdale, lorsque le milieu est soumis à un champ extérieur $\underline{E}$, le champ existant à l'intérieur de chaque inclusion $\underline{E}^I$ constante et directement proportionnel à $\underline{E}$.

De plus, il existe une constante P_0 ne dépendant que de la géométrie de l'inclusion et du champ $\underline{E}$ imposé vérifiant :

$$\underline{E}^I = -\frac{1}{1 + P_0(\epsilon^I - \epsilon^0)} \underline{E} \tag{9.9}$$

si ϵ^I et ϵ^0 sont respectivement les constantes diélectriques de l'inclusion et de la matrice.

Dans le cas d'une inclusion sphérique seule dans un milieu infini, nous avons vu plus haut d'après (9.7) que

$$P^0 = \frac{1}{3\epsilon_0} \tag{9.10}$$

En remarquant les deux relations suivantes résultant de la définition de ϵ^{eq}

$$\epsilon^{eq} = \sum_i f_i \epsilon_i A_i$$

$$\sum_i f_i A_i = 1$$

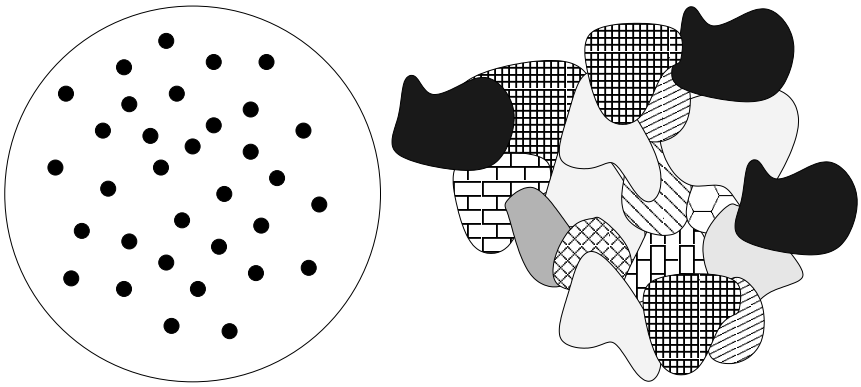


FIG. 9.18 – *Milieux à matrice continue (Mori-Tanaka) et à inclusions mélangées (auto-cohérent)*

si A_i est le rapport entre $\underline{E}^I$ et $\underline{E}$ pour des inclusions sphériques, nous obtenons la relation suivante :

$$\epsilon^{eq} = \epsilon_0 + \sum_i \frac{f_i(\epsilon_i - \epsilon_0)}{1 + P_i^0(\epsilon^i - \epsilon^0)} \tag{9.11}$$

dans laquelle la constante P_i^0 dépend du champ extérieur, et de la géométrie globale du matériau.

Distribution semi-diluée Si l'on fait l'hypothèse que les inclusions sont suffisamment diluées pour considérer que P_i^0 ne dépend pas des autres inclusions, nous pouvons utiliser le résultat (9.10) pour obtenir l'estimation dite semi-diluée :

$$\epsilon^{eq} \approx \epsilon_0 + \sum_i \frac{f_i(\epsilon_i - \epsilon_0)}{1 + \frac{(\epsilon^i - \epsilon^0)}{3\epsilon^0}} \tag{9.12}$$

Autres estimateurs Pour pouvoir définir d'autres estimateurs, nous pouvons utiliser un champ auxiliaire $\underline{E}^{aux}$ supposé être le champ "vu" par les inclusions dans le système soumis globalement au champ $\underline{E}$. Dans ce, cas, le champ régnant dans chaque inclusion est donné par

$$\underline{E}^I = [1 + P^0(\epsilon^H - \epsilon^0)]^{-1} \underline{E}^{aux} \tag{9.13}$$

mais le champ moyen global doit vérifier la propriété

$$< [1 + P^0(\epsilon^H - \epsilon^0)]^{-1} > \underline{E}^{aux} = \underline{E} \tag{9.14}$$

Nous en déduisons donc :

$$\epsilon^{eq} = \frac{< \epsilon^I [1 + P^0(\epsilon^I - \epsilon^0)]^{-1} >}{< [1 + P_I^0(\epsilon^I - \epsilon^0)]^{-1} >} \tag{9.15}$$

Plusieurs configurations peuvent être utilisées pour proposer une expression de P_I^0, c'est ce qu'illustre la figure (9.18).

– Pour une matrice continue m entourant des renforts r, on peut utiliser l'approximation de *Mori-Tanaka* :

$$< \underline{E} >_r = \frac{1}{1 + P_r^m(\epsilon_r - \epsilon_m)} \underline{E}_0$$

et

$$< \underline{E} >_m = \underline{E}_0$$

On en déduit la valeur de ϵ^{eq} à partir de (9.11) et de (9.10) (pour un seul type de renfort/inclusion) :

$$\begin{aligned} \epsilon^{eq} &= \epsilon_0 + p(\epsilon_1 - \epsilon_0)A_2 \\ &= \epsilon_0 + \frac{p(\epsilon_1 - \epsilon_0)}{1 + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{3\epsilon_0}}(1 - p + \frac{p}{1 + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{3\epsilon_0}})^{-1} \end{aligned} \tag{9.16}$$

Dans le cas où plus d'un type de renfort se trouvé inséré dans une même matrice, il nous faut résoudre l'équation implicite (9.17).

$$\epsilon^{eq} =< \frac{\epsilon}{1 + \frac{\epsilon^H - \epsilon^{eq}}{3\epsilon^{eq}}} >< \frac{1}{1 + \frac{\epsilon^H - \epsilon^{eq}}{3\epsilon^{eq}}} >^{-1} \tag{9.17}$$

– Les inclusions sont mélangées, et dans ce cas, on utilise comme valeur du ϵ entourant l'inclusion la valeur ϵ^{eq}. C'est le modèle *auto-cohérent.* soit à résoudre :

$$\epsilon^{eq} = \frac{< \epsilon[1 + P^{eq}(\epsilon^H - \epsilon^{eq})]^{-1} >}{< [1 + P^{eq}(\epsilon^H - \epsilon^{eq})]^{-1} >}$$

Bornes de Haschin et Strickman En choisissant judicieusement une valeur pour ϵ_0, la constante diélectrique de la matrice, nous pouvons enfin à partir de (9.11) définir un encadrement de ϵ^{eq}.

Ainsi, en prenant pour $\epsilon_0 = \epsilon^-$ la valeur inférieure de toutes les valeurs de ϵ^I des inclusions, nous obtenons

$$A_I^- = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon^I - \epsilon^-}{3\epsilon^-}}$$

et la valeur de ϵ^{eq} est minorée par

$$\frac{< \epsilon A_I^- >}{< A_I^- >}$$

En procédant de même en prenant pour $\epsilon_0 = \epsilon^+$ la valeur maximale des constantes diélectriques des inclusions, nous obtenons finalement un encadrement de ϵ^{eq}

$$\frac{< \epsilon_I A_I^- >}{< A_I^- >} \leq \epsilon^{eq} \leq \frac{< \epsilon_I A_I^+ >}{< A_I^+ >}$$

Application au cas de la pâte de ciment

Tous les pores sont remplis par l'eau Pour le cas qui nous concerne ici, nous modélisons la pâte de ciment par une matrice de permittivité donnée ϵ^p, des pores qui sont remplis d'eau ϵ^e. Il s'agit donc d'un milieu à deux phases.

Nous choisissons les valeurs suivantes : $\epsilon_{pc} = 4$ et $\epsilon_{eau} = 80$.

La figure 9.19 montre le résultat pour les différents modèles énoncés plus haut lorsque l'on fait varier la porosité de la pâte de ciment.

On peut constater que les bornes de Haschin et Strickmann ainsi que l'expression de Wagner sont confondues pour ce mélange binaire.

les pores sont partiellement saturés Nous allons ici proposer une méthode pour estimer la concentration en polymère dans la pâte de ciment durcie à la fin de l'expérience de pénétration. Pour cela, nous allons choisir un encadrement acceptable à partir d'essais sur une pâte de ciment imprégnée d'eau selon des degrés de saturation connue. Cet encadrement sera par la suite utilisé pour estimer à l'inverse la concentration inconnue de polymère.

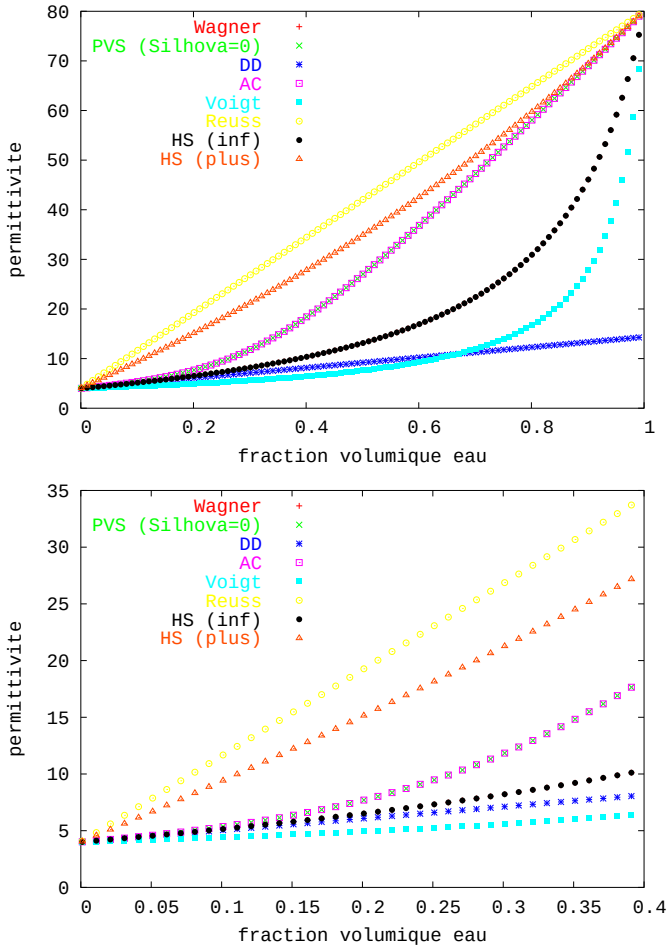


FIG. 9.19 – *Comparaison des différents modèles Wagner, Polder et Van Solten (PVS), Distribution diluée (DD), auto-cohérente (AC), Voigt, Reuss, Haschin et Strickmann (HS) (le graphique du bas permet de comparer les courbes en détaillant les valeurs calculées pour $p<0.4$)*

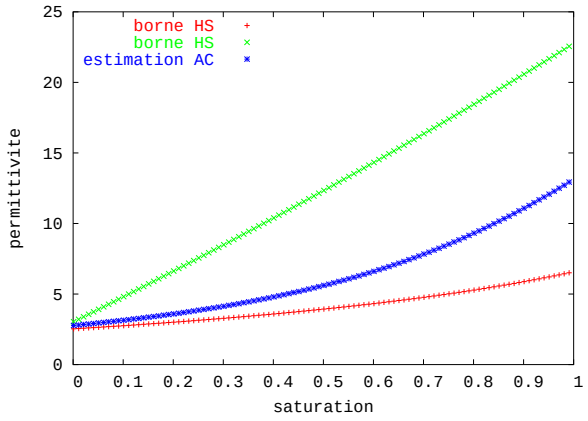


FIG. 9.20 – *Mélange ternaire pâte de ciment / air eau (bornes de Haschin et Strickmann et estimation auto-cohérente)*

Théorie pour le cas de l'eau On utilise la porosité p et la saturation en liquide s. Dans ce cas, $f_{pc} = 1 - p$, $f_{eau} = ps$ et $f_{air} = p(1 - s)$. On utilise $\epsilon_{air} = 1$.

Si l'on utilise les bornes de Haschin et Strickmann pour l'évolution de la permittivité globale en fonction de la saturation pour une porosité $p = 0,324$, on trouve les résultats illustrés sur la figure 9.20. Sur cette figure apparaît également l'estimation auto-cohérente en fonction de la saturation.

Application pour le cas de l'eau Une série de mesures a été faite pour une pâte de ciment ayant été placée en équilibre avec des solutions salines permettant d'atteindre plusieurs états d'équilibre correspondant à différents degrés d'humidité. Pour ces différents échantillons, la concentration en eau pouvait donc être connue en utilisant la courbe (taux d'humidité / gain de masse) obtenue par le dispositif AGLAE (cf. chapitre 5). Ce sont ces correspondances qu'indique le tableau suivant

Taux humidité (%)	4	22	44	60	80
Saturation (-)	0,1	0,17	0,25	0,32	0,45

La Fig. 9.21 permet de comparer les résultats expérimentaux sur l'eau avec les principaux estimateurs décrits plus haut. On remarque que toutes les valeurs sont incluses entre les bornes de Haschin et Strickman. Les différents estimateurs restent équivalents pour les valeurs les plus élevées de saturation dans le domaine de saturation étudié et permettent de décrire convenablement l'évolution des résultats expérimentaux.

Par contre, les valeurs expérimentales correspondant aux faibles saturations ne semblent pas correspondre aux attentes théoriques. Nous pouvons apporter à cela plusieurs explications plausibles.

- la quantité d'eau n'était pas convenablement estimée pour les faibles saturations. Nous pouvons supposer que le sel utilisé pour imposer les taux d'humidité les plus faibles n'était pas de bonne qualité.
- nous pouvons supposer également que dans les domaines de faible humidité, le comportement diélectrique de l'eau se trouve modifié, car le liquide se trouve principalement sous forme adsorbée en surface des pores et donc davantage liée. Dans ce cas, cependant, cet effet devrait induire une diminution de la valeur de ϵ par rapport à l'évolution générale en fonction de la saturation.

A partir de ces remarques, nous allons définir un encadrement acceptable pour le lien entre la saturation en liquide et la valeur de la permittivité. Puisque les différents estimateurs théoriques sont

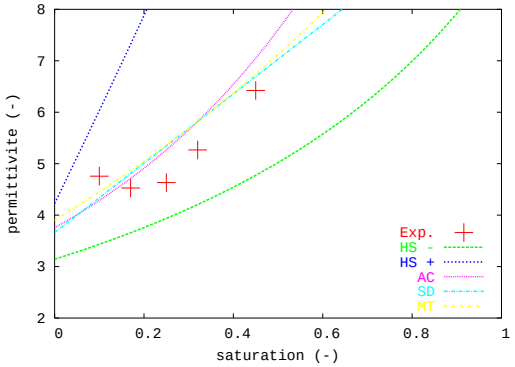


FIG. 9.21 – *Comparaison des résultats expérimentaux pour la pâte de ciment durcie et l'eau avec différents estimateurs pour un mélange ternaire pâte de ciment / air / eau (bornes de Haschin et Strickmann (HS) et estimateurs semi-dilué (SD), auto-cohérents (AC), Mori-Tanaka (MT))*

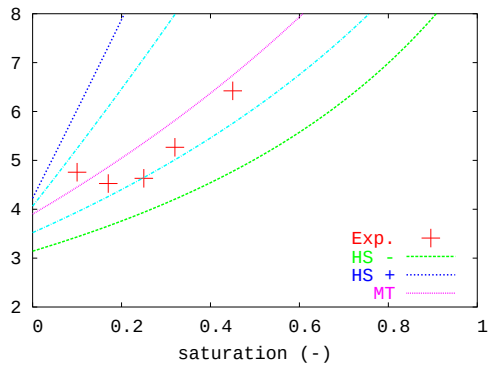


FIG. 9.22 – *Choix de bornes particulières en bleu (b^+ et b^-) incluant les résultats expérimentaux*

équivalents, nous choisissons arbitrairement celui de Mori-Tanaka (MT). Puisque les bornes de Haschin et Strickman (HS^- et HS^+) doivent encadrer le résultat, nous choisissons de prendre comme bornes minimale b^- et maximale b^+ de notre critère les valeurs définies par

$$\begin{aligned} b^+(sat) &= \frac{HS^+(S^L) + MT(S^L)}{2} \\ b^-(sat) &= \frac{HS^-(S^L) + MT(S^L)}{2} \end{aligned}$$

Ce sont ces deux nouvelles bornes qui sont représentées graphiquement sur la Fig. 9.22.

Application pour le cas du polybutadiène avec gradient de concentration en profondeur
Nous avons procédé à des mesures de ϵ pour la pâte de ciment pure (sèche et sans polybutadiène) (PC) et pour le polybutadiène pur (PB). Les valeurs trouvées expérimentalement sont :

- $\epsilon_{PB} \approx 2{,}23$
- $\epsilon_{PC} \approx 3{,}9$

Remarque : Si l'on utilise la relation empirique développée par DARBY (dans [Van Krevelen 90]) reliant la constante diélectrique ϵ et le coefficient de solubilité d'une espèce chimique δ : $\delta = 7.\epsilon$, nous pouvons remarquer dans le cas du polybutadiène pour lequel δ varie entre 16,6 et 17,6 $J^{1/2}cm^{-3/2}$. que l'on trouve une valeur théorique de $\epsilon_{PB} \approx 2,4$, ce qui est proche de la valeur expérimentale trouvée.

Nous avons par la suite procédé à des mesures de la constante diélectrique pour les différentes portions de pâte de ciment imbibée de polybutadiène. Ces mesures sont indiquées dans le tableau suivant

La valeur de ϵ_{mes} donnée par l'expérience et indiquée dans le tableau précédent est une valeur brute qui n'est pas directement exploitable. En effet, l'exploitation de la mesure issue de ce dispositif expérimental requiert la connaissance de la densité réelle d du matériau étudié. Lors de la mesure, une valeur arbitraire $d_{arbitraire}$ a été employée car nous ne connaissions pas alors la vraie valeur de la densité du matériau pâte de ciment + polybutadiène. Il est possible de connaître la véritable valeur ϵ_r à partir de la relation

Echantillon n°	1	2	3	4	inf
ϵ_{mes} (-)	4,64	4,45	4,61	4,65	4,26
profondeur (mm)	1,3 ±0,1	2,6 ±0,4	4,7 ±0,5	5,9 ±0,7	∞

TAB. 9.1 – *Mesure expérimentale de la permittivité*

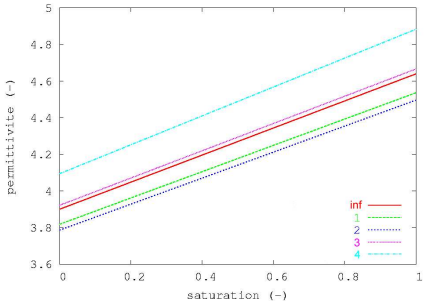


FIG. 9.23 – *Résultats expérimentaux de la mesure de ϵ en fonction de la valeur supposée de la saturation*

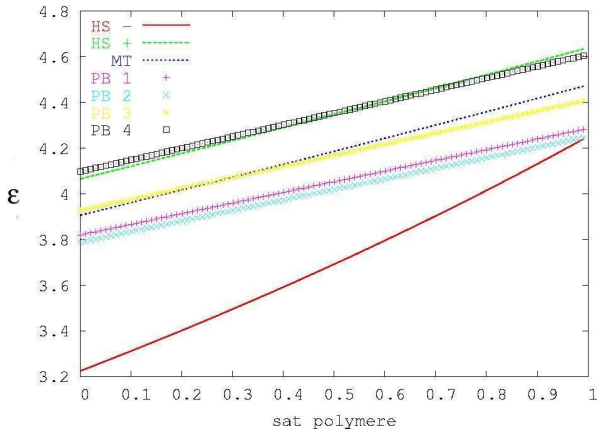


FIG. 9.24 – *Comparaison entre les résultats expérimentaux (avec la relation 9.18) et la théorie (Mori Tanaka (MT) et Hashin et Strikmann (HS))*

(9.18) :

$$\epsilon'_r = (\epsilon'_{mes} - 1)\frac{d}{d_{arbitraire}} + 1 \tag{9.18}$$

Le calcul de la densité d du matériau est fonction de la saturation en polymère. La densité apparente de la pâte de ciment est de $d_{pc} = 1,78$. La porosité de cette pâte de ciment est de $\Phi = 0,324$. Lorsque la saturation S en polymère augmente, le volume réel de matière est de $v_s + S\Phi v_a \rho_p$ avec $d_p = 0,882$. La densité recherchée est donc de

$$d = \frac{d_{pc} v(1-\Phi) + S\Phi v d_p}{v(1-\Phi) + Sv\Phi} = \frac{d_{pc}(1-\Phi) + S\Phi d_p}{(1-\Phi) + S\Phi} \tag{9.19}$$

En utilisant (9.18) et (9.19), nous pouvons tracer la valeur de $\epsilon(S)$ en fonction de la saturation en polybutadiène S pour chacune des valeurs expérimentales brutes mesurées comme le montre la Fig. 9.23. Chacune des valeurs brutes expérimentales devient donc une droite sur cette figure.

Sur la Fig. 9.24 apparaissent les résultats précédents ainsi que les courbes correspondant aux différents estimateurs explicités précédement. L'intersection entre un estimateur (issu d'une hypothèse sur la répartition des pores dans la matrice cimentaire) et la courbe expérimentale permet de proposer une estimation de la saturation pour ce point de mesure.

Commentaires

- Sur la Fig. 9.24, on peut remarquer que les valeurs expérimentales entrent dans les limites abolues des deux bornes d'Hashin et Strikman.

Echantillon n°	1	2	3	4
S^L_{max}	0,59	0,52	0,09	0
S^L_{min}	0,66	0,91	0,36	0

TAB. 9.2 – *Estimation de la saturation en polymère à partir des mesures expérimentales*

- Plus on se place proche de la surface de dépôt et plus la valeur de la constante ϵ se rapproche de la valeur de ϵ_{PB}, ce qui traduit une plus grande concentration en polymère. Cette évolution est logique et permet de noter la validité qualitative de cette approche expérimentale.

Malgré ces remarques rassurantes pour l'interprétation qualitative, il est difficile d'attribuer clairement à partir de la Fig. 9.24 une valeur de la saturation pour chaque mesure expérimentale. On ne peut par exemple pas utiliser l'intersection avec la droite correspondant à l'estimateur de Mori-Tanaka.

Pour pouvoir exploiter ces résultats, nous avons donc supposé qu'une incertitude existait sur la valeur de la densité réelle du matériau, ce qui permet d'associer à chaque mesure non plus une droite fonction de la saturation mais un domaine compris entre deux droites. Chaque droite est obtenue par une estimation maximale ou minimale de la densité.

On peut penser pouvoir expliquer cette constatation en supposant que la masse volumique du polymère sera différente à l'état final du fait de réactions chimiques comme l'ajout d'atomes sur le polymère ou l'existence de liens physiques et chimiques avec les parois du squelette.

Si l'on utilise une densité du polymère augmentée de 50% et diminuée de 30%, on obtient les droites des graphiques de la Fig. 9.25 que l'on a superposées aux bornes correspondant au critère défini plus haut dans le cas de l'eau. Ces bornes, estimées comme précédemment à partir des bornes de Hashin et Strickman et de l'estimateur de Mori-Tanaka mais en utilisant les valeurs numériques du polybutadiène et de la pâte de ciment, apparaissent en couleur marron sur les graphiques de la Fig. 9.25.

Nous pouvons alors utiliser les intersections des deux droites correspondant à chaque point de mesure avec les bornes du critère défini plus haut pour obtenir un encadrement de la valeur de la saturation en polymère. Les valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau suivant

Comparaison avec les résultats numériques En reportant sur la Fig. 9.7 les valeurs des tableaux 9.1 et 9.2, nous pouvons comparer les résultats de l'approche numérique et les estimations basées sur l'expérience ce que propose la Fig. 9.26.

Nous remarquons au passage que la position du "front" de pénétration se situe à une distance comprise entre 4 et 5 mm, valeur qui est très proche des conclusions issues des deux autres observations expérimentales.

Nous pouvons observer une très bonne adéquation pour les 2 points les plus proches de la surface.

Cependant, notre modèle ne permet apparemment pas de décrire avec succès les phénomènes pour les profondeurs les plus importantes. Notre modèle a en effet tendance à surévaluer la saturation finale pour ces points. Cela peut s'expliquer de différentes manières :

- le polymère ne peut pas dans la réalité accéder à tous les pores comme nous le supposons dans le modèle, de par sa grande taille comparativement à la taille des pores comme nous l'avons vu dans le chapitre 5.
- le polymère va dans la réalité subir des effets d'adsorption sur la surface des pores, et ce d'autant plus que le liquide remplit les pores de petite dimensions (et donc pour les faibles saturations) dans lesquels les interactions avec le solide seront plus importantes.
- nous avons choisi de considérer dans notre modèle que le solvant gazeux était toujours en équilibre avec une phase liquide présentant le phénomène de capillarité. Or, comme nous l'avons vu au chapitre 5, lorsque la pression de vapeur est trop faible pour permettre l'existence d'un ménisque, seule une phase adsorbée est présente, ce qui se traduit par un équilibre thermodynamique différent de

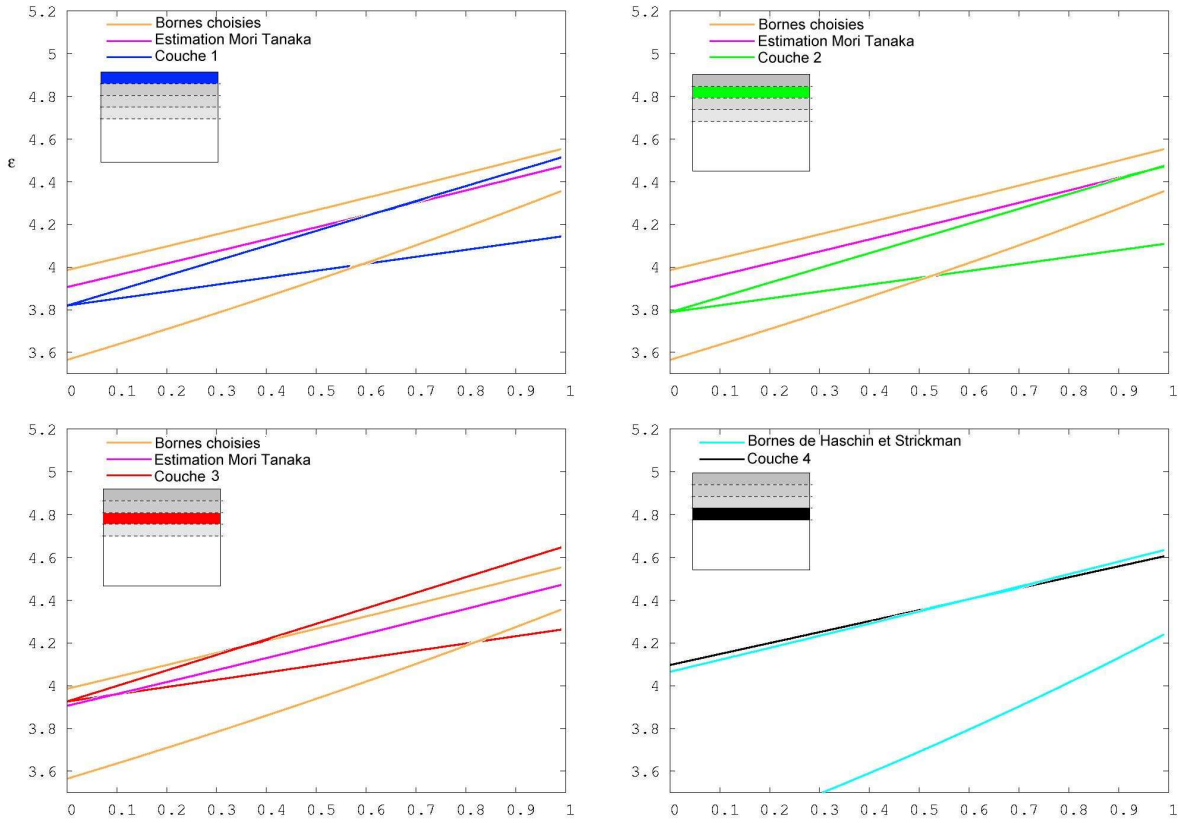


FIG. 9.25 – *Droites issues de l'expérience obtenues avec une variation de la densité de polymère. Comparaison avec le critère choisi plus haut*

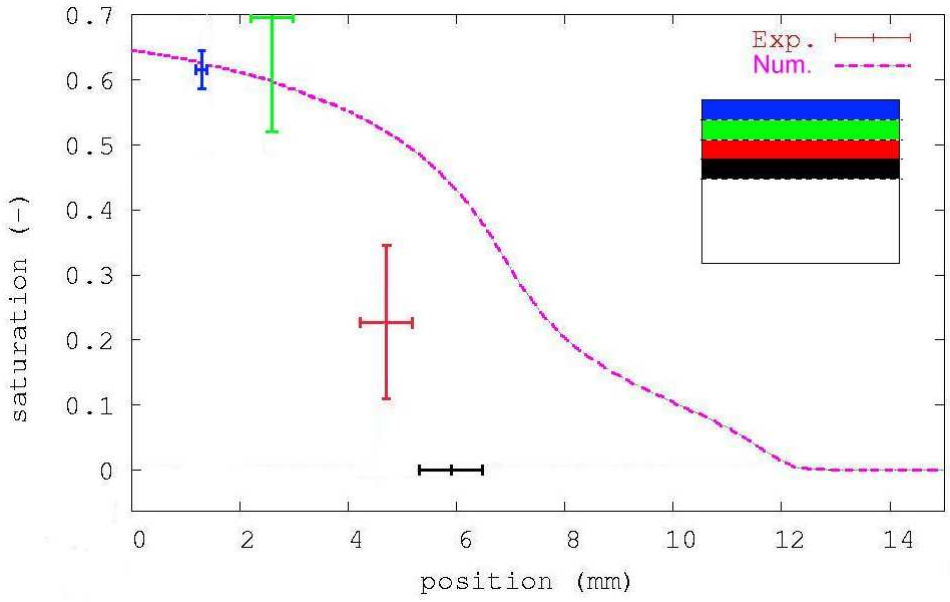


FIG. 9.26 – *Comparaison entre le profil de saturation en polymère obtenu numériquement et les valeurs expérimentales*

celui que nous avons pris en compte. On peut donc remarquer que la prise en compte du phénomène d'adsorption en aval du front de colle au lieu de la capillarité conduit à une valeur plus élevée de la pression partielle de vapeur, et donc à des flux de diffusion plus important en pase gazeuse. Le résultat en serait une plus grande évaporation dans le milieu poreux et donc une stabilisaton plus rapide du front de colle. La colle pénétrerait donc moins profondément dans le milieu poreux.

Nous pouvons ainsi partiellement justifier l'écart entre les résultats de notre modèle et les résultats expérimentaux.

9.3 Paramètres prépondérants du modèle

9.3.1 Présentation des résultats

Comme nous l'avons signalé au chapitre 2, le modèle construit requiert un grand nombre de paramètres, ce qui implique beaucoup de recherche bibliographique et la réalisation de plusieurs expériences d'identification.

Nous nous sommes interrogés sur l'importance relative de ces paramètres. Il serait ainsi possible de s'affranchir d'une détermination précise de certains d'entre eux pour se concentrer sur les termes auxquels notre modèle est réellement sensible. Nous avons déjà remarqué plus haut (9.1) que la phase gazeuse avait très peu d'influence sur la progression de la phase liquide au sein du milieu poreux. Nous pouvons donc conclure qu'une détermination très précise des paramètres relatifs à cette phase gazeuse n'est pas nécessaire pour nos calculs.

En ce qui concerne les caractéristiques du milieu poreux et de la phase liquide, nous avons procédé à une série de calculs en faisant varier séparément autour de la valeur précédemment utilisée les paramètres suivants :

– la viscosité du solvant η_s

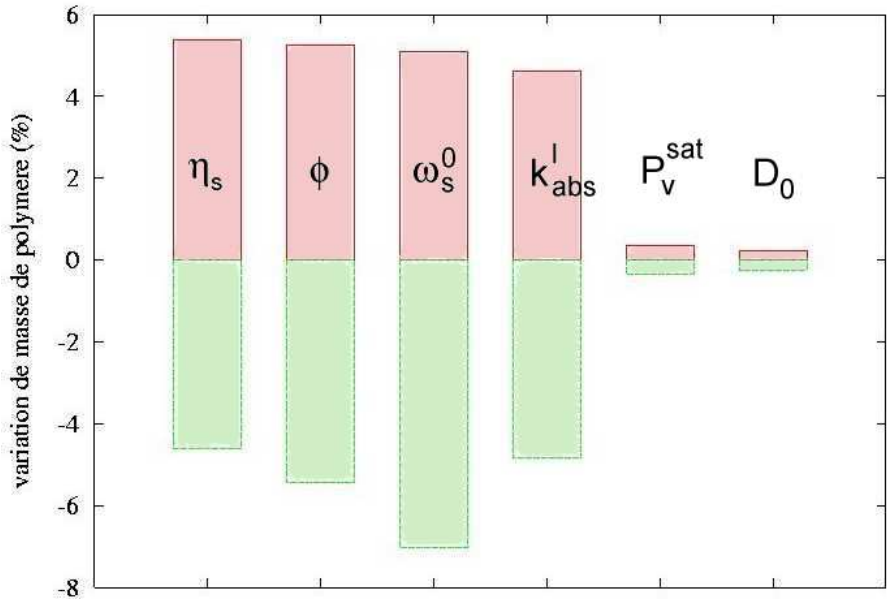


FIG. 9.27 – *Influence de la variation de plusieurs paramètres d'une valeur de 5% sur la masse totale de polymère ayant pénétré dans le milieu poreux au bout de 10 heures*

- le coefficient d'auto-diffusion du solvant D_0
- la fraction massique initiale en solvant ω_s^0
- la pression de vapeur saturante du solvant P_v^{sat}
- la perméabilité absolue au liquide du milieu poreux k_{abs}^l
- la porosité du milieu poreux ϕ

Chacun de ces paramètres a été augmenté puis diminué de 5% de sa valeur initiale. La Fig. 9.27 indique les variations obtenues sur un critère choisi parmi tous les résultats de notre modèle, à savoir la masse totale de polymère ayant pénétré dans le milieu poreux au bout de 10 heures. Les ordonnées positives indiquent l'augmentation de masse finale lorsque l'on augmente le paramètre correspondant de 5%, tandis que les ordonnées négatives correspondent à la réduction de cette même masse lorsque la valeur du paramètre est diminuée de 5%.

Nous remarquons que la caractéristique D_0 relative à la diffusion joue relativement peu sur le résultat final alors que la nature du solvant, à travers sa viscosité dynamique η_s, l'influence beaucoup. La proportion initiale de solvant doit être également très bien connue puisqu'à travers la grandeur ω_s^0, c'est égaement la viscosité du mélange liquide que l'on fait varier. Les caractéristiques liées au milieu poreux ϕ et k_{abs}^l sont enfin très importantes.

9.3.2 Conséquences pour le choix d'une colle

Nous pouvons déduire de ces diverses constatations que pour améliorer en termes de quantité de matière l'interface béton-colle, il faut

- privilégier les solvants peu visqueux, même si ceux-ci sont moins volatils.
- envisager la possibilité d'effectuer un pré-traîtement de la surface poreuse, par exemple en y effectuant un chauffage avant le dépôt de colle pour dilater les pores et augmenter ainsi k_{atm}^l et ϕ.

9.3.3 Perspectives

Cette étude d'influence des paramètres reste relativement sommaire devant le nombre de paramètres pris en compte par le modèle. De plus, il se peut que certains paramètres interagissent entre eux, ce que ne permet pas d'observer le travail précédent.

Il serait donc très utile de procéder pour ce modèle à une étude paramétrique de type Monte-Carlo, en faisant un tirage aléatoire sur l'ensemble des paramètres et en utilisant le même critère final de différentiation.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ce travail constitue une première approche du processus de pénétration d'une colle bicomposants dans un milieu poreux de type cimentaire. Nous avons pu mettre en avant l'ensemble des paramètres nécessaires à la description de ce processus et proposer une méthode de résolution numérique adaptée prenant en compte les différents phénomènes physiques présents dans notre problème (évaporation, diffusion, apparition de gradients de pression). Nous avons également montré de quelle manière chacun de ces paramètres pouvait être soit déterminé expérimentalement, soit estimé par les théories disponibles dans la littérature.

Si les résultats numériques s'écartent quantitativement des résultats expérimentaux, la description qualitative des phénomènes apportée par la description de l'évolution des grandeurs physiques au cours du temps permet de se rendre compte de l'importance relative de certains paramètres par rapport à d'autres.

Nous pouvons cependant remarquer que les résultats quantitatifs laissent envisager l'intérêt de l'utilisation de ce type de colle pour l'application envisagée. En effet, l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration du polymère (plus de 25% du volume des pores sur une profondeur d'environ 5 mm) peut être comparé à la dizaine de μm qui correspond à la profondeur sur laquelle on peut observer des liaisons physico-chimiques entre le béton et une résine époxy. Il est donc raisonnable d'envisager de développer cette technique pour améliorer la surface d'interaction béton/colle.

Perspectives

Les perspectives de ce travail sont de deux types :

1. *Numériques*

   - Il doit être possible de procéder à une analyse paramétrique plus détaillée du modèle numérique. Cela permettrait de mettre davantage en lumière les paramètres réellement prépondérants dans notre modèle afin de procéder à des travaux de développement mieux ciblés.
   - La prise en compte des phénomènes d'adsorption en aval du front de colle ainsi qu'une meilleure description des interactions entre le polymère et la surface des pores à travers les phénomènes d'adhésion chimique et physique devraient permettre de rapprocher les résultats numériques des conclusions expérimentales

2. *Expérimentales*

   - Une série d'essais a été conduite pour essayer de valider l'existence des flux, et notammment des flux de Fick, en phase gazeuse lors du processus de pénétration à l'aide de capteurs de pression

placés à différents points dans des éprouvettes soumises à des tests d'imbibition, mais nos résultats sont loin d'être concluants. Il pourrait être utile de mener une étude plus poussée sur ce sujet.

- A partir du profil final de pénétration de colle, nous devrions pouvoir proposer une quantification de l'amélioration de la tenue mécanique de cette technique de renforcement. Cette amélioration pourrait être également mesurée par une série d'essais incluant des tests à l'arrachement et au pelage.

Les perspectives finales de ce travail viseront ensuite à appliquer un modèle validé à un mélange qui peut réellement constituer une colle. Il faudra donc trouver un corps de base ayant une tenue mécanique acceptable tout en respectant les remarques développées dans ce travail.

Bibliographie

[Abbas 99] Abbas A., Carcarsses M. , Ollivier J.P., Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation, *Materials and Structures,* 32 (1999) pp. 3-8

[Allen 59] Allen P.W., Techiques of Polymer characterization, *London Butterworths scientific publications,* (1959)

[Allen 85] Allen M.B., Numerical modelling of multiphase flow in porous media, *Adv. Water Ressources,* 8 (1985) pp. 162-187

[Al-Rub 98] Abu Al-Rub F.A., Datta R., Theoretical study of vapor pressure of pure liquids in porous media, *Fluid phase equilibria,* 147 (1998) pp. 65-83

[Aranovitch 91] Aranovitch G.L., *J. Colloid Interface Sci.,* 141 (1991) pp. 30

[Aranovitch 95] Aranovitch G.L., Donohue M.D., A new approach to analysis of multilayer adsorption, *J. Coll. Int. Sci.,* 173 (1995) pp. 515-520

[Badmann 80] Badmann R.,Stockhausen N., Setzer M.J., The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films, *J. colloid and interface science,* 82 (2) (1980) pp. 534-542

[Baroghel-Bouny 94] Baroghel-Bouny V., Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, *thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées,* (1994)

[Barret 51] Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. conputations from nitrogen isotherms, *Journal of American Chemical Society,* 73 (1951) pp. 373-380

[Bear 98] Bear J., Bachmat Y., Introduction to modeling of transport phenomena in porous media, *Kluwer academic publishers,* (1998)

[Bearman 61] Bearman R.J., On the molecular basis of some current theories of diffusion, *Journal of Physical Chemistry,* 65 (1961) pp. 1961-1968

[Biltz 34] Biltz W., Raumchemie der festen Stoffe, *Voss, Leipzig,* (1934)

[Bird 87] Bird R., Curtiss C.F., Armstrong R.C., Hassenger O., Dynamics of polymeric liquids - vol II : kinetic theories, *John Wiley & Sons,* (1987)

[Brandrup 99] Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., Polymer Handbook, 4th edition, *John Wiley & Sons,* (1999)

[Brighton 90] Brighton P.W.M., Further verification of a theory for mass and heat transfer from evaporating pools. *J. Hazardous Materials,* 23 (1990) pp. 215-234

[Bristow 58] Bristow G.M., Watson W.F., Cohesive energy densities of polymers : 1. cohesive energy densities of rubbers by swelling measurements, *Trans. Farad. Soc. ,* 54 (1958) pp. 1731

[Brooks 64] BROOKS R.N., COREY A.T., Hydraulic properties of porous media, *Colorado State Univ. Hydrol. Paper,* 3 (1964) pp. 27-

[Browarzik 01] BROWARZIK C., BROWARZIK D., KEHLEN H., Phase-equilibrium calculations for solutions of poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymers in supercritical ethylene using a cubic equation of state, *The journal of supercritical fluids,* 20 (2001) pp. 73-88

[Brunauer 38] BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Amer. Chem. Soc.,* 60 (1938) pp. 309-319

[Care 00] CARE S., BERTRAND F., GUILBAUD J.P., COUSSOT P. Etude du séchage de pâte de ciment par IRM - Etude de faisabilité, *fiche de recherche BCC/UMR 113, fiche pilote Imbibition - Séchage de milieux poreux,* Octobre 2000

[Chapman 70] CHAPMAN S.,COWLING T. G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, *Cambridge University Press,* (1970)

[Chen 97] CHEN Z., EWING R.E., From single-phase to compositional flow : applicability of mixed finite elements, *Transport in porous media,* 27 (1997) pp. 225-242

[Chung 84] CHUNG T.-H., LEE L.L., STARLING K.E., *Ind. Eng. Chem. Fundam.,* 23 (1984) pp. 8

[Chunxi 00] CHUNXI L., WENCHUAN W., ZIHAO W., A surface tension model for liquid mixtures based on the Wilson equation, *Fluid phase equilibria,* 175 (2000) pp. 185-196

[Cohen 59] COHEN MH, TURNBULL D., Molecular transport in liquids and glasses, *Journal of Chemical Physics,* 31 (1959) pp. 1164-1169

[Daian 88] DAÏAN J.F., Condensation and isothermal water transfert in cement mortar, *Transport in porous media,* 3 (1988) pp. 563-589

[Dangla 01] DANGLA P., Introduction à la mécanique des milieux poreux, *Cours de DEA Solide Structures et Systèmes Mécaniques,* (2001)

[Di Martino 98] DI MARTINO B., Analyse par la méthode de Galerkin non linéaire de problèmes d'océanographie physique, *thèse de doctorat,* Université de Corse (1998)

[Doi 86] DOI M., EDWARDS S.F., The theory of polymer dynamics, *Clarendon Press - Oxford,* (1992) 3rd edition

[Dubinin 47] DUBININ M.M., RADUSHKEVICH L.V., *Proc. Acad. Sci. USSR,* 55 (1947) pp. 331

[Ferraille 00] FERRAILLE-FRESNET A., Le rôle de l'eau dans le comportement à haute température des bétons, *thèse de doctorat,* Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (2000)

[Ferry 80] FERRY J.D., Viscoelastic properties of polymers, *John Wiley and Sons,* (1980) 3rd edition

[Finlayson 72] FINLAYSON B.A., The method of weighted residuals and variational principles, *Academic Press,* (1972)

[Flory 53] FLORY P.J., Principles of polymer chemistry, *Cornell University Press, Ithaca, New York,* (1953)

[Flory 70] FLORY P.J., *Discuss. Faraday Soc.,* 49 (1970) pp.7

[Fox 52] FOX H.W., ZISMAN W.A., *J. Colloid Sci.,* 7 (1952) p. 109 et p. 428

[Freundlich 06] FREUNDLICH H. Adsorption in solution, *Phys. Chemie.,* 57 (1906) pp. 384-410

[Gear 71] GEAR C.W., The simultaneous numerical solution of differential-algebraic solutions, *IEEE Trans. Circuit theory,* CT-18 (1971) pp. 89-95

[Gee 45] GEE G., ORR W.J.C., The interaction between rubber and liquids. VIII. A new examination of the thermodynamic properties of the system rubber+benzene, *Trans. Faraday Soc.,* 42 (1945) pp. 507-517

[GFP] Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires (volume 1), *Groupe Francais d'études et d'application des Polymères (GFP),*

[Ghai 73] GHAI R.K., ERTL H., DULLIEN F.A.L., *AIChE J.,* 19 (1973) p. 881

[Gregg 82] GREGG S.J., SING K.S.W., Adsorption, surface area and porosity, second edition, *Academic Press (London) Ltd.,* (1982)

[Grosberg 94] GROSBERG A.Y., KHOKHLOV A.R., Statistical Physics of Macromolecules, *AIP Press, New York,* (1994)

[Hagymassy 68] HAGYMASSY J., BRUNAUER S., MAIKHAIL R. S., Pore structure analysis by water vapor adsorption, I. t-curves for water vapor, *J. Coll. Int. Sci.,* 29 (3) (1968) pp. 485-491

[Halsay 48] HALSAY G., Physical adsorption on non-uniform surfaces, *J. Chem. Phys.,* 16 (10) (1948) pp. 931-937

[Kandlikar 99] KANDLIKAR S.G., SHOJI M., DHIR V.K., Handbook of phase change : boiling and condensation, *Taylor and Francis,* (1999)

[Katritzky 95] KATRITZKY A.R., LOBANOV V.S., KARELSON M., The correlation and quantitative prediction of chemical and physical properties from structure, *Chem. Soc. Rev.,* 24 (1995) pp. 279-287

[Kawamura 87] KAWAMURA P.I, MACKAY D., The evaporation of volatile liquids, *Journal of hazardous materials,* 15 (1987) pp. 343-364

[Klinkenberg 41] KLINKENBERG L.J., The permeability of porous media to liquids and agses, *Drilling and production practices, API,* (1941) pp. 200-

[Kausch 01] KAUSCH H.H., HEYMANS N., PLUMMER C.J., DECROLY P., Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, *Presses polytechniques et universitaires romandes,* (2001)

[Knotts 01] KNOTTS T.A., WILDING W.V., OSCARSON J.L., ROWLEY R.L., Use of the DIPPR Database for development of QSPR correlations : surface tension, *J. Chem. Eng. Data,* 46, (2001) pp. 1007-1012

[Kwok 98] KWOK D.Y., LAM C.N.C., LEUNG A., WU R., MOK E., NEUMANN A.W. Measuring and interpreting contact angles : a complex issue, *Colloids and Surfaces A,* 142 (1998) pp. 219-235

[Langmuir 18] LANGMUIR J., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.,* 40 (1918) pp. 1361-1403

[Lee 99] LEE L.H., Relevance of film pressure to interfacial tension, miscibility of liquids and Lewis-based approach, *Journal of Colloid and Interface Science,* 214 (1999) pp. 64,78

[Lee 93] LEE S.L., Krylov methods for the numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations *Ph.D. University of Illinois, USA,* (1993)

[Lewandowska 01] LEWANDOWSKA K., STASZEWSKA D.U., BOHDANECKÝ M., The huggins viscosity coefficient of aqueous solution of poly(vinyl alcohol), *European Polymer Journal,* 37 (2001) pp. 25-32

[Li 92] LI D., CHENG P., NEUMANN A.W., Contact angle measurement by axisymetric drop shape analysis (ADSA), *Advances in Colloid and Interface Sciance,* 39 (1992) pp. 347-382

[Lieu 99] J.G. Lieu, J.M. Prausnitz, Vapor-liquid equilibria for binary solutions of polyisobutylene in C_6 through C_9 n-alkanes, *Polymer,* 40 (1999) pp. 5865-5871

[Lyons 70] Lyons P.F., Tobolsky A.V. , *Polym. Eng. Sci.,* 10 [1] (1970) p. 1

[Mackay 73] Mackay D., Matsugu.R. S. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water, *Can. J. Chem. Eng.,* 51 (1973) pp. 434-439

[Macleod 23] Macleod D.B., Relation between surface tension and density, *Trans. Faraday Soc.,* 19 (1923) p. 38

[Maggioni 00] Maggioni J.F., Eich A., Wolf B.A., Nunes S.P., On the viscosity of moderately concentrated solutions of poly(ether imide) in a mixed solvent of marginal quality, *Polymer,* 41 (2000) pp. 4743-4746

[Mainguy 99] Mainguy M., Coussy O., Eymard R., Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, France, 1999

[Malusis 02] Malusis M.A., Shackelford C.D., Theory for reactive solute transport through clay membrane barriers, *Journal of contaminant hydrology,* 59 (2002) pp. 291-316

[Masaro 99] Masaro L., Zhu X.X., 1999 Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Progress in polymer science,* 24 (1999), pp. 731-775.

[Millington 59] Millington R.J., Gas diffusion in porous media, *Science,* 103 (1959), pp. 100-102.

[Mualem 76] Mualem Y., A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, *Water Resour. Res.,* 12 (1976), pp. 513-522

[Myers 02] Myers A.L., Thermodynamics of adsorption in porous materials, *AIChE Journal,* 48 (2002) pp. 145-160

[Nath 99] Nath S., Surface tension of nonideal binary liquid mixtures as a function of composition, *Journal of Colloid and Interface Science,* 209 (1999) pp. 116-122

[Neufeld 72] Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A., *J. Chem. Phys.,* 57 (1972) p. 1100-1102

[Ollivon 88] Ollivon M., Quinquenet S., Seras M., Delmotte M. and More C., Microwave dielectric measurements during thermal analysis, *Thermochimica Acta,* 125 (1988), pp. 141-153

[Orwoll 77] Orwoll R.A., The polymer-solvent parameter χ, *Rubber chemistry and technology,* 50 (1977), p. 451

[Patterson 78] Patterson D., Robard A., *Macromolecules,* 11 (1978), p. 690

[Pesavento 00] Pesavento F., Non linear modelling of concrete as multiphase porous material in high temperature conditions, *thèse de doctorat, Université de Bologne,* (2000)

[Petzold 83] Petzold L.R., Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations *SIAM J. Sci. Stat. Comp.*,,4 [1] (1983) pp. 136-148

[Phillies 86] Phillies G.D.J., Universal scaling equation for self-diffusion by macromolecules in solution, *Macromolecules,* 19 (1986), p. 2367-2376

[Poling 01] Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connel J.P., The properties of gases and liquids (fifth edition), *MacGraw Hill international Editions,* (2001)

[Prat 93] Prat M., Percolation model of drying under isothermal conditions in porous media, *Int. J. Multiphase Flow,* 19 (1993) pp. 691-704

[Price 97] PRICE P.E., WANG S., ROMDHANE I. H., Extracting effective diffusion parameters from drying experiments, *AIChE,* 43 (1997) [8], pp. 1925-1934

[Quayle 53] QUAYLE O. R., The parachor of organic compounds, *Chem. Rev.,* 53 (1953), pp. 439-591

[Rao 82] RAO S.S., The finite element method in engineering, *Pergamon Press,* (1982)

[Raoof 95] RAOOF A., GUILBAUD J.P., An automatic micro-gravimetric water sorption apparatus, *Proceedings of the International workshop on mass-energy transfer and deterioration of building components - Models and characterisation of transfert properties,* Jan. (1995)

[Rehage 70] REHAGE G., ERNST O., FUHRMANN J., Fickian and non-fickian diffusion in high polymer systems, *Trans. (ou Disc.) Faraday Soc.,* (1970), pp. 208-221

[Rodriguez 72] RODRIGUEZ F., *Polymer letters,* 10 (1972) p. 455

[Rouse 70] PRINCE E. ROUSE, JR, A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymer, *The Journal of Chemical Physics,* (1953), July, Vol 21, n7, pp. 1272-1280

[Svehla 62] SVEHLA R.A., Estimated viscosities and thermal conductivities at high temperatures, *NASA-TRR-132,* (1962)

[Strobl 97] STROBL, G., The physics of polymers, second edition, *Springer,* (1997)

[Tempkin 40] TEMPKIN M.J., PYZHEV V., *Acta Physiochim. URSS,* 12 (1940) pp. 217-222

[Tsimbrovska 98] TSIMBROVSKA M., Dégradation des bétons à hautes performances soumis à des températures élevées, *thèse de doctorat,* (1998)

[Turner 75] TURNER J.C.R., *Chem. Eng. Soc.,* 30 (1975) p. 151

[Van Genuchten 80] VAN GENUCHTEN M. TH., A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.,* 44 (1980) pp. 892-898

[Van Krevelen 90] VAN KREVELEN, D.W., Properties of polymers, third edition, *Elsever,* (1990)

[Van Oss 86] VAN OSS C.J., GOOD R.J., CHAUDURY M.K., The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in 'hydrophobic interactions4 between biopolymers and low energy surfaces, *J. Coll. Inter. Sci.,* 111 (1986) pp. 378-390

[Vrentas 77] VRENTAS JS., DUDA JL., Molecular diffusion in polymer solutions, *Journal of polymer science, polymer physics Edition,* 15 (1977) pp. 403-416

[Vrentas 79] VRENTAS JS., DUDA JL., Molecular diffusion in polymer solutions, *AIChE Journal,* 25 (1979) pp. 1023-1026

[Vydra 01] VYDRA V., VODÁK F.,KAPICKOVÁ O., HOSKOVÁ S., Effect of temperature on porosity of concrete for nuclear-safety structures, *Cement and Concrete Research,* 31 (2001) pp. 1023-1026

[Young 45] YOUNG CBF, COONS KW, Surface active agents : theoretical aspects and applications, *Chemical publishing CO., INC.,* (1945)

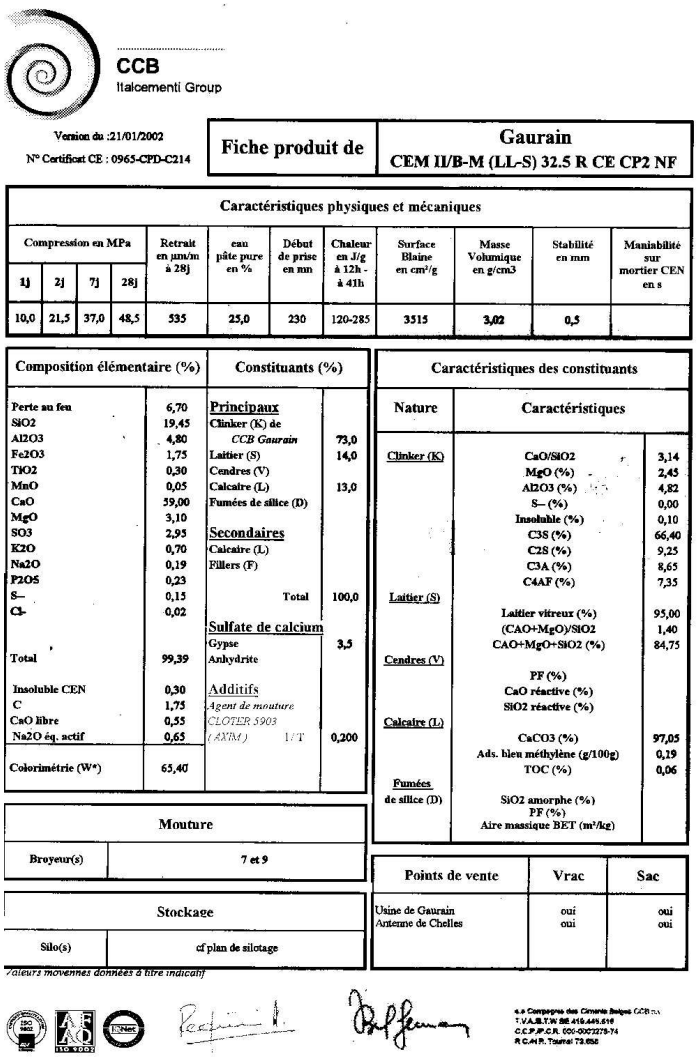
[Zielinski 92] ZIELINSKI J.M., DUDA J.L., Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory, *AIChE Journal,* 38 (1992) pp. 405-415

[Wilson 64] WILSON G.M., Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression theory for the excess free energy of mixing *J. Ame. Chem. Soc.,* 86 (1964) pp. 127-130 *J. Adhesion,* 5 (1973) pp. 39

[Wu 71,73] WU S., Calculation of interfacial tension in polymer systems, *J. Polym. Sci. C,* 34 (1971) pp. 19-30 Polar and nonpolar interactions in adhesion, *J. Adhes.,* 5 (1973) pp. 39-55

Annexe A

Composition du ciment



CCB
Italcementi Group

Version du :21/01/2002
N° Certificat CE : 0965-CPD-C214

Fiche produit de — **Gaurain**
CEM II/B-M (LL-S) 32.5 R CE CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Retrait en µm/m à 28j	eau pâte pure en %	Début de prise en mn	Chaleur en J/g à 12h - à 41h	Surface Blaine en cm²/g	Masse Volumique en g/cm3	Stabilité en mm	Maniabilité sur mortier CEN en s
1j	2j	7j	28j								
10,0	21,5	37,0	48,5	535	25,0	230	120-285	3515	3,02	0,5	

Composition élémentaire (%)	
Perte au feu	6,70
SiO2	19,45
Al2O3	4,80
Fe2O3	1,75
TiO2	0,30
MnO	0,05
CaO	59,00
MgO	3,10
SO3	2,95
K2O	0,70
Na2O	0,19
P2O5	0,23
S–	0,15
Cl-	0,02
Total	99,39
Insoluble CEN	0,30
C	1,75
CaO libre	0,55
Na2O éq. actif	0,65
Colorimétrie (W*)	65,40

Constituants (%)		
Principaux		
Clinker (K) de *CCB Gaurain*		73,0
Laitier (S)		14,0
Cendres (V)		
Calcaire (L)		13,0
Fumées de silice (D)		
Secondaires		
Calcaire (L)		
Fillers (F)		
	Total	100,0
Sulfate de calcium		
Gypse		3,5
Anhydrite		
Additifs		
Agent de mouture		
CLOTER 5903 (AXIM)	1/T	0,200

Caractéristiques des constituants		
Nature	Caractéristiques	
Clinker (K)	CaO/SiO2	3,14
	MgO (%)	2,45
	Al2O3 (%)	4,82
	S– (%)	0,00
	Insoluble (%)	0,10
	C3S (%)	66,40
	C2S (%)	9,25
	C3A (%)	8,65
	C4AF (%)	7,35
Laitier (S)		
	Laitier vitreux (%)	95,00
	(CAO+MgO)/SiO2	1,40
	CAO+MgO+SiO2 (%)	84,75
Cendres (V)		
	PF (%)	
	CaO réactive (%)	
	SiO2 réactive (%)	
Calcaire (L)		
	CaCO3 (%)	97,05
	Ads. bleu méthylène (g/100g)	0,19
	TOC (%)	0,06
Fumées de silice (D)		
	SiO2 amorphe (%)	
	PF (%)	
	Aire massique BET (m²/kg)	

Mouture	
Broyeur(s)	7 et 9

Stockage	
Silo(s)	cf plan de silotage

Points de vente	Vrac	Sac
Usine de Gaurain	oui	oui
Antenne de Chelles	oui	oui

Valeurs moyennes données à titre indicatif

s.a Compagnie des Ciments Belges CCB n.v.
T.V.A./B.T.W. BE 416.445.616
C.C.P./P.C.R. 000-0003278-74
R.C.-H.R. Tournai 78.656