

THÈSE

TH-FB5

TH
KA1



présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

docteur - ingénieur

par

J. P. CITTANOVA

Ingénieur E.N.S.E.E.G.

**PHYSICO-CHIMIE APPLIQUEE
AUX ARGILES:
Contribution à l'étude de leurs
propriétés mécaniques.**

Soutenue le 4 Juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. J. KRAVITCHENKO

Président

L. SANTON

J. BESSON

J. BIAREZ

}

Rapporteurs

}

Examineurs

GRENOBLE

23 DEC. 1977

- I -

K

A mes parents , à Jacqueline ...

A V A N T - P R O P O S

- Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Mécanique des Fluides, des Solides et des Sols de GRENOBLE.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs J. KRAVTCHENKO et L. SANTON pour avoir bien voulu accepter une telle recherche dans ces Laboratoires et m'honorer de leur présence parmi les membres de la Commission d'Examen de ma thèse.

Monsieur le Professeur J. BESSON, qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et dont j'ai profité de l'enseignement et, ensuite, des conseils, est prié d'accepter ma plus profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. BIAREZ m'a guidé dans les problèmes de la Mécanique des Sols et a su orienter ce travail par ses idées et ses suggestions; qu'il soit assuré de mes remerciements les plus sincères.

Il m'est agréable de remercier mes camarades du Laboratoire de Mécanique des Sols et ceux des Laboratoires de l' E.N.S.I. d'Electrochimie & Electrometallurgie; en particulier, Messieurs G. BIGUENET, M. DAYRE, P. HICTER, J. LANIER, et J.M. RUNACHER.

Enfin, en ce qui concerne la présentation de ce travail, j'adresse ma plus vive sympathie à Mademoiselle A. BOIS et à Monsieur ELBERG.

- I N T R O D U C T I O N -

Le but de ce travail est d'apporter une contribution à la connaissance des relations entre propriétés physico-chimiques et propriétés mécaniques des argiles.

En effet, de tels matériaux passent, selon leur teneur en eau d'un comportement solide à un comportement liquide ; or, cette évolution, très importante pour les propriétés mécaniques, est très mal connue rhéologiquement et on ne la "cerne" que par des moyens empiriques (limites d'ATTERBERG, retrait etc...).

Trois objectifs ont orienté ces recherches :

- Faire mieux connaître aux Mécaniciens des Sols les matériaux qu'ils étudient et plus particulièrement les interprétations physico-chimiques des divers comportements des argiles avec les conséquences qui en résultent.

- Etablir pour certains comportements mécaniques (gonflement, sédimentation, floculation (*), etc...) des confirmations expérimentales de ces interprétations.

- Jeter les bases d'une théorie plus générale des relations entre particules argileuses, qui rendrait compte de manière quantitative de l'ensemble du comportement de ces matériaux (cohésion, thixotropie, gonflement etc...).

C'est pourquoi, ce travail comporte trois grandes parties :

I - Rappels et analyse des propriétés physico-chimiques des Argiles accompagnés de quelques calculs théoriques tendant à généraliser les théories actuelles.

II - Etude expérimentale de quelques propriétés physico-chimiques de matériaux argileux (mélanges binaires, propriétés électrochimiques,

(*) NOTE : La sédimentation et la floculation sont deux processus de condensation de la phase argileuse (à partir d'une suspension) conduisant à deux structures différentes : (suite page IV, en note)

adsorption moléculaire) et propriétés mécaniques qui leur sont reliées.

III - Théorie thermodynamique des propriétés mécaniques des systèmes argileux (activation de mouvement, liaison inter-particules, cohésion...).

-o0o-

Note (suite) - Sédimentation : agrégation à tendance parallèle de l'ensemble des particules.

- Flocculation : formation de contacts "bord contre face" et structure en nid d'abeilles.

On peut distinguer deux phénomènes par le fait que dans une suspension stable l'action de la pesanteur est la seule raison du rapprochement des particules (qui sédimentent) tandis que lors d'une flocculation le rapprochement se fait avant le dépôt, celui-ci s'effectuant plus rapidement que la sédimentation parce que les "flocons" sont plus lourds.

La structure flocculée est donc plus ouverte que la structure sédimentée (indice des vides, perméabilité, tassement..., plus élevés).

T A B L E D E S M A T I E R E S

Pages

AVANT-PROPOS :	II
INTRODUCTION :	III
TABLE DES MATIERES :	V
Liste des TABLEAUX :	VIII
Liste des FIGURES :	IX
Liste BIBLIOGRAPHIQUE :	XII

PREMIERE PARTIE :

RAPPELS ET ANALYSE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

<u>DES ARGILES</u> :	1
----------------------------	---

<u>Chapitre I^{er}</u> : <u>GENERALITES</u> :	2
I.1 : Concept de l'état argileux	3
I.2 : Rappels de notions physico-chimiques	7

<u>Chapitre II</u> : <u>ANALYSE DESCRIPTIVE DES DIFFERENTS MATERIAUX</u>	
<u>ARGILEUX</u> :	13
II.1 : Les motifs de base communs	15
II.2 : Extension bidimensionnelle de ces motifs. Nomenclature...	19
II.3 : Description des principaux types d'argiles	19

<u>Chapitre III</u> : <u>PROPRIETES GENERALES ET THEORIES ACTUELLES DE LA</u>	
<u>PHYSICO-CHIMIE APPLIQUEE AUX ARGILES. ESSAI DE</u>	
<u>GENERALISATION</u> :	28
III.1 : L'adsorption moléculaire	29
III.2 : Propriétés électrochimiques	30

DEUXIEME PARTIE :

ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES PROPRIETES DES

	<u>ARGILES</u> :	49
	Introduction :	50
<u>Chapitre I^{er}</u> :	<u>MOYENS D'ETUDES DES SYSTEMES ARGILEUX</u> :	52
I.1 :	Méthodes par rayonnements	53
I.2 :	Méthodes thermodynamiques	56
I.3 :	Méthodes chimiques	56
<u>Chapitre II</u> :	<u>ETUDE SYSTEMATIQUE DE MELANGES BINAIRES D'ARGILES</u> :	57
II.1 :	Idées de base	58
II.2 :	Premiers résultats	59
II.3 :	Graphiques	65
<u>Chapitre III</u> :	<u>PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES</u> :	85
III. A	/ FLOCCULATION . CONSEQUENCES :	86
III.A.1 :	Le phénomène de floculation	87
III.A.2 :	Considérations théoriques	87
III.A.3 :	Partie expérimentale	88
III.A.4 :	Essais oedométriques. Conséquences	93
III.A.5 :	Application directe: Comparaison de deux dépôts.	102
III. B	/ PH-METRIE ET ECHANGE IONIQUE :	104
III.B.1 :	Phmètrie des suspensions argileuses. Analogie avec un électrolyte	105
III.B.2 :	Capacité d'échange cationique des argiles	115
III.B.3 :	Lois de l'échange ionique des argiles	117
III. C	/ LE GONFLEMENT :	127
III.C.1 :	Les faits expérimentaux	128
III.C.2 :	Quelques définitions	128
III.C.3 :	Analyse des différents stades du gonflement; conséquences	129
III.C.4 :	Conclusions	144
<u>Chapitre IV</u> :	<u>PROPRIETES D'ADSORPTION MOLECULAIRE</u> :	146
IV. A	/ GENERALITES. BUTS RECHERCHES :	147
IV .A.1 :	Les systèmes "eau+argile" aux basses températures	148
IV. A.2 :	Les causes de l'adsorption moléculaire de l'eau sur les argiles	148
IV. A.3 :	L'adsorption de l'eau en phase vapeur	149
IV. A.4 :	Buts recherchés	151

Chapitre IV(suite):

IV. B / METHODE ET APPAREILLAGE UTILISES :	152
IV. B.1 : Rappels de thermodynamique et de cinétique de l'adsorption	154
IV. B.2 : Description de l'appareillage	161
IV. B.3 : Manipulations	163
IV. C / RESULTATS EXPERIMENTAUX. INTERPRETATIONS :	169
IV. C.1 : Résultats et calculs thermodynamiques	170
IV. C.2 : Résultats et calculs de cinétique	196
IV. C.3 : Commentaires sur les résultats obtenus	207
IV. C.4 : Conclusions	210

00000

TROISIEME PARTIE :

THEORIE PHYSICO-CHIMIQUE DES PROPRIETES MECANQUES

<u>DES ARGILES</u> :	213
----------------------	-----

<u>Chapitre I^{er}</u> :	<u>IDEES DIRECTRICES</u> :	214
I.1 :	Insuffisance des théories actuelles	215
I.2 :	Modèle physico-chimique des systèmes "eau+argile"	216
I.3 :	Déformation d'un matériau. Activation de mouvement	216
I.4 :	Activation de mouvement et état physique	217

<u>Chapitre II</u> :	<u>CONSIDERATIONS ET CALCULS THEORIQUES</u> :	219
----------------------	---	-----

II. A / APPLICATION DIRECTE DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE :	220
II. A.1 : Considérations préliminaires	221
II. A.2 : Représentation thermodynamique des divers états de l'eau	224
II. A 3 : Application à l'eau dans les argiles	232
II. B / THEORIE DE L'ACTIVATION DE MOUVEMENT :	233
II. B.1 : La théorie	234
II. B.2 : Applications possibles	236

<u>Chapitre III</u> :	<u>INTERPRETATION DE QUELQUES PROPRIETES DES</u>
	<u>SYSTEMES "EAU + ARGILE"</u> :
III. 1 :	Propriétés physiques de l'eau adsorbée
III. 2 :	Propriétés mécaniques des systèmes argileux; exemple d'étude possible.
III. 3 :	Conclusions

00000

<u>CONCLUSIONS GENERALES</u> :	245
--------------------------------	-----

LISTE DES TABLEAUX

Numéros	Titres	Pages
I :	Formes et tailles des grains argileux	5
II :	Aires spécifiques de matériaux argileux	6
III :	Rayons ioniques d'éléments courants	8
IV :	Coordonnées géométriques	10
V :	Mode de classification des argiles	18
VI :	Analyse chimique de l'argile de l'Isère	94
VII :	Limites de liquidité ; influence du cation échangeable ..	111
VIII :	Mesures de C.E.C. par pH-métrie (exper.)	118
IX :	Pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température (-15°C à 101°C)	165
X :	Adsorptions isothermes de vapeur d'eau sur trois argiles types à 27°C	171
XI :	_____ à 57°C	172
XII :	_____ à 87°C	173
XIII :	Adsorptions isobares de vapeur d'eau sur trois argiles types sous 4.6 mm Hg	174
XIV :	_____ sous 17.5 mm Hg	175
XV :	_____ sous 55.3 mm Hg	176
XVI :	_____ sous 149.4 mm Hg	177
XVII :	_____ sous 355.1 mm Hg	178
XVIII :	Paramètres obtenus par la méthode du B.E.T.	193
XIX :	Cinétique de l'adsorption isotherme à 27°C	197
XX :	_____ à 57°C	198
XXI :	_____ à 87°C	198

LISTE DES FIGURES

Numéros	Titres	Pages
1 :	Polyèdres de coordination	10 à 11
2 :	Arrangement de sphères dans un plan compact	14
3 :	Arrangement de sphères dans un plan hexagonal	14
4 :	Motif et couche octaédriques	16
5 :	Juxtaposition des deux types de plans	16
6 :	Motif et couche tétraédriques	16
7 :	Structure du type T/O (kaolin)	20
8 :	———— T/O/T (montmorillonite)	20
9 :	———— T/O/T (illite)	22
10 :	———— (T/O/T), O... (chlorite)	22
<hr/> Photos de microscopie électronique de particules argileuses: 24 à 26		
11 :	Répartition du potentiel électrique; cas d'une seule particule	30
12 :	Répartition du potentiel électrique; cas de deux particules parallèles	32
13 :	Energies totales d'interaction de deux particules identiques, planes, parallèles et infinies	34
14 :	Montage expérimental de l'analogie électrique utilisée pour l'étude de l'environnement du bord d'une particule argileuse	42
15 :	Courbes $\lg \theta = \lg(\frac{\lambda}{\theta})$	44
16 :	Mécanisme de la floculation	46
17 :	Comparaison des volumes de floculation et de sédimentation d'une bentonite et d'une kaolinite ..	47
18 :	Arrangement des particules; influence de leur taille sur le volume apparent de dépôt	48
19a à h :	Mélanges binaires : limites de liquidité	66 à 73
20a à f :	———— : limites de plasticité	74 à 79
21a à c :	———— : intensités des raies de diffraction principale (rayons X)	80 à 82
22a & b :	———— : largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X	83 & 84
23 :	Type de courbe d'énergie d'interaction marquant la transition entre des systèmes floculés et des systèmes stables	87
24 :	Concentrations critiques de floculation en fonction de la valence du cation floculant	90
25 :	Montage expérimental permettant la mise en place d'une certaine structure directement dans un oedomètre	92

Liste des figures (suite) :

Numéros	Titres	Pages
26 :	Montage du perméamètre sur l'essai oedométrique en cours	96
27 :	Essais oedométriques mettant en évidence les deux types de structure obtenus avec une même argile dans deux milieux de dépôt différents	97
28 :	Densité sèche γ_d en fonction de la contrainte effective, au début de la consolidation pour les deux types de structure	98
29 :	Perméabilités comparées des deux types de structure en cours de consolidation	100
30 :	Influence du lessivage d'une argile sur sa consolidation	101
31 :	Appareillage utilisé pour l'échange cationique	106
32 :	Comparaison des deux modes de préparation d'une argile homoionique par la mesure du pH de leur suspension dans l'eau en fonction de leur concentration	110
33 :	Le problème fondamental de la mesure du pH d'une suspension. Effet de concentration de "sol" (solution colloïdale)	113
34 :	Exemple de détermination de C.E.C. par pH-métrie (kaolin)	119
35 :	Identité entre l'effet de "sol" et l'équilibre de DONNAN	119
36 :	Concentrations des cations et des anions dans la D.C. au voisinage d'un plan chargé (<0)	122
37 :	Courbes d'énergie en fonction de la distance au site d'échange, pour deux cations	124
38 :	Les différents stades du gonflement	129
39 :	Le gonflement cristallin	131
40 :	Variations du paramètre cristallographique d_{001} en fonction de la teneur en eau	133
41 :	Théorie de GOUY-CHAPMANN & équilibres de DONNAN	136
42 :	Modèle géométrique utilisé pour le gonflement physique des argiles	136
43 :	Courbes de gonflement d'une kaolinite- Na^+	139
44 :	———— illite- Na^+	141
45 :	———— bentonite- Na^+	142
46 :	Influence du pH sur le gonflement	143
47 :	Influence des agents cimentants sur le gonflement....	143
48 :	Choix des états standards	153
49 :	Chemin énergétique parcouru par une molécule d'eau lors de son adsorption ou sa désorption	158

Liste des figures (suite) :

Numéros	Titres	Pages
50 :	Schéma de la balance de MAC BAIN	160
51 :	Courbe d'étalonnage du ressort en quartz de la balan- -ce de Mc BAIN	164
52 à 54:	Réseaux d'isothermes et d'isobares de l'adsorption de vapeur d'eau sur kaolinite, illite et bentonite-Na	179 à 181
55 à 57:	Enthalpie libre partielle massique de l'eau en fonction de la teneur en eau du matériau argileux (kaolinite, illite, bentonite)	183 à 185
58 :	Enthalpies libres partielles massiques des trois argiles en fonction de leur teneur en eau	186
59 à 61:	Isostères d'adsorption de vapeur d'eau sur la kao- -linite, l'illite & la bentonite, à différents degrés d'avancement du phénomène (W%)	187 à 189
62 :	Enthalpie partielle massique de l'eau en fonction de la teneur en eau de chaque argile	191
63 :	Entropie partielle massique de l'eau en fonction de la teneur en eau de chaque argile	192
64 & 65:	Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur la kaolinite et l'illite dans les coordonnées du B.E.T.	194 & 195
66 à 68:	Cinétique de l'adsorption: courbes différentielles $\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = f(\eta)$	199 à 201
69 à 71:	-----: courbes $\log \frac{\Delta\eta}{\Delta t} = f(\frac{1}{T})$..	202 à 204
72 :	Energie d'activation de l'adsorption à différentes teneurs en eau pour les trois argiles	205
73 :	Energie d'activation de la désorption à différentes teneurs en eau pour les trois argiles	206
74 :	Mécanisme du recouvrement de la surface d'une argile par les molécules d'eau (multicouches)	209
75 :	Diverses possibilités de "sauts" d'un site d'adsorption sur un autre	211
76 :	Niveaux d'énergie et états physiques	218

B I B L I O G R A P H I E

A) Liste des références citées dans le texte :

- (1) S. CAILLERE & HENIN
Minéralogie des argiles . Masson; Paris (1963).
- (2) A. ATTERBERG
"Intern. Mitteil. f/Bodenkunde, III" pp. 291-330. (1913).
- (3) H. SALMANG
La céramique ; (trad BIELLER) pp. 54 et sqq. (1935).
- (4) H. STAUDINGER
Organische kolloidchemie, Brunswick (1941).
- (5) Colloïd science Tome I & II
M.R. KRUYT ed. Elsevier Pub. C° (Amsterdam, 1949).
- (6) G. EMSCHWILLER
Chimie physique (I, II & III); Presses Univ. France (1961).
- (7) L. PAULING
The nature of the chemical bond . Cornell Univ. 3rd ed. (1960), N.-Y.

- (8) T. BATES & J. COMER
"Further observations of the morphology of chrysotile and halloysite".
Proc. VIth Nat Conf. Clays and Clay Minerals, pp. 237 - 241.
- (9) A. KAHN
"Studies on the size and shape of clay particles in aqueous suspensions".
Proc. VIth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, p. 220 - 236.
- (10) E. KINTER & S. DIAMOND
"Pretreatment of soils and clays" Proc. VIIth Nat Conf. Clays & Clay Minerals, p. 125 - 134.
- (11) R.C. EVANS
Chimie et structure cristalline. Dunod; Paris, 1954.
- (12) R.E. GRIM
Clay mineralogy, Mc Graw Hill (1953).
- (13) R.E. GRIM
Applied clay mineralogy, Mc Graw Hill (1962).
- (14) G.W. BRINDLEY
"Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates" XIVth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals (1966)
- (15) C.E. MARSHALL
The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol. I : Soil materials.
J. Wiley and Sons; London (1964).
- (16) E.J.W. VERWEY & J.T. OVERBEEK
Theory of the stability of lyophobic colloids. Amsterdam (1948).
- (17) H. Van OLPHEN
An introduction to clay colloid chemistry. J. Wiley and Sons Inc. N.Y. (1963)

- (18) H. Van OLPHEN
"Unit layer interaction(hydrous montmorillonite systems)". Journ. of Coll. Science, 17, pp. 660 - 667 (1962).
- (19) G.H. BOLT
"Analysis of the validity of the Gouy - Chapman theory of the electric double layer". Journ. of Coll. Science, 10, pp. 206-218 (1955).
- (20) A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod Paris (1964).
- (21) C. ROBY
"Contribution à l'étude de la synthèse de la structure et de l'hydratation d'une smectite fluorée saturée au sodium". Thèse (Grenoble (1968)).
- (22) J.J. FRIPIAT
"Surface chemistry and soil science". Butterworths, London (1965).
- (23) J.J. FRIPIAT
"Surfaces properties of alumino - silicates" XIIth Nat. Conf. Clay and Clay Minerals, Atlanta, Sept/Oct. 1963 17 pp. 327 - 357.
- (24) H.B. SEED & R.J. WOODWARD
"Clay mineralogical aspects of the Atterberg limits" Proc. A.S.C.E. , S.M. 4 pp 107-131 (July 64) & S.M. 6 pp75-105 (Nov. 64).
- (25) G. BROWN
The X-ray identification and cristal structures of clay minerals,
Mineralogical Society, London (1961).
- (26) D.E. ANDREWS & P.W. SCHMIDT
"X-ray study of interaction between montmorillonite platelets", XVth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals pp 321-330
- (27) M.H. MOSSMAN , D.H. FREAS & S.W. BAILEY
"Orienting internal standard method for clay mineral X-ray analysis" ,
XVth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, pp 441-453

- (28) H.W. OLSEN
"Hydraulic flow through saturated clays" , Clays and Clays Minerals,
vol. 9 . Pergamon Press N.-Y. (1962).
- (29) L. BJERRUM & J. HUDER
"Measurements of the permeability of compacted clays". Proc. of the
IVth I.C.S.M.F.E. vol. I pp 6/10 , London (1957).
- (30) J.K. MITCHELL , R. HOOPER & R. CAMPANELLA
"Permeability of compacted clays" Proc. A.S.C.E., S.M. 4 (July 65) n°4392.
- (31) G.H. BOLT
"Physico-chemical analysis of the compressibility of pure clays"
Geotechnique 6, 2 pp 86-93 .
- (32) J.C. FOURNEAUX
"Contribution à l'étude des formations quaternaires de la vallée de
l'Isère: la banquette de Planaise (Savoie)". C.R.Acad. Sc.Paris, t. 269
pp1607-10 (29/10/69).
- (33) R. GLAESER
"Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables" Mem. des
Services Chim. de l'Etat (1954) XXXIX: 1 pp 19-58; 2 pp 80-108 .
- (34) I. MANTIN & R. GLAESER
"Fixation des ions cobalttétrammines par les montmorillonites acides"
Note de l' I.R.C.H.A. Paris (1960).
- (35) R. GLAESER , I. MANTIN & J. MERING
"Etudes de l'acidité de la montmorillonite" Rep. Int. Geolog. Cong. XXI
(Norden: 1960) pp 28-34 .
- (36) G.V. AUCTERWEIL
L'échange ionique et les échangeurs. Gauthiers-Villars , Paris (1955).
- (37) Methods of soils analysis , Parts I & II
C.A. BLACK Edit. Madison (Wiscons.) 1965 .

- (38) H. PAVER & C.E. MARSHALL
"The role of aluminium in the reactions of clays" Journ. Soc. Chem. Ind. London 53 pp750-60 (1934) .
- (39) J.N. MUKHERJEE & B. CHATERJEE
"Limiting exchange of Al^{3+} ions from hydrogen-clays on the addition of neutral salts" Journ. Indian Chem. Soc. 19 pp400-07 (1942) .
- (40) S. MURAYAMA & T. MISE
"On electrochemical consolidation of soil using aluminium electrodes";
IIIrd I. C. S. M. F. E., I, 2/16 pp 156-59 .
- (41) G. WIEGNER & H. PALMANN
"Zür pflanzenernähr düngung bodenk." A-16 (1930) p 1.
- (42) H. PALMANN
Kolloidchem. beihefte, 30 (1930) p 334.
- (43) H. DE BRUYN
Rec. Trav. Chin. 61 (1942) p 12.
- (44) R. LOOSJES
Thèse (trad. résumée), Utrecht (1942).
- (45) C.G. HARMON & F. FRAULINI
"Properties of kaolinite as a function of its particle size"
J. Am. Ceram. Soc. 23 (1940)
- (46) W.P. KELLEY & H. JENNY
"The relation of crystal structure to base exchange an its bearing on base exchange in soils" Soil. Sci. 41 (1936).
- (47) P. DUCROS
"Mobilité des hydrogènes et propriétés mécaniques des argiles"
Labo. de Phys. Gén. Grenoble.

- (48) G.R. DUTT & P.F. LOW
"Relationship between the activation energies of deuterium oxide diffusion and exchangeable ion conductance in clay systems" Soil Sci. 93 n° 3 (March 1962) pp 195 - 203.
- (49) G.H. BOLT
"Ion adsorption by clays" (Tiré à Part).
- (50) P. CLOOS & J.J. FRIPIAT
"Comparaison entre les propriétés d'échange de la montmorillonite et d'une résine vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux. II : Phénomène de sélectivité" Bull. Soc. Chim. France 1965 p. 215.
- (51) P. SOUCHAY
Thermodynamique Chimique. Masson Paris 1964.
- (52) G.A.J. VAN OS
Thèse, Utrecht (1943).
- (53) A.S.C.E.
Physico-chemical properties of soils. A symposium, Trans. Paper n° 5187 pp. 627 - 794 Vol. 85 (1959).
- (54) K. NORRISH
"The swelling of montmorillonite" Div. of Soils C.S.I.R.O. Adelaide, Australia (Tiré à Part).
- (55) J. MERING
Trans. Farad. Soc. 47B (1946)
- (56) P. MOURoux
"Contribution à l'étude des problèmes de retrait et de gonflement des sols". Thèse, Grenoble (Déc. 1969).
- (57) J.M. RUNACHER
"La structure des argiles. Applications à l'étude de leurs propriétés macroscopiques". Thèse, Grenoble (Fév. 1970).

- (58) C.L. NALEZNI & MO C. LI
"Effect of soil structure and thixotropic hardening on swelling behaviour of compacted clay soils". *Physico-chemical properties of soils H.R.B. N° 209* (1967).
- (59) B.P. WARKENTIN & K. SCHOFIELD
"Swelling pressure of Na - montmorillonite in NaCl solutions" *Journ. of Soil Sci. 13 N° 1* (1962).
- (60) B.P. WARKENTIN, G.H. BOLT
"Swelling pressure of montmorillonite" *Soil Sci. Society of America Div. I Paper n° 410 Nov. 1956*.
- (61) J.B. HERMWALL & P.F. LOW
"The hydrostatic repulsive force in clay swelling" *Soil Science Vol. 82 1956, 135 - 145*.
- (62) J. MOUM & Th. ROSENQVIST
"The mechanical properties of montmorillonite and illitic clays related to the electrolytes of pore water" *Vth I.C.S.M.F.E. (Paris 1961) I 1/45 pp 263 - 270*.
- (63) H.B. SEED & R.D. WOODWARD
"Prediction of swelling potential for compacted clays" *A.S.C.E. Trans vol. 128* (1963).
- (64) D.L. ROWEL
"Influence of positive charge on the inter- and intra-crystalline swelling of orientated aggregates of Na- montmorillonite in solutions" *Soil Science Vol. 100 n°5* (1965).
- (65) B. RANGANATHAM & B. SATYANARAYANA
"A rational method of predicting swelling potential for compacted expansive clays". *VIth I.C.S.M.F.E. (Montr. 1965) I 1/21 pp 92 - 96*.

- (66) C.C. LADD
"Mechanisms of swelling by compacted clay" H.R.B. (1962) (Tiré à Part).
- (67) R.T. MARTIN
"Water vapour sorption on kaolinite : entropy of adsorption" VIIIth Nat. Clay Conf. Norman (Oklah.) Oct, 1959.
- (68) P.F. LOW
"Viscosity of water in clay systems" VIIIth Nat. Conf Clays and Clay Minerals pp 170 - 182.
- (69) A.D.M. ANDERSON & P.F. LOW
"The density of water adsorbed by Li -, Na - and K - bentonite" Proc. Soil Science Soc. Am. Vol 22 1958 p 99 - 103.
- (70) J. MAMY
"Etude des propriétés diélectriques de l'eau libre et de l'eau adsorbée"
I.N.R.A. Ann. agron. 16 (I) pp 91 - 106.
- (71) M. HECHT, M. DUPONT & P. DUCROS
"Etude des phénomènes de transport de l'eau adsorbée dans certains minéraux argileux par résonance magnétique nucléaire" Extrait du
Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 1966 LXXXIX 6 - 13.
- (72) B.V. DEJARGUIN
"The forces between molecules" Scient. Am. (July 1960) 203 n° 1 pp 47 - 55
- (73) J. FRENKEL
Kinetic theory of liquids Dover, New-York 1946.
- (74) J. DUCLAUX
Etude de l'eau et des solutions Herman Paris 1932.
- (75) B. DEJARGUIN et coll.
Nature, 222 p. 159 (1969.

(76) R.T. MARTIN

"Water vapour sorption on kaolinite hysteresis" Proc. VIth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals (1957) (p 259 - 278).

(77) I. BARSHAD

"Thermodynamics of water adsorption and desorption on montmorillonite" Proc. VIIIth Nat. Conf. Clays and Clay Min. (1959).

(78) G. PANNETIER & P. SOUCHAY

Cinétique chimique, Masson (Paris 1964).

(79) G.L. RODERICK & T. DEMIREL

"Water vapor sodium-montmorillonite interaction" H.R.B. n° 128 (pp 45 - 67) 1965.

(80) Handbook of Chemistry and Physics

45th Edition 1964 - 1965 the chemical Rubber C° (Cleveland).

(81) A. DEKKER

Solid State physics Prentice Hall 1957.

(82) C. KITTEL

Introduction à la physique du solide. Dunod Paris 1958.

(83) J.D. BERNAL

"The structure of liquids" (Tiré à Part).

(84) Physics of simple liquids

H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson (edit.) North Holland Pub. C° Amsterdam 1968.

(85) J. BARRIOL

Les moments dipolaires. Gauthier-Villars, Paris 1957

(86) J. KIRKWOOD

J. Chem. Phys. 7, 911 (1939).

(87) P. HICTER

"Contribution à l'étude de l'entropie des métaux et alliages binaires liquides" Thèse Université de Grenoble:1/7/69.

(88) J.K. MITCHELL

"Physico-chemical principles and soil behaviours", C.I.T. Cours Berkeley California.

(89) J.K. MITCHELL

"Shearing resistance of soils as a rate process". Proceedings of ASCE, S.M. 1 Janv. 1964.

(90) C.A. MOORE

"Mineralogical and pore fluid influences on deformation mechanisms in clay soils" Thèse Berkeley (1966).

B I B L I O G R A P H I E (Suite)

B) Références non citées

- G. ALIBERTI Géophysique et mécanique des sols, Dunod, Paris 1956.
- F. ALJIBURY & D. EVANS, "Water permeability of saturated soils as related to air permeability at different moisture tensions" (Tiré à Part).
- BALHAUSEN & GRAY, Molecular orbital theory W.A. Benjamin Inc. 1964 N.Y. Amsterd.
- S.W. BAILEY, "The status of clay mineral structures", Proc. XIVth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals (1966).
- BALLY & ANTONESCU, "Application de l'électro-osmose à l'étude des sols et à leur consolidation", Vth I.C.S.M.F.E. I 1/2 pp 7 à 11 (Paris 1961).
- C. BARDON, "Importance des phénomènes ioniques sur les argiles", Revue I.F.P. XIX n°9 (Sept. 1964) pp 941 - 957.
- C.H. Van BAVEL, "Physics of soil moisture" Trans. Am. Geophys. Un. 44 n° 2 (June 1963).
- E. BAVER, Soil physics J. Wiley & Sons New-York 3th ed. 1963.
- H.E. BERGNA, "Electrokinetic behaviour of clay minerals" (Tiré à Part).
- J. BRIANT, "Les phénomènes électriques aux interfaces" Revue I.F.P. XIX n° 12 (Dec 1964) pp 1310 - 1318.
- J. BRIANT, "Les phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure et l'épaisseur de la double couche" Thèse de Doctorat ès Sciences Paris 1961.

J.H. BROPHY, R.M. ROSE, J. WULFF, The structure and properties of materials Vol. II
Thermodyn. of structure J. Wiley, New-York 1964.

N.Y. DENISOV & B. RELTOV, "The influence of certain processes on the strenght of soils"
Vth I.C.S.M.F.E. (Paris 1961) I 1/12 pp 75 - 78.

DESPORTES, Cours d'"Electrochimie des solides" (non publié) Ecole ENSEE Grenoble
(1966).

R. DI MARTINO "The pellicular water theory in relation to soil cohesion and other
phenomena" Vth I.C.S.M.F.E. I. 1/40 pp 235 - 241 (Paris 1961).

Encyclopedia of X - rays and Y-rays G.L. CLARK Edit. Chapman & Hall London 1963.

ESCART, Bull. Cpe franç. Argiles 3 (1952) p 82.

J. HAVLICEK J. KAZDA; "Soil properties in relation to ~~to~~ hydration of exchangeable
cations" Vth I.C.S.M.F.E. I 1/24 pp 137 - 142 (Paris, 1961).

D. HAYWARD & B. TRAPNELL Chemisorption Butterworths London 1964 2rd Ed.

P. HOEKSTRA & R. KEUNE "Pressure effects on conductance of frozen montmorillonite
suspensions" XVth Nat. Conf. Clays & Clay Minerals (p 215 - 225).

J. JUNG Précis de pétrographie, Masson C*, Paris (1965).

T.W. LAMBE, "The effects of polymers on soils properties" IIIrd I.C.S.M.F.E. I 3/8
pp 253 - 257.

T.W. LAMBE "The need of the civil engineer for chemicals to treat soil". Ann. Meet.
of Am. Chem. Soc. April 1955.

W.J. LANG "The influence of pressure on the electrical resistivity of clay water
systems" XVth Nat. Conf. Clays & Clay Minerals (p 455 - 468).

- Y. LETORT "Les matières premières alumineuses de la céramique : les argiles",
Photocopie Fac. Grenoble.
- Liquids - Structure, properties, solid interactions T.J. Huguel Edit. 1965.
- P.F. LOW "Movement and équilibre of water in soil systems as affected by soil-
water forces H.R.B. Special Report 40 pp 55 - 64.
- D. MACLEAN & P. SHERWOOD "Study of the occurrence and effects of organic matter in
relation to the stabilization of soils with cement" Vth I.C.S.M.F.E. (Paris 1961)
II 4/13 pp 269 - 275.
- C. MAGNAN Traité de microscopie électronique. Tomes 1 et 2, Hermann Paris (1961).
- C.E. MARSHALL "Multifunctional ionization as illustrated by the clay minerals"
(Tiré à Part).
- M. MATEOS "Recherche sur la stabilisation des sols par la chaux et les cendres
volantes", VIth I.C.S.M.F.E. (Montr. 1965) II 3/28 pp 132 - 136.
- G. MAVEL Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire. Application à
la chimie structurale Dunod Paris 1966.
- M.S. METSIK "The role of surface forces in mica crystals" (Tiré à Part).
- G. MILLOT Géologie des argiles. Masson. C^{ie} Paris (1964).
- J.K. MITCHELL "Fundamental aspects of thixotropy in soils" A.S.C.E. Trans Vol. 126
(1961).
- W.G. MOFFAT, G.W. PEARSALL, J. WULFF The structure and properties of materials Vol. I
Structure. J. Wiley New-York 1964.

- J. MOUM, O.I SOPP, T. LÆN "Stabilization of undisturbed quick-clays by salts wells" N.G.I. n° 81 (Oslo 1968).
- J. MOUM & I.T. ROSENQUIST "The hydrogen-deuterium exchange in clays" N.G.I. n° 37.
- G.E. MURRAY "Chemical soil stabilization : effect of stabilizer structure on preparation and properties of stabilized soils" Proc. 34th Ann. Meet. H.R.B. Jan. 1955.
- A. MUNSTER Les liquides simples, Gauthier-Villars, Paris 1962.
- M. NAKAHIRA "Electrical resistance measurements of kaolinite and serpentine powders during dehydroxylation" Proc. XIIth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals (1964) (pp 29 - 33).
- S.V. NERPIN & B.V. DEJARGUIN "The investigations of mechanical and hydrological properties of soils based on surface tension forces consideration" Vth I.C.S.M.F.E. I 1/47 pp 275 - 279 (Paris, 1961).
- A.W. NICOL "Tropotactic transformation of muscovite under mild hydrothermal conditions" Proc. XIIth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals (1964) (p 11 - 19).
- H.W. OLSEN "Darcy's law in saturated kaolinite" Water Resources Research 2 n°2 (1966) pp 287 - 295.
- C. ORR Jr & J. DALLAVALLE Fine particle measurement (size, surface & pore volume) Mac Millan C^{ie}, N.-York (1959).
- A. PIASKOWSKI & Z. KOWALENSKI "Thixotropic properties of suspensions of soils with different grain sizes and of various mineralogical types" Vth I.C.S.M.F.E. (Paris 1961) I 1/50 pp 293-296.
- R. PINCHAUT "Contribution à l'étude physico-chimique des argiles". Thèse de Doctorat de spécialité, Grenoble 1966.

- D. RESENDIZ "Considerations of the solid-liquid interaction in clay-water systems"
VIth I.C.S.M.F.E. I 1/22 pp 97 - 100.
- Y. ROCARD Electricité. Masson, Paris 1956.
- I.T. ROSENQVIST "Investigations in the clay-electrolyte water system" N.G.I.
Pub. n° 9 (Oslo 1955).
- I.T. ROSENQVIST "The influence of physico-chemical factors upon mechanical properties
of clays" N.G.I. Pub N° 54 (Oslo 1963) pp 1 - 10.
- K. RUSSAM "The effect of environment on the pore water tension under sealed
surfaces" VIth I.C.S.M.F.E. (Montr. 1965) II 3/39 pp 184 - 187.
- R.F. SCOTT Principles of soil mechanics. Addison, London 1963.
- I. SHAINBERG & W. KEMPER "Electrostatic forces between clay and cations as calculated and inferred from electrical conductivity" Proc. XIVth Nat. Conf.
Clays and Clay Minerals (1966) p 117 - 132).
- A.W. SKEMPTON "Notes on the compressibility on clays" (Tiré à Part).
- STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT n° 8, 10, 14, 15, 16, 20, 21.
- G. SPOSITO & K. BABCOCK "Equilibrium theory of kaolinite-water system at low moisture
contents" (remarks about adsorpt. hysteresis) Proc. XIVth Nat. Conf. Clay and
Clay Minerals 1966 (p133 - 147).
- D. SWARTZENDRUBER "Non Darcy behaviour and the flow of water in unsaturated soils"
(Tiré à Part).
- H.F. TAYLOR "Cristallographic aspects of high temperature transformations of clay
minerals" Proc. XIIth Nat. Conf. Clays and Clay Minerals (1964) (p 9 - 10).

- K. TERZAGHI Theoretical soil mechanics J. Wiley & Sons New-York 1962.
- K. TERZAGHI & PECK Mécanique des sols appliquée Dunod Paris 1961.
- S. TIDESTROM Manuel de base de l'ingénieur (tomes I et II) Dunod Paris 1959.
- B.P. WARKENTIN & R.N. YONG "Shear strength of montmorillonite and kaolinite related to interparticle forces" (Tiré à Part).
- D.H. TROLLOPE "Note on the physical aspect of cohesion" Proc. Ist Aust. & N.-Zeal. Conf. S.M. & F.E. (Juin 1952). pp 10 - 14.
- L. WEIL Energétique Bordas Paris 1958.
- J.A. DE WET "The use of the energy concept in soils mechanics" Vth I.C.S.M.F.E. (Paris 1961) I 1/68 pp 403 - 406.
- H.F. WINTERKORN "Mechanism of water attack system on dry cohesive soils" Journ. of Soil Science vol. 54 n° 4 Oct. 1942.
- H.F. WINTERKORN "Surface chemical factors influencing the engineering properties of soils" Proc. 16th Ann. Meet. H.R.B. Nov. 1936.
- H.F. WINTERKORN "The bearing of soil water interaction on water conduction under various energy potentials" (Tiré à Part).
- H. WINTERKORN & H. EYRING "Theoretical aspects of water accumulation in cohesive subgrade soils" XXVth Ann. Meet. H.R.B. (January 1946) pp 422 - 434.
- M.S. YOUSSEF, A. SABRY & A.H. EL RAMLI "Temperature changes and their effects on some physical properties of soils". Vth I.C.S.M.F.E. (Paris 1961) I 1/71 pp 419 - 421.
- M. YOUSSEF & EL RAMLI "Relationships between shear strength, consolidation, liquid limit, and plastic limit for remoulded clays" VIth I.C.S.M.F.E. (Montréal 1965) I 1/29 pp 126 - 129.

E R R A T A

- Page : 7 "La liaison ion-dipôle" ... lire solvatation au lieu de
solvation.
- 37 lire "énergétiquement" au lieu de énergiquement.
- 43 lire "représenté figure 14 "
- 90 lire "solutions" au lieu de solutons.
- 102 lire "avant et après" au lieu de après et avant remaniement.
- 121 Nous admettrons.... que les deux acteurs...
- 190 lire "le bilan énergétique est différent"...

oooooooooooooooooooo

P R E M I E R E P A R T I E

RAPPELS ET ANALYSE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES
DES ARGILES

CHAPITRE I : GENERALITES

CHAPITRE II : ANALYSE DES DIFFERENTS MINERAUX ARGILEUX

CHAPITRE III : PROPRIETES GENERALES ET THEORIES ACTUELLES
ESSAI DE GENERALISATION

C H A P I T R E I

G E N E R A L I T E S

I.1 - Le concept de l'état argileux

I.2 - Rappels de notions physico-chimiques

I.1 - LE CONCEPT DE L'ETAT ARGILEUX

I.1.1 - Nécessité d'une définition :

Etant donné l'intérêt technique étendu des argiles, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. Ces recherches ont été développées dans les branches les plus diverses telles que Géologie, Géotechnique, Agronomie, Industries Chimiques, Céramiques, Travaux Publics, Mines, Cristallographie, Médecine etc.... Cette diversité a fait qu'il n'existe aucune définition universelle d'un matériau argileux, voire même qu'on se passe le plus souvent de définition. Il est donc nécessaire d'en adopter une, d'autant plus que les techniques modernes d'investigation (microscopie électronique, radiocristallographie etc...) on fait découvrir une multitude de minéraux argileux et qu'à l'heure actuelle, les critères de classification sont encore très discutés.

I.1.2 - Définition des matériaux argileux :

Parmi les définitions possibles, il nous faut en adopter une qui soit simple et spécifique, donc, indépendante de l'utilisateur éventuel (Géologue, Mécanicien ou Physicien...). La meilleure définition semble être celle qui est proposée par les Minéralogistes (1) :

"L'état argileux est caractérisé par la présence de minéraux extrêmement divisés, aux formes particulièrement anisodimensionnelles, ils présentent, de ce fait, des propriétés plastiques en présence de certains liquides, dont l'eau, vis-à-vis desquels ils ont des propriétés adsorbantes ainsi que vis-à-vis des cations et de certains anions".

Ces minéraux sont essentiellement, des alumino-silicates naturels dans lesquels de nombreuses substitutions isomorphes sont possibles.

Ces substitutions isomorphes permettent d'expliquer, comme nous le verrons plus loin, une grande partie des propriétés, notamment la plasticité, des matériaux argileux ; aussi, on pourrait adopter la définition suivante qui aurait l'avantage sur la précédente, de n'être plus aussi descriptive :

"L'état argileux est caractérisé par la présence de minéraux extrêmement divisés en grains très anisodimensionnels, cristallisés suivant les différentes structures des alumino-silicates lamellaires et comportant, toutes les substitutions isomorphes possibles à partir de ces modèles structuraux".

I.1.3 - Discussion de ces définitions :

..."Extrêmement divisés"... : C'est une condition nécessaire mais non suffisante car ATTERBERG (2), en 1913, a montré que certains corps (silice sous forme de "farine de roche", des feldspaths, des hydroxydes de (manganèse) très divisés n'étaient pas plastiques alors que d'autres (talc, kaolin, oxychlorures de fer...) l'étaient.

- On fixe, en général, la limite supérieure de taille de grains à environ 2μ ; cela, évidemment, implique une aire spécifique très élevée, d'autant plus que les grains sont anisodimensionnels (disques, feuillets, batonnets...). Les tableaux I et II illustrent par quelques valeurs ces faits.

..."Substitutions isomorphes"... : Elles sont à l'origine de toutes les propriétés remarquables des argiles du fait qu'elles sont accompagnées de défauts dans l'équilibre électrique des charges du réseau. Il s'en suit des propriétés adsorbantes, d'une nature autre que celles induites par les forces de VAN DER WAALS ; les molécules polaires et les ions y sont très sensibles (formation de doubles couches). Le rôle du liquide et la façon dont il peut "lubrifier" ces grains anisodimensionnels ne sont sûrement pas étrangers aux propriétés plastiques (SALMANG, (3)) .

D'autre part, la définition adoptée rapproche nos matériaux des colloïdes, systèmes de particules où les forces de surface sont prépondérantes vis-à-vis des forces de volume et dont le nombre d'atomes constituant l'unité colloïdale est compris entre 10^4 et 10^9 (respectivement, macromolécules et cristallites), (STAUDINGER, (4)) .

Les théories actuelles de la physico-chimie des colloïdes nous seront donc utiles (5).

T A B L E A U I

FORME ET TAILLE DES GRAINS ARGILEUX

Matériaux	Formes	Dimensions (Å) a et b (*)	c: Å	Références
KAOLINITE	Plaquettes hexagonales	15 à 16000	$7 \times n$ ($10 < n < 50$)	(1)
HALLOYSITE	Particules tubulaires creuses	15 à 20000	\emptyset int. ≈ 250	(8)
MONTMORILLONITE	Disques plats	$\emptyset \approx 13$ à 14000	150	(8)
MONTMORILLONITE	Feuillets très étendus à bords légèrement enroulés	3 à 5000	10 - 14	(1)
ILLITE	Particules épaisses par rapport à leurs plus grandes dimensions.	\approx 5000	50 à 700	(9)
CHLORITE (Hectorite)	Feuillets	10000	400	(9)
NONTRONITE	Feuillets minces	14000	30 à 50	(9)

(*) { a et b représentent les deux plus grandes dimensions parallèlement
aux feuillets.
c la dimension perpendiculaire, n le nombre de feuillets élémentaires.

T A B L E A U II

AIRES SPECIFIQUES DE MATERIAUX ARGILEUX

$(m^2 g^{-1})$ (d'après (10))

Minéraux	Surface externe (Azote)	Surface interne (éthylène - glycol)	Surface totale
Montmorillonite	80	580	660
Halloysite	35	15	50
Kaolinite	13	3	16
Illite	70	70	140
Palygorskite	125	0	125

I.2 - RAPPELS DE NOTIONS PHYSICO-CHIMIQUES

L'importance des liaisons chimiques et des ^{ru}structures cristallines dans les argiles justifie un bref rappel.

I.2.1 - Liaisons chimiques

On sait qu'on distingue les liaisons fortes (souvent dites électro-
niques) : ionique, covalente et métallique, des liaisons faibles (essentiellement
électrostatiques) : VAN DER WAALS, ion-dipôle, liaison hydrogène).

- L'étude des liaisons ioniques conduit à la définition des rayons ioniques qui jouent un grand rôle dans la cristallographie des argiles (tableau III).
- La liaison de VAN DER WAALS résulte de l'interaction entre deux molécules (dipôles) et est la résultante de trois effets :
 - Orientation (action d'un dipôle permanent sur un autre).
 - Induction (polarisation d'une liaison dans le champ d'un dipôle).
 - Dispersion (fluctuation de dipôles à cause de la nature ondulatoire des électrons).

En appliquant la statistique de BOLTZMANN à une telle population de dipôles, on démontre (6) que l'énergie résultante d'interaction est attractive (et ce, d'autant plus que la température est plus basse (kT)).

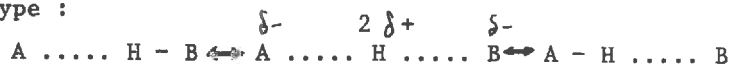
Cette liaison a une énergie de l'ordre de 10 à 20 kcal/mole.

- La liaison ion dipôle rend compte dans un solvant polaire^{*} où le soluté s'est dissocié en ions, de la solvation de ces ions.
- La liaison hydrogène représentée par le schéma :

liaison H

A H - B, correspond à une énergie de 5 à 10 kcal/mole.

Il n'est pas impossible que l'on puisse envisager un modèle dynamique du type :



et cet échange se fait à des fréquences très élevées ($\neq 10^{15} \text{ s}^{-1}$)

T A B L E A U III

RAYONS IONIQUES D'ELEMENTS COURANTS

(d'après (80))

Eléments	Symbole ionique	Rayons (Å)
Hydrogène	H ⁺	0.15
Lithium	Li ⁺	0.68
Oxygène	O ²⁻	1.38
Hydroxyde	OH ⁻	1.35
Fluor	F ⁻	1.33
Ammonium	NH ₄ ⁺	1.43
Sodium	Na ⁺	0.97
Magnésium	Mg ²⁺	0.66
Aluminium	Al ³⁺	0.51
Silicium	Si ⁴⁺	0.42
Chlore	Cl ⁻	1.81
Potassium	K ⁺	1.33
Calcium	Ca ²⁺	0.99
Titane	Ti ⁴⁺	0.68
Manganèse	Mn ²⁺	0.80
Fer (II)	Fe ²⁺	0.74
Fer (III)	Fe ³⁺	0.64
Cobalt	Co ²⁺	0.72
Nickel	Ni ²⁺	0.69
Zinc	Zn ²⁺	0.74
Baryum	Ba ²⁺	1.34
Césium	Cs ⁺	1.67
Chrome	Cr ³⁺	0.63

1.2.2 - Les structures cristallines :

Il existe des cristaux ioniques, atomiques et métalliques. Nous nous limiterons aux cristaux ioniques.

Dans ceux-ci la liaison ionique n'étant pas dirigée, l'empilement (type sphères rigides) va se faire de façon à assurer la stabilité maximale compte tenu des conditions géométriques et électriques (électroneutralité). Soit R_c le rayon cationique et R_A le rayon anionique, la coordinence d'un cation va tout d'abord dépendre de conditions stériques ; selon le rapport $\frac{R_c}{R_A}$, on arrive, géométriquement, à définir une coordinence maximale (cf. tableau IV et figures 1a, 1b, ...).

Exemple : Na^+ dans NaCl (cubique faces centrées) : $\begin{cases} \text{Na}^+ : R_{\text{Na}} = 0.95 \text{ \AA} \\ \text{Cl}^- : R_{\text{Cl}} = 1.81 \text{ \AA} \end{cases}$

$$\frac{R_{\text{Na}}}{R_{\text{Cl}}} = 0.54 \Rightarrow \text{Coordinence 6}$$

Si^{4+} dans SiO_2 : $\begin{cases} \text{Si}^{4+} : R_{\text{Si}} = 0.38 \text{ \AA} \\ \text{O}^{2-} : R_{\text{O}} = 1.34 \text{ \AA} \end{cases} \left| \frac{R_{\text{Si}}}{R_{\text{O}}} = 0.284 \Rightarrow \text{Coordinence 4} \right.$

Groupements privilégiés : Il existe donc des polyèdres formés par les anions autour d'un cation. Ces polyèdres, entre eux, peuvent avoir un sommet, une arête, ou une face en commun ; les règles de PAULI prévoient ces arrangements (7) et la stabilité des groupements polyédriques (isodesmie, anisodesmie, mésodesmie).

Substitutions isomorphes : Ce sont des remplacements dans un site donné d'un élément par un autre (Si^{4+} par Al^{3+} , par exemple).

Le facteur primordial est le rayon du remplaçant : il faut qu'il ne soit pas trop différent du rayon de l'ion occupant normalement le site. Ces remplacements auront pour conséquences :

- Des défauts d'équilibre des charges électriques. Ces défauts se feront d'autant plus sentir qu'ils sont plus près des limites du cristal ou que le cristal a des dimensions réduites.

T A B L E A U IV

COORDINENCES GEOMETRIQUES

(d'après (11))

$R = \frac{R_c}{R_A}$	Coordinnence	Polyèdre anionique
$0 < R < \sqrt{\frac{4}{3}} - 1 = 0.155$	2	Segment de droite
$0.155 < R < \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.225$	3	Triangle équilatéral
$0.225 < R < \sqrt{2} - 1 = 0.414$	4	Tétraèdre (régulier)
$0.414 < R < \sqrt{3} - 1 = 0.732$	6	Octaèdre (régulier)
$0.732 < R < \sqrt{4} - 1 = 1.000$	8	Cube
$1 < R < \dots$	12	Cubo-octaèdre

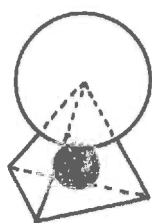
N.B. : Les chiffres limites sont purement théoriques et il peut exister des exceptions (Al : 4 ou 6).



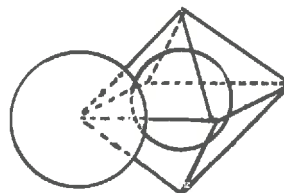
Figure 1 : Polyèdres de coordination.

a) - Segment de droite

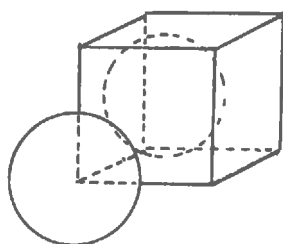
b) - Triangle équilatéral



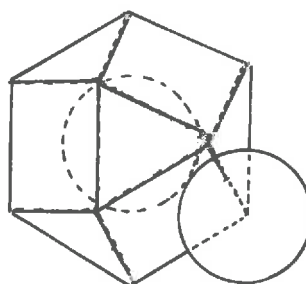
c)



d)



e)



f)

Figure 1 (suite) : Polyèdres de coordination.

c) - Tétraèdre régulier

d) - Octaèdre régulier

e) - Cube

f) - Cubo-octaèdre

- Des déformations des cristaux (irrégularités d'empilement) : selon que la charge remplaçante est plus petite ou plus grande il y aura "décompression" ou "tassement" local des anions voisins. Il peut alors se développer des défauts non plus ponctuels mais linéaires (dislocations).

Nous verrons que ces substitutions isomorphes sont un trait caractéristique des argiles et l'origine de leurs propriétés remarquables.

C H A P I T R E I I

ANALYSE DESCRIPTIVE DES DIFFERENTS
MATERIAUX ARGILEUX

- II .1 - Les motifs de base communs
- II .2 - Extension bidimensionnelle de ces motifs. Nomenclature
- II .3 - Description des principaux types d'argiles

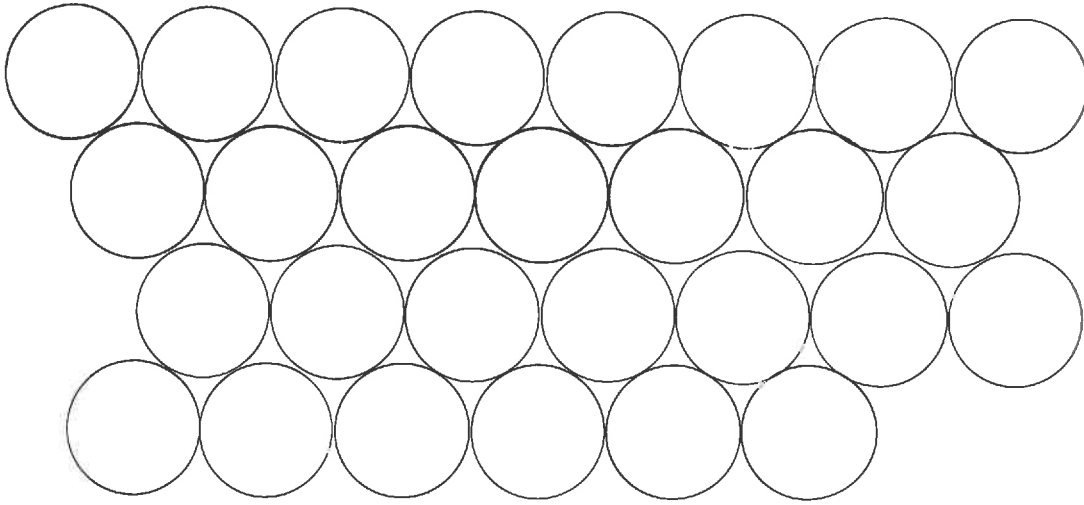


Figure 2 : Arrangement des sphères dans un plan compact.

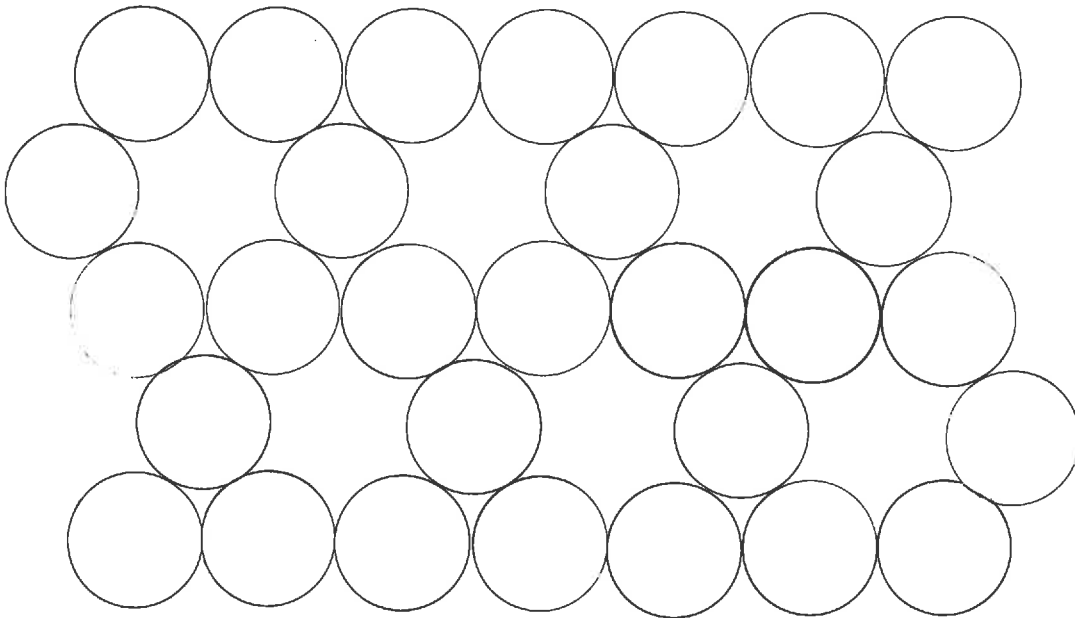


Figure 3 : Arrangement de sphères dans un plan hexagonal.

II.1 - LES MOTIFS DE BASE COMMUNS

En cristallographie, on a l'habitude de décrire les sels oxygénés par l'arrangement des ions oxyde (ou hydroxyde) qui sont, en général, les plus gros du cristal et qui imposent donc la structure, laissant entre eux des lacunes ou "sites" dans lesquels sont logés les cations de façon à assurer la cohésion cristalline. Deux types de remplissage d'un plan jouent un rôle particulièrement important :

1°) - Si on veut "parer" un plan avec des sphères rigides, de rayon R_0 de façon à obtenir la plus grande densité superficielle, on est conduit à l'arrangement représenté par la figure 2 ; nous l'appellerons un plan compact. Les centres de trois sphères les plus voisines forment alors en tout lieu un triangle équilatéral de côté $2R_0$. Cet arrangement peut être constitué aussi bien d'ions oxyde que hydroxyde ou des deux.

2°) - Dans d'autres minéraux et notamment dans les minéraux argileux, il existe un autre type d'arrangement plan qui, celui-là, n'est propre qu'aux ions oxyde. Il dérive de l'arrangement plan compact en "enlevant" une sphère sur deux toutes les deux rangées parallèles et ce, quelle que soit la direction des rangées parallèles choisie (il y en a 3 à $\frac{2\pi}{3}$) : figure 3. Nous l'appellerons plan hexagonal.

- A partir de ces deux arrangements, nous allons "construire" les motifs communs à toutes les argiles :

Première possibilité : Empilement de deux plans compacts de manière à former encore un système le plus compact possible.

Deuxième possibilité : Empilement d'un plan compact et d'un plan hexagonal.

II.1.1 - Première possibilité : Couche octaédrique (types brucite et gibbsite)

Pour réaliser une densité volumique maximale de l'empilement de deux plans compacts, il faut que les centres des sphères de l'un des plans soient à l'aplomb des lacunes triangulaires de l'autre.

Figure 4 :

Motif (a) et
couche (b)
octaédriques.

(a)



(b)

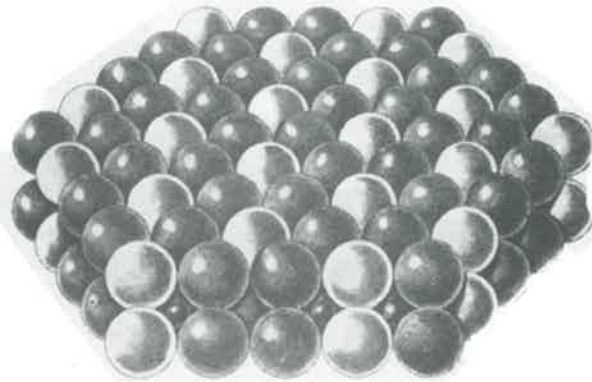


Figure 5 :

Juxtaposition des deux
types de plans.

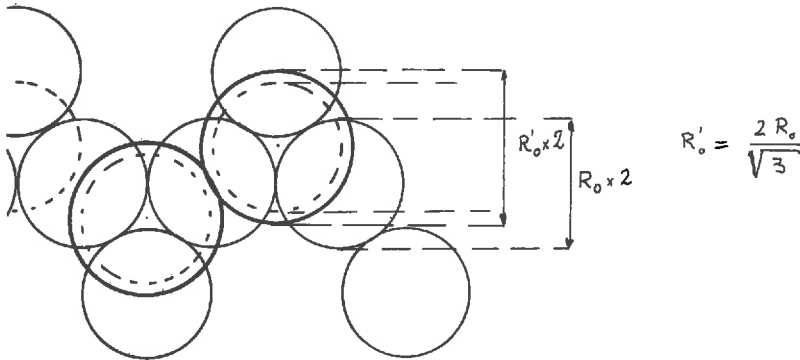
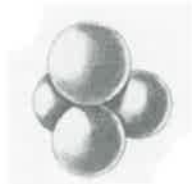


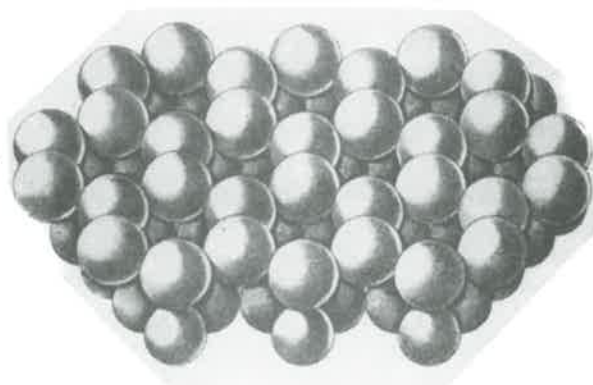
Figure 6 :

Motif (a) et
couche (b)
tétraédriques.

(a)



(b)



Dans ce cas, on peut isoler un groupe de six sphères (3 de chaque plan ou 2 triangles équilatéraux dont les centres de gravité sont à l'aplomb l'un de l'autre) qui forment un octaèdre régulier (figures 1 d) & 4 a)). Les cations occupant le site octaèdre auront pour coordinence maximale 6 :

$$(0.414 < \frac{R_c}{R_o} < 0.732).$$

Le plan des sites octaédriques est un nouveau plan compact. La couche octaédriques ainsi réalisée, aux défauts près du cristal sera dite "dioctaédrique" (gibbsitique) si les 2/3 des sites sont occupés (par des cations trivalents) ou "trioctaédrique" (brucitique) si tous les sites sont occupés (par des cations bivalents).

Un calcul rapide donne :

$$\begin{cases} \text{Distance } O_c - O_c = \sqrt{3} R_o \\ \text{Epaisseur "hors tout"} = (\sqrt{3} + 2) R_o \end{cases}$$

II.1.2. - Deuxième possibilité : Couche tétraédrique

Pour réaliser ce type d'arrangement, il faut que les centres des sphères du plan compact soient à l'aplomb des lacunes triangulaires du plan hexagonal. Remarquons (figure 5) que les sphères du plan compact, pour être jointives et ne créer aucune contrainte dans leur plan, doivent être légèrement "dilatées" par rapport à celles du plan hexagonal :

$$R'_o = \frac{2R_o}{\sqrt{3}} = 1.155 R_o$$

Dans ce cas, on peut isoler des groupes de 4 sphères (3 dans le plan hexagonal, 1 dans le plan compact) qui forment des tétraèdres (figures 1 c) & 6 a)). Les cations occupant le site tétraédrique auront pour coordinence maximale 4 :

$$0.225 < \frac{R_c}{R_o} < 0.414$$

Le plan des sites tétraédriques est un nouveau plan hexagonal. La couche tétraédrique ainsi réalisée aura tous ses sites remplis (aux défauts près du cristal).

Un calcul rapide donne :

$$\begin{cases} \text{Distance } O_c - O_h = R_o \sqrt{\frac{7 + 4\sqrt{3}}{3}} \\ \text{Epaisseur "hors tout"} = \frac{R_o}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{7 + 4\sqrt{3}} + \sqrt{3} + 2 \right) \end{cases}$$

T A B L E A U V
MODE DE CLASSIFICATION DES ARGILES

(d'après (14))

Type	$ \sigma $: Charge (groupe) équiv./maille	Sous-groupe	Exemples
T/O	# 0	dioctaédrique	kaolinite, halloysite
		trioctaédrique	antigorite, chrysotile
T/O/T	# 0	dioctaédrique	pyrophyllite
		trioctaédrique	talc
	$0.5 < \sigma < 1$	dioctaédrique	montmorillonite nontronite
		trioctaédrique	saponite, hectorite
	$1 < \sigma < 1.5$	dioctaédrique	} vermiculites
		trioctaédrique	
	# 2	dioctaédrique	muscovite
		trioctaédrique	biotite
	# 4 (micas cassants)	dioctaédrique	margarite
		trioctaédrique	xanthophyllite
(T/O/T) O...	Variable (chlorites)	dioctaédrique	—
		trioctaédrique	clinochlore, prochlorite

II.2. - EXTENSION BIDIMENSIONNELLE DE CES MOTIFS ET NOMENCLATURE DES ARGILES

Dans les argiles ces deux motifs donnent diverses combinaisons, combinaisons dans lesquelles est présent au moins un motif de chaque espèce.

*

On obtient aussi des cristaux à maille complexe dont les dimensions sont très grandes vis-à-vis de l'épaisseur : c'est le feuillet élémentaire. C'est la raison pour laquelle, après de longues discussions, la seule caractéristique cristalline servant à définir le type d'argile est restée l'épaisseur du feuillet élémentaire ; la tendance actuelle (BRINDLEY (14)) étant d'y adjoindre une caractéristique physico-chimique du feuillet (charge intrinsèque, σ par exemple) comme second critère de classification (groupe) ; ensuite le caractère di- ou trioctaédrique de la couche octaédrique définira un sous-groupe. Le tableau V concrétise cette méthode de nomenclature.

II.3. - DESCRIPTION DES PRINCIPAUX TYPES D'ARGILES

Notations :

$\left\{ \begin{array}{l} T \\ O_2 \\ O_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{: Couche tétraédrique} \\ \text{: Dioctaédrique} \\ \text{: Trioctaédrique} \end{array} \right.$
--	--

σ : charge intrinsèque (eq/maille par exemple).

II.3.1. - Argiles {T/O}.

Elles sont caractérisées par l'existence des deux différents motifs ayant un plan commun (plan compact). (figure 7).

Le calcul de l'épaisseur du feuillet élémentaire donne $\approx 7.2 \text{ \AA}$. Les substitutions isomorphes, très rares, donnent une valeur de σ pratiquement nulle ; on distingue les sous-groupes T/O₂ (kaolinites) et T/O₃ (serpentes).

L'empilement des feuillets élémentaires se fait perpendiculairement aux plans (00 ℓ), chaque feuillet élémentaire étant accolé à un autre par forces de VAN DER WAALS { et liaisons hydrogène (O_T.....H - O_o).
ou

Ce sont donc des cristaux bien formés, assez gros, relativement.

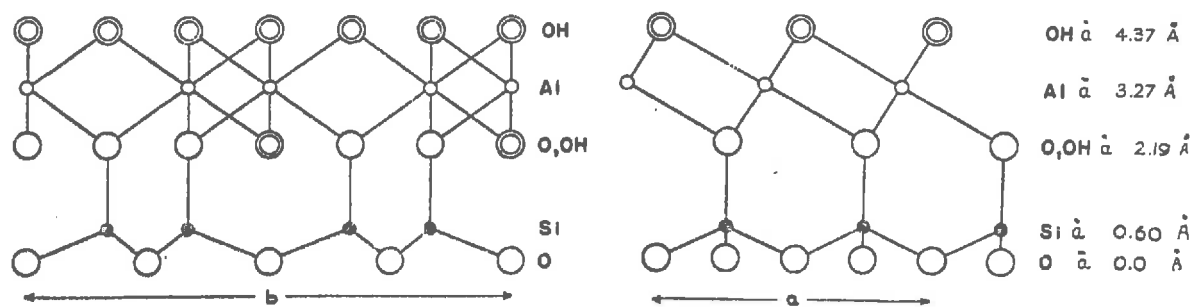


Figure 7 : Structure du type T/O (kaolin).

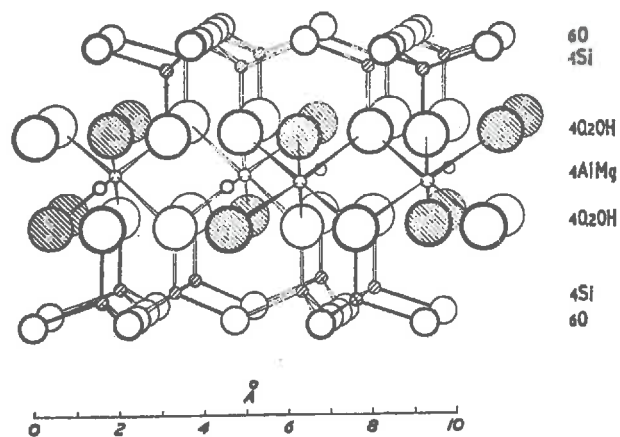
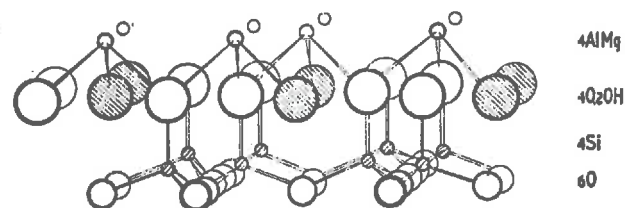


Figure 8 : Structure du type T/O/T (montmorillonite).

- Ces argiles ont de ce fait, des propriétés tant physico-chimiques que mécaniques peu marquées. Nous joignons quelques planches hors texte de documents relatifs à ce type à la fin de ce chapitre.

II.3.2. - Argiles $\{T/O/T\}$.

Elles sont caractérisées par l'existence de deux motifs tétraédriques enserrant un motif octaédrique, ce dernier ayant ses deux plans compacts en commun avec les motifs T. (figure 8).

Le calcul de l'épaisseur du feuillet élémentaire donne: $\approx 9.6 \text{ \AA}$.

Les liaisons interfeuillets ne sont que du type VAN DER WAALS.

$$- |\sigma| \neq 0 \quad \begin{cases} T/O_2/T : \text{pyrophyllites} \\ T/O_3/T : \text{talcs} \end{cases}$$

$$- 0.5 < |\sigma| < 1 \text{ (eq/maillage)} \quad \begin{cases} T/O_2/T : \text{montmorillonites} \\ T/O_3/T : \text{saponites} \end{cases}$$

On verra que dans ces deux cas, les substitutions isomorphes ne sont pas localisées au même niveau (pour $T/O_2/T$ surtout en couche 0, pour $T/O_3/T$ en couches T) ; cela explique quelques différences de comportement. L'existence de cette charge σ entraîne une cristallinité moins parfaite (répulsion supplémentaire entre feuillets) donc une surface spécifique plus élevée et par conséquent une série de propriétés colloïdales correspondantes ; ces argiles sont gonflantes (gonflement intracristallin) en présence de certains liquides (confirmé par radiocristallographie).

$$- 1 < |\sigma| < 1.5 \quad \begin{cases} T/O_2/T \\ T/O_3/T \end{cases} \quad \text{groupe des vermiculites}$$

Les substitutions isomorphes se situent à tous les niveaux, et sont importantes. Les cristaux sont petits, car des glissements sont possibles d'un feuillet à l'autre.

- $2 < |\sigma| < 4$: malgré une charge intrinsèque élevée, ces argiles ont des propriétés moins marquées que les précédentes car elles dérivent directement des micas. Un détail de structure dû à la formation géologique particulière de ces minéraux efface les propriétés gonflantes et colloïdales. Un ion K^+

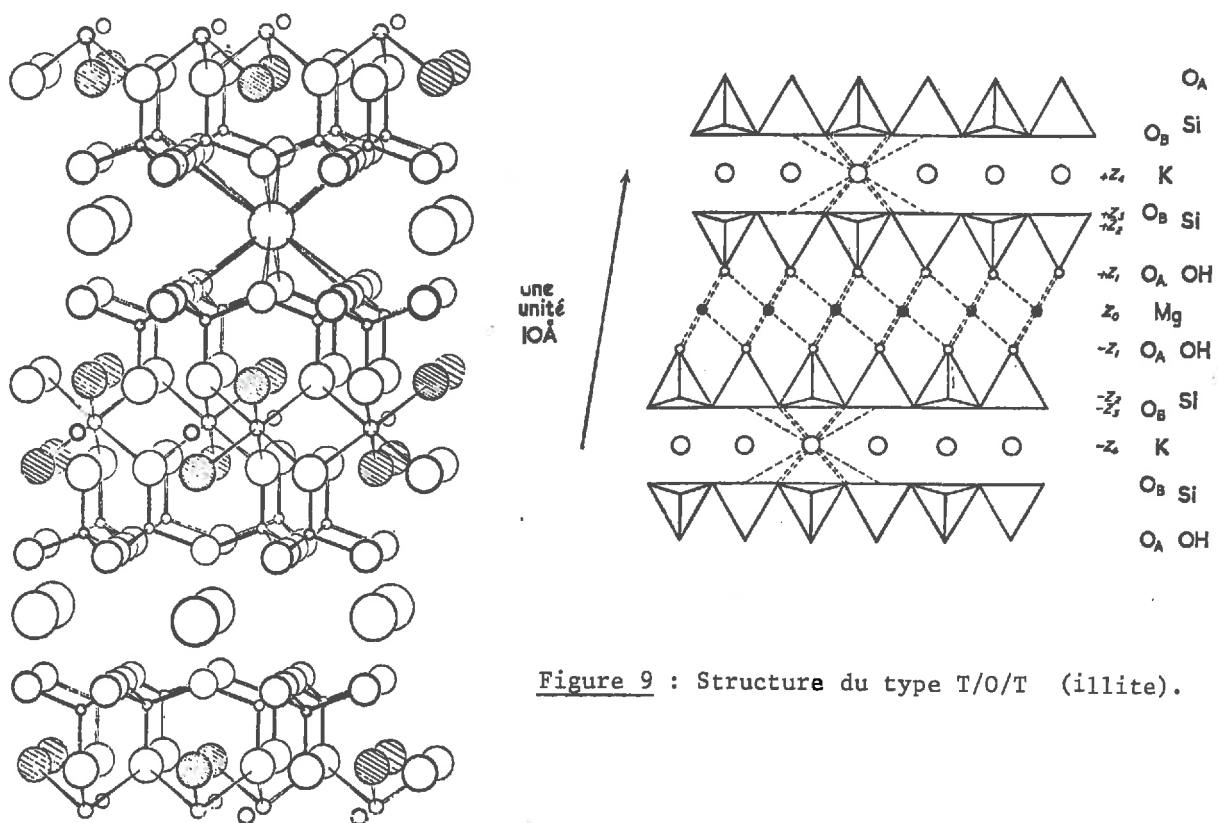


Figure 9 : Structure du type T/O/T (illite).

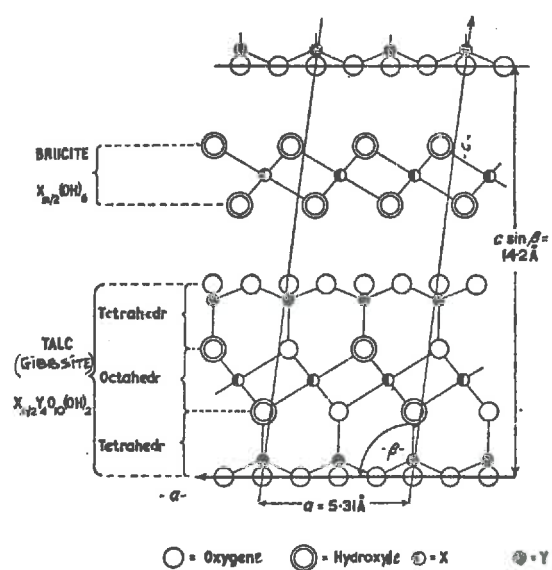


Figure 10 : Structure du type (T/O/T) O... (chlorite).

(coordination 12 en présence d'oxygène) est encastré dans les lacunes hexagonales des couches T en regard lorsqu'on passe d'un feuillet à l'autre il tend à annuler les charges non équilibrées : cela empêche le gonflement intracristallin et le glissement "décalant" les feuillets ; et conduit à une cristallinité développée (paillettes).

$$\left\{ \begin{array}{l} T/O_2/T : \text{muscovite} \\ T/O_3/T : \text{biotite} \\ + \text{micas cassants (lédikites) par exemple margarite.} \end{array} \right.$$

Figure 9

II.3.3. - Argiles $\{(T/O/T) O_3\} \dots$

Le calcul de l'épaisseur du feuillet donne : $d \approx 145 \text{ \AA}$ (figure 10).

Il peut donc y avoir, dans ce cas, présence simultanée de caractère O_2 ou O_3 et σ s'en trouve très variable selon les cas.

Nous distinguerons : les chlorites vraies : $(T/O/T) O_3^{\sigma \neq 0} \dots$ caractérisées par une continuité cristalline (liaison H), interstratification régulière et une équidistance stable. La plupart sont $(T/O_3/T) O_3$

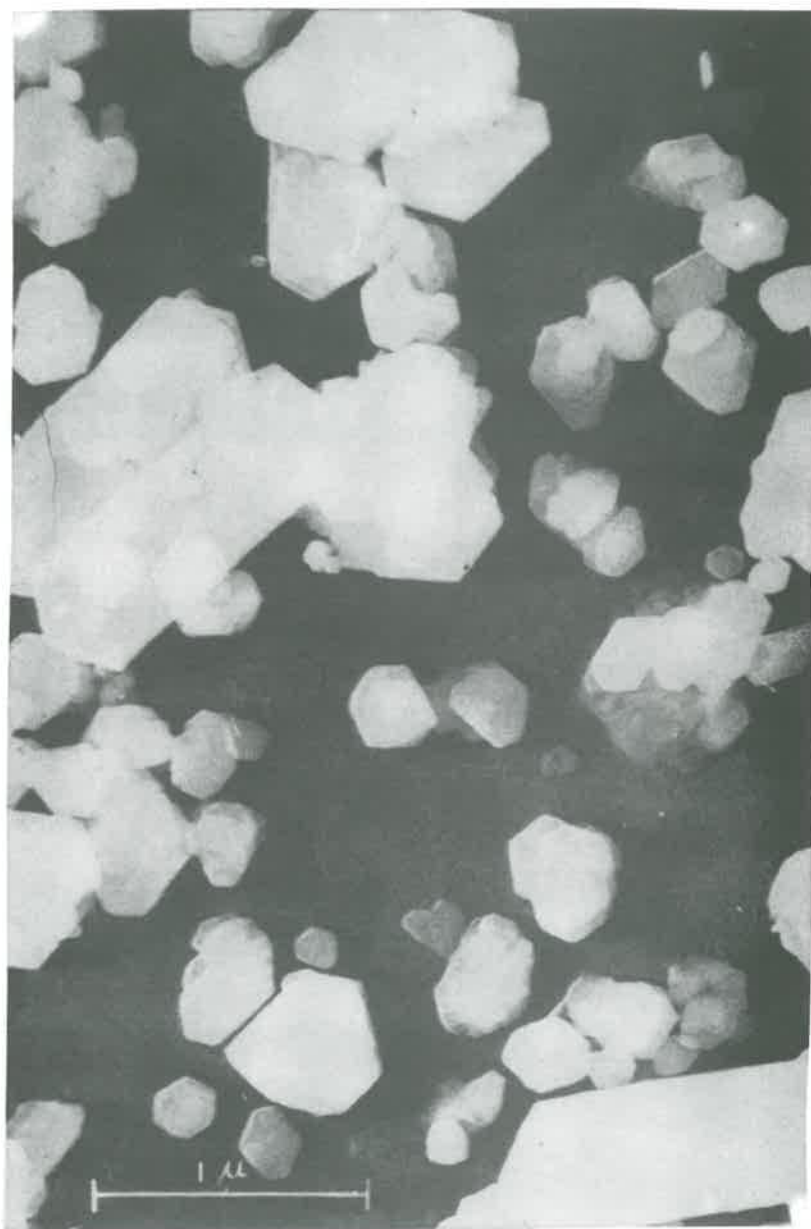
Les pseudo-chlorites (gonflantes) : $(T/O/T) O_3^{\sigma \neq 0} \dots$

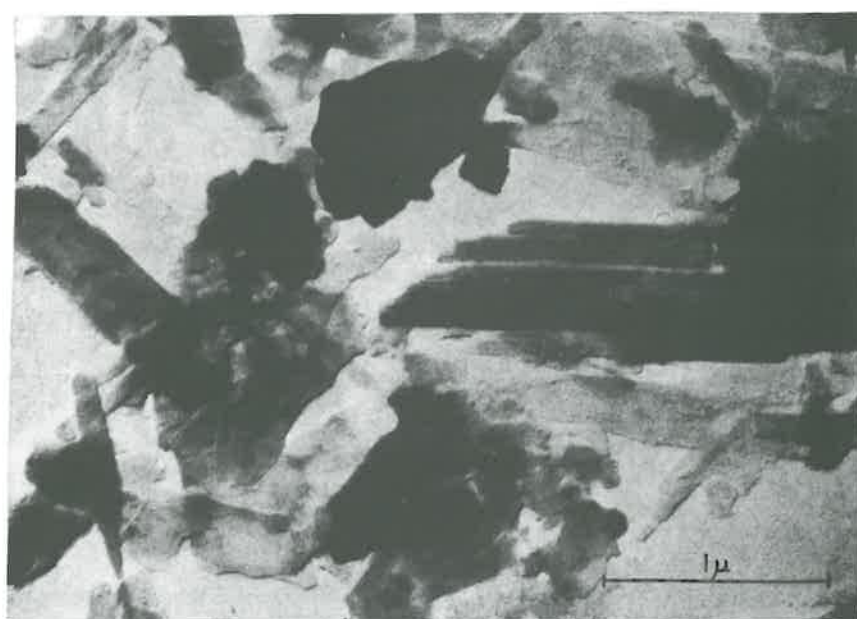
La cristallinité est mise en défaut, à cause d'une plus faible liaison entre les diverses couches ($\sigma \neq 0$). L'hydratation possible du cation M^{2+} du feuillet octaédrique libre explique le gonflement.

Ajoutons à cette sommaire description qu'il existe dans la nature des interstratifications de ces divers types qui peuvent être régulières (rectorite : pyrophyllite + vermiculite alternées) ou aléatoires ; et également des argiles très mal cristallisées (fibreuse, comme l'amiante) ou amorphes (allophanes).

Rappelons nous qu'une argile naturelle est toujours un mélange des cas que nous avons énoncés tant en types qu'en sous-groupes et que ce sont les proportions des constituants avant tout qui vont jouer sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques (deux montmorillonites peuvent avoir des propriétés différentes) et aussi les cations échangeables équilibrant les déficits de charges.

Enfin du point de vue électrique, la distribution des charges sur les bords dépend du milieu (pH, ions,) plus que du type de l'argile.







LEGENDE DES PHOTOS DE MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE

P a g e 2 4 : kaolinite . Provenance: Macon, Georgia (d'après KERR)
(Echelle indiquée sur la photo)

oooooooooooooooooooo

P a g e 2 5 : illite . Provenance: Skytop, Pennsyilv.
(d'après BATES)

(Echelle indiquée sur la photo)

oooooooooooooooooooo

P a g e 2 6 : Mélange naturel de silt et d'argile .
Provenance: Leda clay ,Canada.
Structure naturelle prise selon la technique du
"scanning" (profondeur de champ).
On distingue nettement des particules à peu près
équidimensionnelles, d'autres tubulaires, d'autres encore
en forme de disques....

(Un coté de la photo correspond à
environ 30 μ)

oOo

C H A P I T R E I I I

*PROPRIETES GENERALES & THEORIES ACTUELLES DE LA
PHYSICO-CHIMIE APPLIQUEE AUX ARGILES
ESSAI DE GENERALISATION*

III .1. - L'adsorption moléculaire

III .2. - Propriétés électrochimiques

Dans les précédents chapitres, nous n'avons fait que "présenter" les minéraux argileux et nous n'avons parlé que de la phase cristalline proprement dite en spécifiant ses caractéristiques géométriques et électriques.

Nous abordons maintenant l'étude des minéraux argileux dans leurs relations avec une autre phase adjacente ; ce sont donc essentiellement les propriétés de surface (adsorption, hydratation, échanges ioniques, doubles couches électrochimiques ...) qui vont retenir notre attention.

Nous distinguerons l'adsorption moléculaire (système : argile + vapeur) et les propriétés électrochimiques (système : argile + électrolyte).

Puis nous décrirons sommairement quelques calculs.

III.1 - L'ADSORPTION MOLECULAIRE (1) (2) (4)

Nous ne nous étendrons pas sur les théories de l'adsorption moléculaire mais nous signalerons simplement des propriétés propres aux argiles dans ce domaine.

L'adsorption est, en général, due aux forces de VAN DER WAALS développées à la surface d'un matériau vis-à-vis de molécules gazeuses et elle sera d'autant plus importante que les molécules sont polaires (comparaison entre NH_3 et N_2 , par exemple). Pour les matériaux argileux cela est encore plus complexe, puisque les feuillets élémentaires sont chargés électriquement et qu'ils possèdent de ce fait des cations échangeables qui vont pouvoir interagir avec l'adsorbat.

Le cas des molécules non polaires adsorbées sur une argile déshydratée nous donne un moyen de mesurer l'aire spécifique externe, tandis qu'avec des molécules polaires (glycol, eau...) on obtient éventuellement une aire spécifique plus élevée due au fait de la présence de gonflement intracristallin des particules (gonflement interfeuille).

De nombreuses études ont été faites et l'adsorption moléculaire est un moyen d'investigation de choix pour les relations eau-argile. Nous nous sommes attachés, dans la IIème partie de ce travail d'une part à étudier ces

relations dans les toutes premières couches d'adsorption compte tenu des ions propres au matériau argileux et d'autre part à rechercher les positions des limites d'ATTERBERG et de retrait sur les courbes d'adsorption (limites déterminées empiriquement).

Nous avons ensuite tenté d'évaluer les grandeurs thermo-dynamiques accompagnant le phénomène (cf. II Partie, Chapitre IV B,C).

Notons que pour les argiles gonflantes, le diffractomètre à Rayon X est très utile pour déterminer les espaces interfeuillets au cours du phénomène.

III .2- PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES (1) (2) (3)

III .2 .1- Double couche électrochimique

Ce sont essentiellement des propriétés de ^{double} couches électrochimiques à l'interface argile-solution électrolytique qui nous occuperont. Les hypothèses de travail sont celles de la théorie de GOUY-CHAPMANN pour le cas d'une électrode plane indéfinie (5). Dans tout ce qui suit une hypothèse supplémentaire consistera à considérer la charge superficielle spécifique de la phase cristalline comme invariante (propriété intrinsèque de la particule).

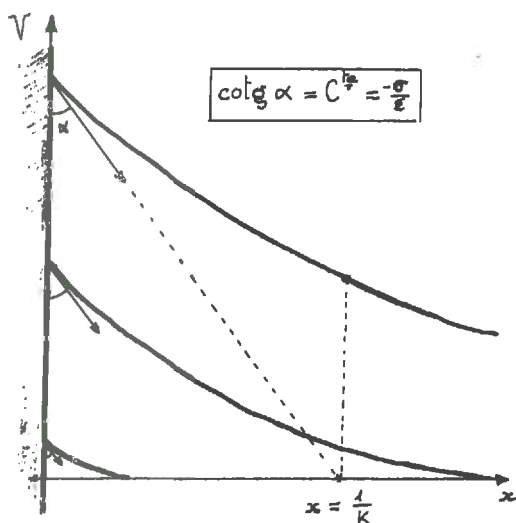


Figure 11 : Répartition du potentiel électrique ; cas d'une seule particule .

Les équations donnant le potentiel électrique V sont :

$$\begin{cases} \Delta V + \frac{\rho}{\epsilon} = 0 & (\text{Poisson}) \\ \rho = \sum_i z_i F C_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{z_i F V}{RT}\right) \end{cases}$$

- ρ : charge d'espace
- F : charge d'un électron.g ou eq.g.
- C_{i0} : concentration de l'ion i dans le milieu liquide
- ϵ : constante diélectrique du milieu
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue

La résolution de ce système conduit à l'équation :

$$\Delta V = K^2 V$$

(ici, dans ce cas particulier: $\Delta V = \frac{d^2 V}{dx^2}$)

avec: $\frac{1}{K} = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon R T}{\sum_i C_i z_i^2}}$ (cm)

La solution, compte tenu des conditions limites $\begin{cases} V \rightarrow 0 \\ \frac{dV}{dx} \rightarrow 0 \end{cases}$ pour $x \rightarrow \infty$

est

$$(1) \quad V(x) = V_0 \exp(-Kx)$$

V_0 s'exprime en fonction de σ selon $V_0 = \frac{\sigma}{\epsilon K}$. Le coefficient $\frac{1}{K}$, ayant les dimensions d'une longueur, représente l'épaisseur du condensateur plan ayant même différence de pot. Par définition, on l'appelle l'"épaisseur" de la double couche. On voit que lorsque $\frac{1}{K}$ varie (concentrations ioniques, valences, température), la pente à l'origine de $V(x)$, qui est $\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{\sigma}{\epsilon}$, reste invariante, pour une argile (σ) et un solvant (ϵ) déterminés dans la mesure où ϵ peut être considéré comme constant par rapport à la variable x .

A partir de ce modèle très classique, a été établie une théorie, développée par de nombreux auteurs, notamment VERWEY & OVERBEEK (16), VAN OLPHEN (17), (18), pour expliquer les comportements électrochimiques des systèmes colloïdaux solides-liquides (sols).

Dans ce qui suit, nous allons essayer de prévoir, au moyen de calculs dérivant de cette théorie, les comportements mécaniques des argiles en évaluant les interactions entre particules.

L'idée de base est de faire un bilan énergétique de l'interaction de deux particules planes indéfinies parallèles.

Nous ne considérons que des interactions du type électrique (les forces de VAN DER WAALS étant considérées comme telles) à l'exclusion de la polarisation des ions en solutions et nous donnerons une expression de l'énergie d'interaction.

Remarque : BOLT (19) a montré que l'on faisait ainsi de trop grosses approximations ; pour des évaluations semi-quantitatives nous nous contenterons de ces hypothèses.

III.2.2 - Cas de 2 particules identiques

L'énergie d'interaction du système comprend deux termes :

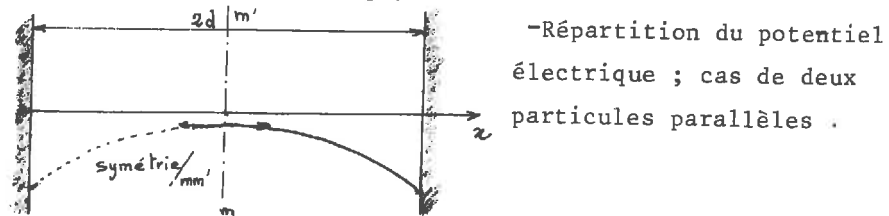
- l'énergie d'attraction de VAN DER WAALS, qui pour deux plateaux distants de $2d$ est :

$$W_A = - \frac{A}{48\pi d^2} \text{ où } A \text{ est de l'ordre de } 10^{-12} \text{ erg.}$$

- l'énergie de répulsion due à l'existence de la charge d'espace liée aux couches doubles.

La répartition du potentiel électrique est donnée par les mêmes équations que pour une seule particule. Mais les conditions aux limites sont différentes (figure 12), le potentiel prenant la même valeur pour $x = 0$ et $x = 2d$. La solution est alors de la forme :

Figure 12 :



$$V(x, d) = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[\exp(-Kx) + \exp[K(x - 2d)] \right] \quad (2)$$

L'énergie de répulsion W_R est alors l'accroissement d'énergie interne des deux particules qui passent réversiblement du potentiel $V(0, \infty) = \frac{\sigma}{\epsilon K}$ au potentiel $V(0, d) = \frac{\sigma}{\epsilon K} [1 + \exp(-2Kd)]$ à charge constante

$$W_R = 2\sigma \int_{V(0, \infty)}^{V(0, d)} dV$$

soit : $W_R = \frac{2\sigma^2}{\epsilon K} \exp(-2Kd) \quad (3)$

Remarque : l'existence d'un gradient de potentiel électrique entre les particules entraîne celle d'un gradient de pression de gonflement (cf Chap. III, IIe Partie). Soit $p(x)$ la pression hydrostatique à l'abscisse x et $E(x)$, le champ électrique.

On a : $dp_x = \rho E(x) dx$

ou : $\frac{dp}{dx} + \rho \frac{dV}{dx} = 0$

or : $\rho = -\varepsilon \frac{d^2 V}{dx^2}$ (POISSON)

d'où $\frac{dp}{dx} - \varepsilon \frac{d^2 V}{dx^2} \cdot \frac{dV}{dx} = 0$

Or, avec la simplification adoptée plus haut

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = K^2 V$$

d'où : $\frac{dp}{dx} - \varepsilon \cdot K^2 V \frac{dV}{dx} = 0$

Equation dont l'intégration donne :

$$p - Cte = \frac{\varepsilon}{2} K^2 V^2$$

La constante C peut être déterminée par exemple par la valeur de p et de V, p_d et $V_{(d,d)}$, à égale distance des deux plateaux. La même formule est d'ailleurs applicable au cas d'un plateau simple, la pression de référence étant alors la pression à l' ∞ pour $V = 0$.

Notons que l'expression donnant p, permet de retrouver la valeur de l'énergie de répulsion W_R . Celle-ci est en effet égale au travail nécessaire pour amener réversiblement les deux plans de l' ∞ à la distance 2d, c'est à dire :

$$W_R = - \int_{-\infty}^{-d} p_d \cdot d(d) - \int_{+\infty}^d p_d d(d)$$

avec $p_d = Cte + \frac{\varepsilon}{2} K^2 V_d^2 = Cte + \frac{2\sigma^2}{\varepsilon} \exp(-2Kd)$

La constante disparaît et on a :

$$W_R = - 2 \int_{\infty}^d \frac{2\sigma^2}{\varepsilon} \exp(-2Kd) d(d) = \frac{2\sigma^2}{\varepsilon K} \exp(-2Kd)$$

III .2 .3 - Etude des interactions entre 2 plateaux

Les expressions de W_A et W_R permettent d'écrire pour l'énergie totale d'interaction de deux plateaux parallèles :

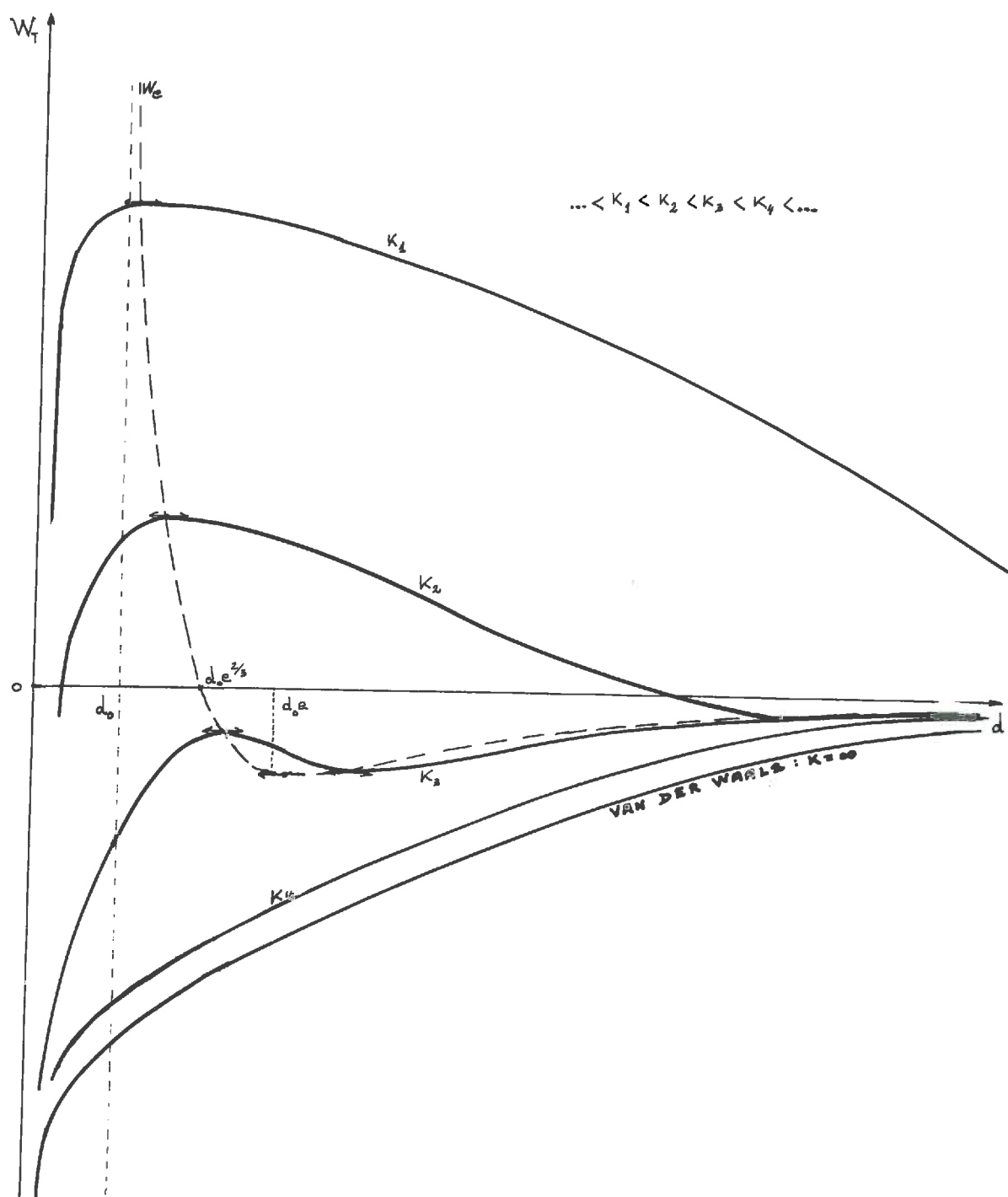


Figure 13 : Energies totales d'interaction de deux particules identiques, planes, parallèles et infinies .

$$W_T = W_A + W_R = \frac{2 \sigma^2}{\epsilon K} \cdot \exp(-2Kd) - \frac{A}{48\pi d^2} \quad (4)$$

Notons que cette formule ne tient pas compte du terme de répulsion de BORN et n'est donc pas valable au voisinage immédiat de 0.

Les extrémums sont donnés par la relation :

$$\frac{dW_T}{d(d)} = -\frac{4 \sigma^2}{\epsilon} \exp(-2Kd) + \frac{A}{24\pi d^3} = 0 \quad (5)$$

équation qui possède 0 ou 2 solutions suivant les valeurs de K. Ces solutions sont toujours supérieures à d_0 donné par :

$$d_0 = \left(\frac{A\epsilon}{96\pi\sigma^2} \right)^{1/3}$$

Le lieu des extrémums s'obtient en éliminant K entre (4) et (5) :

$$W_e = \frac{2 \sigma^2}{\epsilon d^2} \cdot d_0^3 \left[\frac{2}{3 \ln \frac{d}{d_0}} - 1 \right]$$

La figure 13 représente différentes courbes de la famille pour K croissant de 0 à 1^∞ . $K = 0$ correspondrait à une répulsion électrostatique c'est à dire à des concentrations de solution infiniment ~~grandes~~ ^{petites} $K = \infty$ représente l'attraction de VAN DER WAALS pure.

Le minimum des courbes W_T correspond à la position d'équilibre stable des deux plateaux. On voit que la distance est nécessairement supérieure à $2 d_0$, lorsqu'il y a des extrémums.

Application numérique :

$$\begin{cases} \epsilon = (\text{eau}) 81 \cdot \frac{10^{-9}}{36\pi} \\ A \approx 10^{-12} \text{ erg} \\ \sigma \approx 10^{-4} \text{ C.l.cm}^{-2} \text{ (ontmorillonite).} \end{cases} \quad d_0 = 6.7 \text{ \AA}$$

Cette valeur de d_0 est de l'ordre du diamètre de deux molécules d'eau, résultat vraisemblable puisque les ions sont en général solvatés. Deux particules d'argiles ne pourront alors être en équilibre spontanément à moins de $2 d_0 \approx 13 \text{ \AA}$ en milieu électrolytique (eau + ions en l'occurrence) à cause de l'encombrement stérique dû aux "cages" entourant les ions qui tendent à se fixer sur les particules argileuses.

Il est intéressant de rapprocher ce résultat de celui énoncé par de nombreux auteurs : la théorie des doubles couches électrochimiques appliquée aux argiles n'est plus valable pour des distances inférieures à une vingtaine d'Angströms. En effet, à ce stade, la distance $2d_0$ devient de même ordre que celle des rayons ioniques et l'hypothèse de ponctualité des ions vis-à-vis des dimensions de la particule est mise en défaut.

III .2 .4 - Généralisation

Jusqu'ici, nous avons supposé que les deux plateaux portaient les mêmes charges. On peut généraliser en admettant une densité de charge σ pour l'un et $\alpha\sigma$ pour l'autre, α pouvant prendre toutes les valeurs algébriques.

Les relations sont alors : (K et d positifs)

$$(2') : V(x, d; \alpha) = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[\exp(-Kx) + \alpha \exp(K[x - 2d]) \right]$$

$$V(0, d; \alpha) = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[1 + \alpha \exp(-2Kd) \right]$$

$$V(2d, d; \alpha) = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[\exp(-2Kd) + \alpha \right]$$

$$W_R = \sigma \int_{V(a, \infty; \alpha)}^{V(0, d; \alpha)} dV + \alpha \sigma \int_{V(2d, \infty; \alpha)}^{V(2d, d; \alpha)} dV \implies (3') : W_R = \frac{2\alpha\sigma^2}{\epsilon K} \exp(-2Kd)$$

On peut alors reprendre toutes les considérations des calculs précédents sur la relation donnant l'énergie totale :

$$W_T = W_A + W_R = \frac{2\alpha\sigma^2}{\epsilon K^2} \exp(-2Kd) - \frac{A}{48\pi d^2}$$

(4')

Ces courbes n'ont d'extremums que pour $\alpha > 0$, et le lieu de ces extremums admet pour asymptote la droite d'abscisse :

$$d = d'_0 = \left(\frac{A\epsilon}{96\pi\alpha\sigma^2} \right)^{1/3}$$

Si $\alpha < 0$, il n'y a pas d'extrémums ni d'inflexion. Les courbes $W_T = f(d)$ sont toutes en dessous de la courbe de VAN DER WAALS.

III .2 .5- Cas de deux particules non parallèles

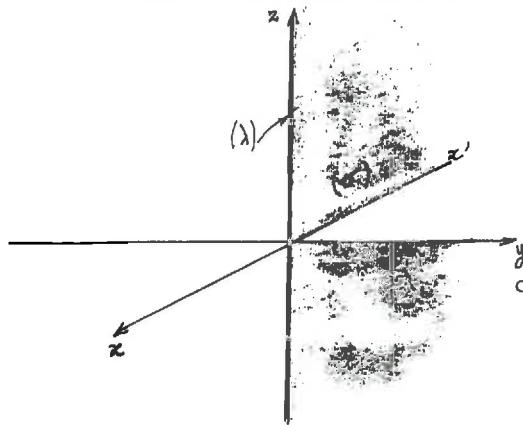
Dans les calculs précédents, il était supposé que les deux plateaux parallèles n'avaient de mouvements relatifs que dans une seule direction (celle de l'axe noté \vec{Ox} ou \vec{Od}). C'est une hypothèse simplificatrice très **restrictive** puisqu'en fait, ou bien la concentration de la phase argileuse en suspension est faible et alors, les orientations relatives sont aléatoires (agitation thermique, diffusion, etc...) ou bien si la phase argileuse est en concentration assez élevée, les mouvements sont bloqués par encombrement stérique. Ainsi, la position parallèle de deux particules d'argile ne se rencontre-t-elle guère que lors d'une sédimentation réalisée dans des conditions très particulières (cf. préparation d'aggrégats orientés).

L'intérêt des calculs précédents réside dans le fait que, en ce qui concerne l'attraction permanente, c'est la position parallèle qui est la plus défavorisée ~~énergiquement~~ ^{* électriquement}, si, donc, on a calculé un seuil critique correspondant à un état attractif stable (floculation), "a fortiori" ce seuil sera valable pour toute autre position géométrique relative des 2 particules. Toutefois, le cas "bord contre face" étant particulièrement important dans les systèmes argileux, il est intéressant d'en préciser quelques caractéristiques. Un calcul mathématique complet du même type que celui présenté plus haut est complexe du fait que les variables indépendantes sont au nombre de deux (en x et y). Avec les moyens actuels il serait cependant possible de le traiter (calcul machine programmé), mais nous nous bornons ici à quelques considérations qualitatives inspirées des calculs de potentiel électrique au voisinage du bord d'une particule. Ensuite, quelques vérifications expérimentales seront faites au moyen d'une cuve rhéographique.

III .2 .5.1- Choix des modèles

Etant donné qu'une particule d'argile est assimilable à un plateau chargé sur ses faces (densité superficielle σ) et sur ses bords (densité linéaire λ) nous allons étudier la répartition de potentiel électrique au voisinage du bord en présence d'une charge d'espace (électrolyte).

Nous superposerons les deux états suivants :



-1°) Une répartition linéaire de charges électriques, λ , sur le domaine: $\begin{cases} x = 0 \\ y = 0 \end{cases}$

-2°) Une répartition superficielle de charges électriques, σ , sur le domaine: $\begin{cases} x < 0 \\ y = 0 \end{cases}$

(schéma ci-contre)

III .2 .5.2 - Hypothèses

Elles seront les mêmes que celles formulées pour la théorie de GOUY-CHAPMANN concernant les doubles couches planes infinies.

III .2 .5.3 - Equations mathématiques

C'est un problème cylindrique (z n'intervient pas) nous avons donc deux variables indépendantes soient r et θ coordonnées polaires dans le plan (x O y) (+ symétrie par rapport à x'O x).

$$\begin{aligned} \text{(POISSON)} \quad & \begin{cases} \Delta V = - \frac{\rho}{\epsilon} = K^2 V \\ \text{et } \vec{E} = - \text{grad } V \end{cases} \quad \text{avec : } \rho = \sum_i \gamma_i F C_i \end{aligned}$$

III .2 .5.4 - Répartition linéaire ($\lambda \text{ Cbm}^{-1}$)

On est amené à résoudre l'équation différentielle :

$$(1) \quad \boxed{\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} - K^2 V = 0} \quad (\theta \text{ n'intervient pas : symétrie axiale}).$$

La recherche des solutions non identiquement nulles de (1) conduit aux fonctions de BESSEL d'ordre zéro de première et seconde espèces de la variable imaginaire pure (iKr), qui sont linéairement indépendantes. On peut

donc écrire la solution générale sous la forme :

$$V_{\lambda}(kr) = A J_0(ikr) + B N_0(ikr)$$

D'après la théorie des fonctions de BESSEL, $N_m(t)$ est le produit par $J_m(t)$ d'une somme de fonctions comprenant :

- Une série entière en t ($\forall m$)
- Un terme en $\ln t$ (si $m \leq 0$)
- Un polynôme en $\frac{1}{t}$ (si $m < 0$)

Pour $m = 0$, on a donc :

$$V_{\lambda}(kr) = J_0(ikr) \left[A + B \left(\ln(ikr) + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n (ikr)^n \right) \right]$$

$J_0(ikr)$ est une fonction réelle de la variable réelle qui peut s'écrire sous forme de série entière ou sous forme intégrale :

$$J_0(ikr) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(p!)^2} \left(\frac{kr}{2} \right)^{2p} = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{\exp(-Kur)}{\sqrt{1-u^2}} du$$

En écrivant que $N_0(ikr)$ est solution de (1) on détermine, par identification terme à terme des coefficients des diverses puissances de (ikr) , les renseignements suivants :

1°) La série entière en (ikr) est paire selon les puissances de (ikr) ; cela entraîne que c'est une série réelle, paire, alternée de la variable réelle Kr :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{2n} (kr)^{2n}$$

2°) $B = 4\alpha_2$; cela entraîne que le terme en $\ln(ikr)$ est une fonction réelle de Kr : $4\alpha_2 \ln Kr + C^{te}$ réelle.

3°) On ne peut déterminer α_0 , mais en écrivant la série entière à partir de $n = 1$ on peut faire entrer le produit $\alpha_0 B$ dans la constante A .

4°) Une relation de récurrence entre les divers α_{2n} permet d'exprimer chacun de ces derniers en fonction de α_2 seul ($\neq 0$).

Ainsi V_{λ} peut s'écrire :

$$(I) \quad V_{\lambda}(kr) = \frac{A}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{\exp(-Kur)}{\sqrt{1-u^2}} du \cdot \left[1 + \alpha_2 \left(4 \ln Kr + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_{2n}}{\alpha_2} (-1)^n (kr)^{2n} \right) \right]$$

Détermination de A :

$$V_{\lambda}(1) = J_0(i), A \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n a_{2n} \right] \quad \left[J_0(i), \text{réel} = 1,2661 \quad (80) \right]$$

$$V_{\lambda}(\alpha) = \frac{A}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{\exp(-u\alpha)}{\sqrt{1-u^2}} du \cdot \left[1 + a_2 (\ln \alpha + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{2n}}{a_2} (-1)^n \alpha^{2n}) \right]$$

Lorsque α tend vers 0 on peut écrire que :

$$V_{\lambda}(\alpha) \sim A [1 + 4a_2 \ln \alpha]$$

Ecrivons que ce système est équivalent à un condensateur cylindrique :

$$V_{\lambda}(1) - V_{\lambda}(\alpha) = \frac{2\pi \int_{\alpha}^1 \rho d(\kappa r)}{2\pi \epsilon} \cdot \ln \frac{1}{\alpha} = A \left[J_0(i) + J_0(i) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{2n} a_{2n} - 1 - 4a_2 \ln \alpha \right]$$

Lorsque α tend vers zéro, $V_{\lambda}(\alpha)$ varie comme $\ln \alpha$ et $\int_{\alpha}^1 \rho d(\kappa r) \rightarrow \lambda$ donc, en identifiant les coefficients des termes équivalents en $\ln \alpha$ on obtient une expression de A qui est de la forme suivante que nous adopterons

par la suite: $A = \frac{\lambda}{\epsilon \alpha'}$ α' étant une constante numérique.

III .2 .5.5- Répartition plane ($\sigma \text{ Cbm}^{-2}$)

On est conduit à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$(2) \quad \boxed{\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} - \kappa^2 V = 0}$$

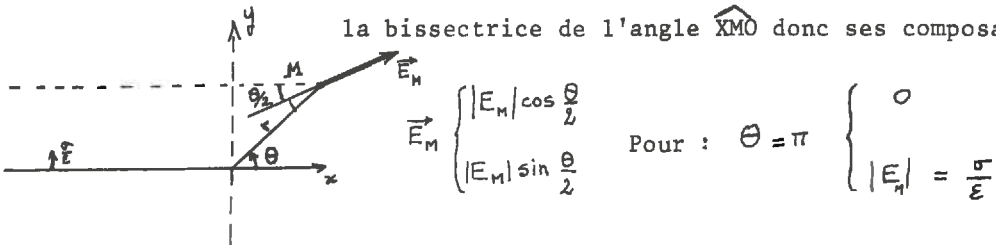
On cherche des solutions de la forme : $V = f(r) \cdot \exp(i\alpha\theta)$ (α réel $\neq 0$)

soit :

$$(2') \quad \left[\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{df}{dr} - \left(\frac{\alpha^2}{r^2} + \kappa^2 \right) f \right] \exp(i\alpha\theta) \quad -\pi \leq \theta \leq +\pi$$

Remarques: 1°) - Si on change θ en $-\theta$, l'expression du potentiel doit rester la même vu la symétrie du système (/plan (x Oz)).

2°) - Pour r et θ fixés (M), le champ électrique est dirigé suivant la bissectrice de l'angle \widehat{XMO} donc ses composantes sont :



Donc :
$$-\frac{1}{r} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{\theta=\pi} = \frac{\sigma}{\epsilon} = -f(r) \cdot \frac{i\alpha}{r} \exp(i\alpha\pi)$$

Cela entraîne :
$$\cos \alpha\pi = 0 \implies \alpha\pi = (2k+1)\frac{\pi}{2}$$

Comme nous nous limitons à $-\pi \leq \theta \leq +\pi$, seul $k = 0$ nous convient.

La solution générale de (2) s'écrit :

$$V_\sigma(kr, \theta) = \left[A' J_{\frac{1}{2}}(ikr) + B' J_{-\frac{1}{2}}(ikr) \right] \exp\left(i\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} J_{\frac{1}{2}}(ikr) = \sqrt{\frac{2}{\pi i kr}} \sin(ikr) \\ J_{-\frac{1}{2}}(ikr) = \sqrt{\frac{2}{\pi i kr}} \cos(ikr) \end{cases}$$

Après transformation en fonction de Kr et détermination des constantes grâce aux conditions limites :

$$\begin{cases} \theta = 0 \\ r \rightarrow \infty \end{cases} \implies V \rightarrow 0$$

et $\begin{cases} \theta = \pi \\ r \rightarrow 0 \end{cases} \implies V = C^{\text{te}} = \frac{\sigma}{\epsilon K}$

on écrit :

$$V_r(kr, \theta) = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[1 - \frac{\exp(-kr) \cos \frac{\theta}{2}}{\sqrt{kr}} \right] \quad (\text{II})$$

III . 2 . 5.6 - Superposition des deux systèmes

Pour obtenir le potentiel résultant il faut ajouter V_λ et V_r et ajuster les conditions limites. Pour cela il faut multiplier V_λ par une fonction égale à 0 si $\theta = \pi$ et à 1 si $\theta \neq \pi$. On peut écrire cette fonction ainsi :

$$1 - \int_0^\theta \delta(\pi - \alpha) d\alpha$$

$\delta(-)$: fonction de Dirac

$$V_\sigma(kr, \theta) = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[\int_0^\theta \delta(\pi - \alpha) d\alpha - \int_0^\theta \delta(\pi - \alpha) d\alpha \right]$$

ou $\int_0^\theta \delta(\pi - \alpha) d\alpha = 0$ si $\theta \neq \pi$
 $= 1$ si $\theta = \pi$.

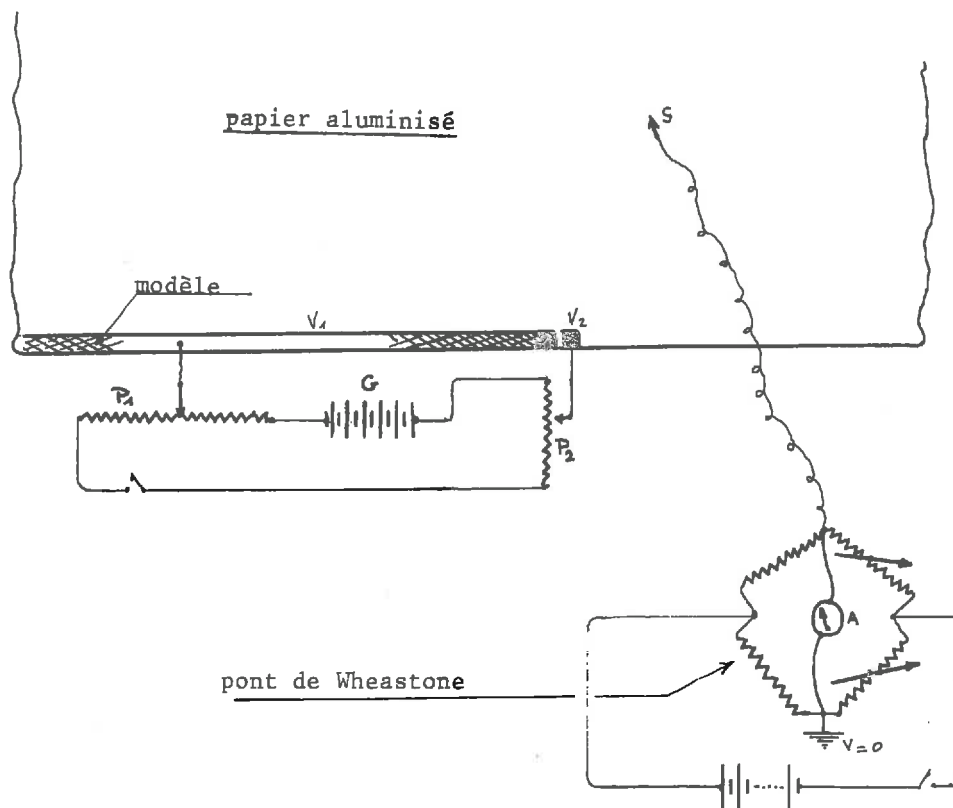


Figure 14 : Montage expérimental de l'analogie électrique utilisée pour l'étude de l'environnement du bord d'une particule argileuse.

(III):

$$V = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[1 - \frac{\exp(-Kr)}{\sqrt{Kr}} \cos \frac{\theta}{2} \right] + \frac{\lambda}{\epsilon a'} \left(1 - \int_0^\theta \delta(\pi - \alpha) d\alpha \right) \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{\exp(-K\alpha r)}{\sqrt{1-u^2}} du \cdot \left(1 + 4a_2 \ln Kr + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \right)$$

Si $V = 0$ on obtient l'équation de l'équipotentielle nulle.

Si $\theta \neq \pi$: $\int_0^\theta \delta(\pi - \alpha) d\alpha \equiv 0$. Nous rechercherons l'intersection de cette équipotentielle avec le cercle de rayon $r = 1/K$. L'angle polaire θ du point correspondant est donné par :

$$0 = \frac{\sigma}{\epsilon K} \left[1 - \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{e} \right] + \frac{\lambda}{\epsilon a'} \cdot \int_{-1}^{+1} \frac{\exp(-u)}{\sqrt{1-u^2}} du \cdot \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \right)$$

en posant $\frac{(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n})K}{a'} = a''$ et en tenant compte d'autre part de : $\int_{-1}^{+1} \frac{\exp(-u)}{\sqrt{1-u^2}} du = \pi J_0(i)$

il vient :

$$0 = 1 - \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{e} + \pi J_0(i) a'' \frac{\lambda}{\sigma} \quad (IV)$$

Sur un petit programme en langage assembleur (type machine "Programma" 101) on a cherché $\cos \frac{\theta}{2}$ en fonction de $\frac{\lambda}{\sigma}$, en faisant varier le paramètre a'' de telle sorte que :

$$0 \leq \cos \frac{\theta}{2} \leq 1$$

Nous obtenons ainsi le tableau de valeurs de θ en fonction des valeurs de $\frac{\lambda}{\sigma}$ à partir desquelles on trace la courbe théorique $t_g \theta = g(\frac{\lambda}{\sigma})$. Cette courbe est comparée à celle obtenue expérimentalement par le procédé exposé ci-après.

III . 2 . 5.7- Etude expérimentale

*

ci - contre

Le montage électrique dont le schéma est représenté * ci - contre comprend un générateur G de courant continu (12/24 V), deux potentiomètres P_1 et P_2 et un pont de mesure (type pont de Wheastone) muni d'une sonde S. On dessine le modèle de particule choisi plus haut sur une feuille de papier aluminisée à très haute résistivité ($\rho \neq 5 M\Omega.cm$) à l'aide d'une peinture à l'argent ($\rho \neq 0$). On recherche l'équipotentielle zéro que l'on trace sur le papier directement pour chaque position de P_1 et P_2 qui donnent aux deux parties du

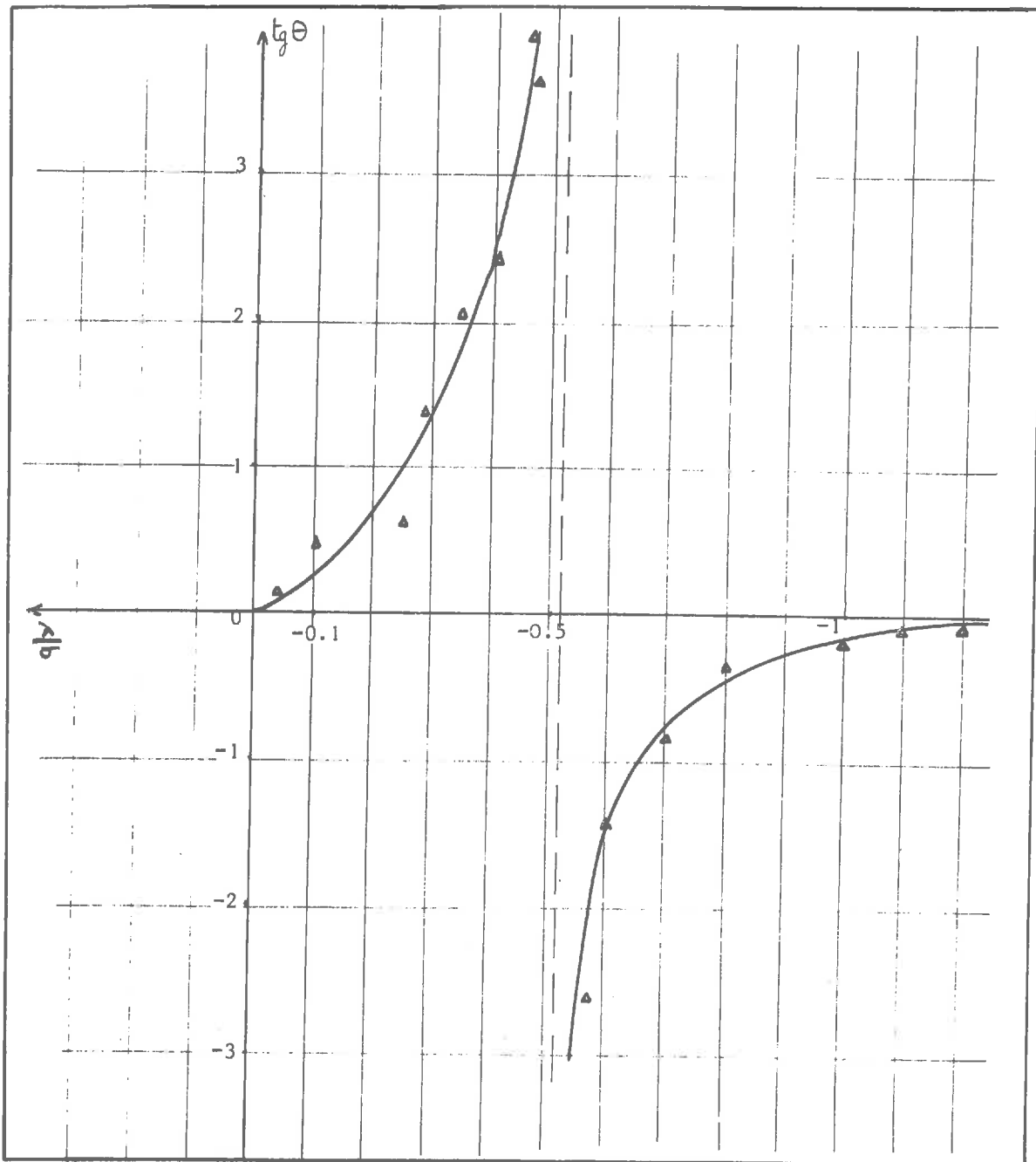


Figure 15 : Courbe $\text{tg } \theta = \xi\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)$; — : courbe théorique calculée.
 Δ : points expérimentaux.

modèle deux potentiels V_1 et V_2 ; $\frac{V_2}{V_1}$ est sensiblement proportionnel à $\frac{\lambda}{\sigma}$

Le fait d'avoir pris dans le calcul $r = \frac{1}{K}$ peut sembler arbitraire. En pratique, indépendamment des simplifications de calcul, ce choix justifie l'emploi du montage expérimental puisque dans la théorie de la double couche apparaît l'épaisseur d'un condensateur dont le diélectrique serait homogène et ne comporterait aucune charge d'espace.

En ce qui nous concerne les valeurs Θ calculées pour $r = \frac{1}{K}$ dans la formule théorique seront comparées aux valeurs de Θ trouvées expérimentalement loin du modèle (argenture sur feuille), là précisément où les équipotentielles zéro sont pratiquement rectilignes.

L'expérience a montré qu'il fallait prendre de très faibles valeurs de V_1 et V_2 et donc utiliser des potentiomètres à caractéristiques élevées et un pont à sensibilité maximale.

On obtient ainsi des valeurs expérimentales de Θ et on peut tracer pour les comparer les courbes $\lg \Theta = g\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)$ obtenues par le calcul d'une part, et par l'expérience d'autre part. (figure 15).

Il y a un assez bon accord entre le calcul et les points expérimentaux. De légers écarts doivent être attendus puisqu'on calcule Θ pour $r = \frac{1}{K}$ et non $r = 0$ à cause des discontinuités dues aux charges (l'origine du repère plan est un pôle du problème).

III .2 .5.3 - Interaction entre particules perpendiculaires

Nous ne traiterons pas ce cas là puisqu'il nécessite, comme nous l'avons annoncé, un traitement mathématique sur machine. Signalons simplement qu'il faut ajouter un terme au potentiel ; ce terme est de la forme:

$$V'_\sigma(r, \theta; 2d) = \frac{\sigma}{\epsilon K} \exp \left[-K(2d - r \cos \theta) \right]$$

et ajuster les constantes des autres répartitions de charges pour assurer la continuité du problème en dehors des charges.

III .2 .5.9 - Conséquences

a) - Sur le mécanisme de la floculation

Après ces résultats théoriques confirmés par l'expérience, on peut interpréter le phénomène d'attraction bord contre face que l'on rencontre dans

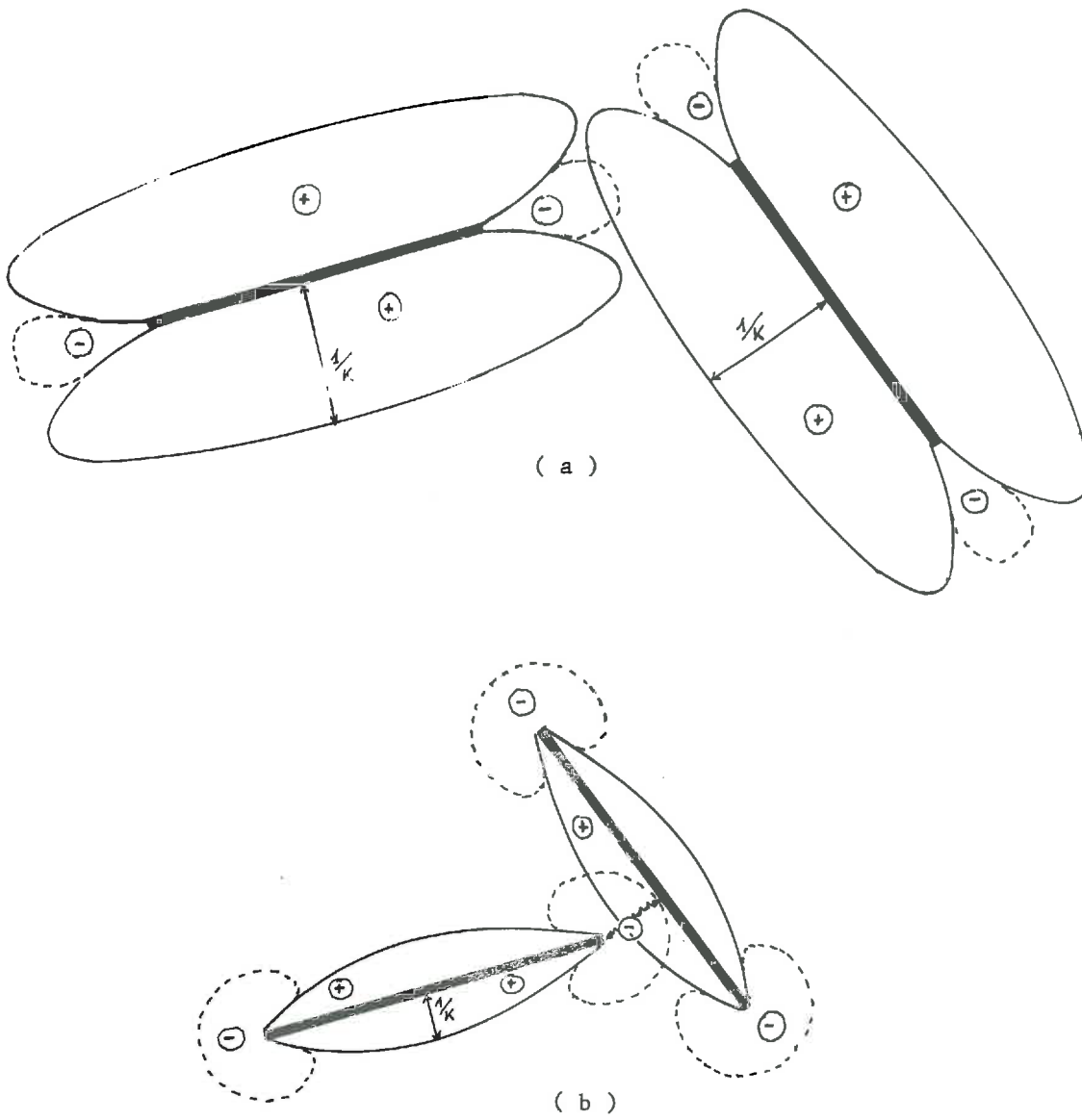


Figure 16 : Mécanisme de la floculation.

(a) : $1/k$ élevé.

(b) : $1/k$ petit.

les milieux argileux et que la théorie de la double couche, précédemment exposée, ne permettait pas de prévoir clairement.

Le schéma de la figure 16 montre comment se produit cette attraction pour deux valeurs extrêmes de l'épaisseur théorique $\frac{1}{K}$ de la couche double.

L'approche de deux particules identiques et d'environnement identique (même milieu, même argile), dans une position "bord contre face" sera plus complète et l'interaction plus forte dans le cas (b) que dans le cas (a).

b) Explication d'une anomalie :

Il faut signaler pourtant que l'importance relative des dimensions des particules d'argile vis-à-vis de celles des doubles couches peut donner lieu à des anomalies. En effet, en comparant bentonite et kaolinite, on obtient les résultats suivants apparemment contradictoires :

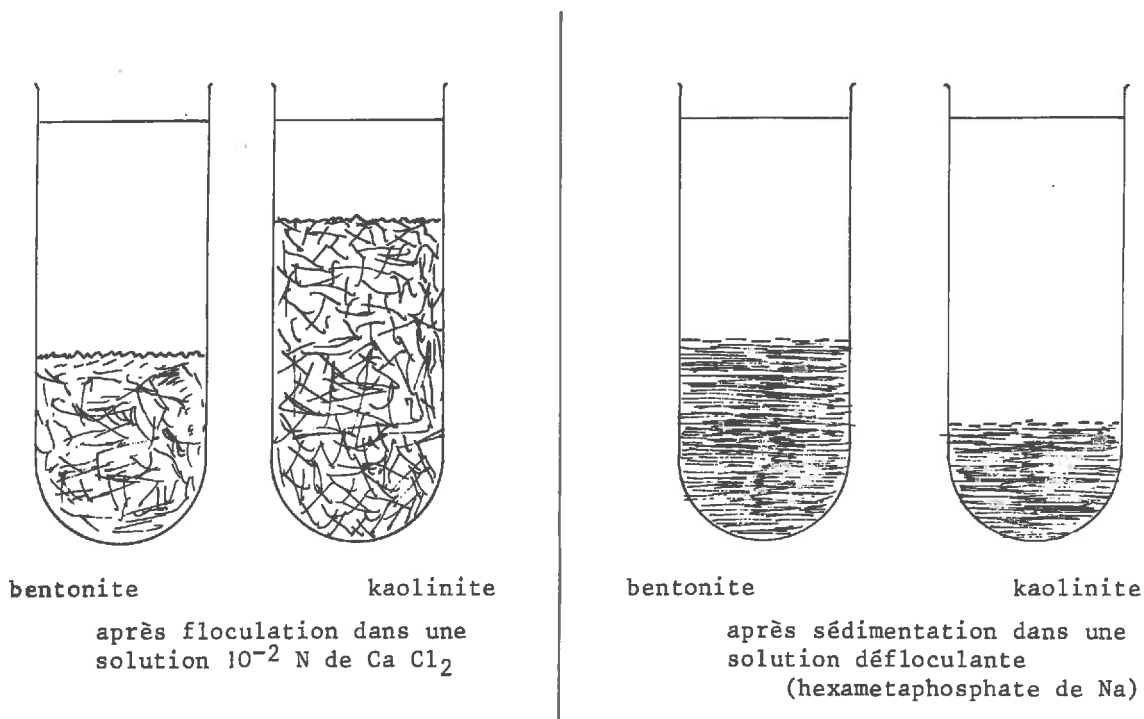


Figure 17 : Comparaison des volumes de floculation et de sédimentation d'une bentonite et d'une kaolinite.

Ces tests prouvent que pour des particules assez grosses (kaolinite) les volumes apparents de sédimentation sont plus faibles que ceux de floculation mais, au contraire, pour des particules fines, il y a peu de changements, voire même (bentonite) un résultat inverse. Les schémas expliquent ce résultat :

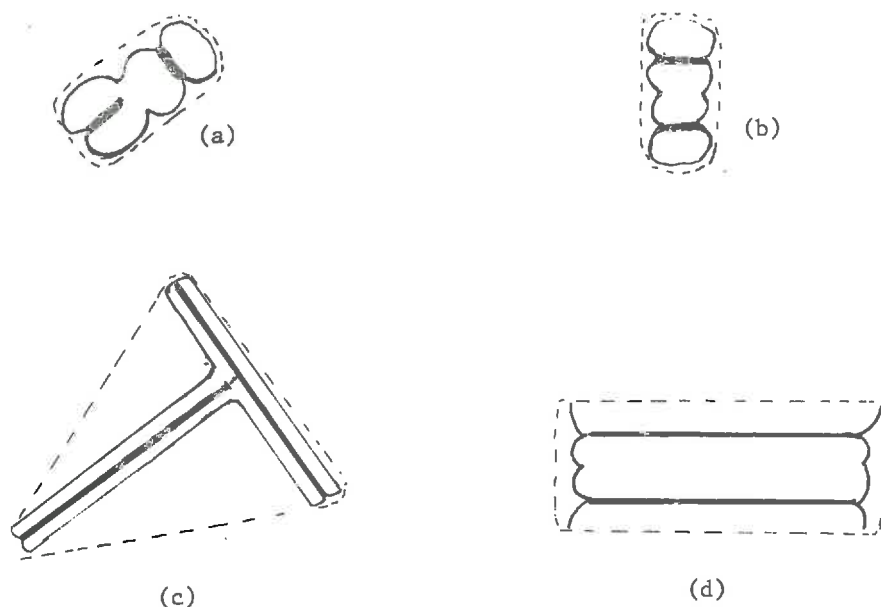


Figure 18 : Arrangements des particules argileuses; influence de leur taille sur le volume apparent du dépôt:

- (a): petites particules floculées.
- (b): petites particules sédimentées (dispersées).
- (c): grandes particules floculées.
- (d): grandes particules sédimentées (dispersées).

L'indice des vides pour la bentonite varie bien moins que pour la kaolinite lors du passage d'un état floculé à un état sédimenté. Compte tenu des charges intrinsèques portées par la kaolinite de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7} \text{ Cl.cm}^{-2}$) et par la bentonite de l'ordre de $10^{-3} \text{ Cl.cm}^{-2}$) les doubles couches auront les dispositions indiquées par ces schémas pour la floculation.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE
QUELQUES PROPRIETES DES ARGILES

INTRODUCTION : Les divers aspects de l'étude
expérimentale.

CHAPITRE I : Moyens d'étude des systèmes
argileux.

CHAPITRE II : Etude systématique de mélanges
binaires.

CHAPITRE III : Propriétés électrochimiques.

CHAPITRE IV : Propriétés d'adsorption
moléculaire.

I N T R O D U C T I O N

LES DIVERS ASPECTS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons déjà signalé dans la Ière Partie que nous pouvions distinguer deux groupes de propriétés physicochimiques pour les matériaux argileux :

- Les propriétés électrochimiques (doubles couches, pHmétrie, échange ionique, floculation etc...).
- Les propriétés relatives à l'adsorption moléculaire (notamment de l'eau).

Il est évident qu'il y a des relations entre les deux groupes de propriétés; par exemple, l'adsorption d'eau pour une même argile dépend de manière sensible de la nature du cation échangeable (c'est l'hydratation de ce dernier qui peut se superposer à l'adsorption normale). La distinction, est donc assez artificielle, mais elle a l'avantage de simplifier certains raisonnements dans l'interprétation des phénomènes, et c'est celle que nous avons adoptée dans les chapitres III et IV.

En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, nous développerons dans le chapitre III les apports de la théorie des doubles couches (cf. Ière Partie) à l'interprétation quantitative de certains comportements des matériaux argileux (floculation, gonflement,...).

Dans le chapitre IV nous tenterons, à partir des courbes d'adsorption de l'eau, d'estimer les grandeurs thermodynamiques et cinétiques relatives à cette adsorption, grandeurs qui nous seront utiles pour l'exposé de la IIIème Partie de ce travail.

Auparavant, nous aurons brièvement décrit les moyens d'investigation de plus en plus utilisés dans le domaine des argiles et les résultats d'une étude systématique de certaines propriétés de mélanges binaires d'argiles pures ; cette étude n'est pas limitative et peut être le point de départ d'un travail plus étendu qui aurait pour but le tracé d'abaques pratiques pour l'estimation rapide de la nature et des propriétés mécaniques simples (limites d'ATTERBERG, par exemple) de terrains à composants argileux.

C H A P I T R E I

MOYENS D'ETUDE DES SYSTEMES ARGILEUX

1.1 - Méthodes par rayonnements.

1.2 - Méthodes thermodynamiques.

1.3 - Méthodes chimiques.

Les moyens couramment utilisés pour étudier les argiles permettent de déterminer les phases minéralogiques qualitativement et, plus difficilement, semi quantitativement.

Nous nous intéresserons particulièrement à la possibilité de les utiliser pour l'étude des propriétés fondamentales des argiles.

On peut les grouper en trois catégories :

- . Méthodes par rayonnements.
- . Méthodes thermodynamiques.
- . Méthodes chimiques.

I.1. - METHODES PAR RAYONNEMENTS

I.1.1. Rayons X

Nous ne nous étendrons pas sur l'analyse qualitative, devenue une opération de routine qui, au moyen des tables et d'étalons, peut arriver à une précision largement suffisante.

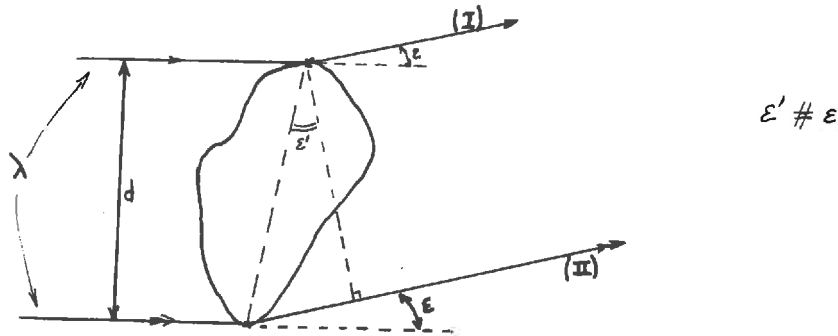
La diffraction de rayons X peut être un moyen d'investigation pour étudier les relations entre propriétés mécaniques et nature des matériaux argileux.

I.1.1.1. Etude de la diffusion aux petits angles

Cette méthode mise au point par M. GUINIER (20) permet d'atteindre la taille et même la forme des particules par l'examen du profil de la raie centrale de diffusion par transmission.

En effet, lorsqu'un pinceau de rayons X de longueur d'onde λ rencontre une particule de diamètre moyen d , la différence de chemin optique entre les rayons extrêmes (I) et (II) est de l'ordre de :

$$\delta \approx d \cdot \sin \epsilon \approx d \cdot \epsilon$$



ce qui implique une différence de phase : $\frac{2\pi d\epsilon}{\lambda} \rightarrow$ (longueur d'onde)
et l'extinction a lieu pour $d \approx \frac{\lambda}{\epsilon}$.

En réalité, le calcul n'est pas aussi simple car il faut faire une intégration sur tout le volume (20) de la particule par une convolution, mais le diamètre moyen d est déterminable.

De plus, le profil de la raie centrale permet de déterminer la géométrie des vides dans le cas de milieux tels que les argiles (TCHOUBAR Conférence SIEMENS de Monaco : 1969).

I.1.1.2. Etudes de diffraction classique

La diffraction permet notamment d'étudier le gonflement cristallin des argiles gonflantes lors de leur hydratation (ROBY (21)) puisque les paramètres de maille varient ; on mesure donc les écarts angulaires des pics.

Dans le domaine de la Mécanique des Sols, un autre intérêt réside dans le fait que les rayons X permettent une mesure de l'anisotropie géométrique des particules argileuses qui ont tendance à s'orienter sous un champ de contraintes ou tout simplement en séchant à l'air. On peut utiliser également un goniomètre de texture pour de telles études.

I.1.2. - Rayonnement électronique

La microscopie électronique trouve avec les argiles un champ d'application très vaste puisqu'on peut rendre visible très correctement une particule d'argile. (cf photos Ière Partie pages 24 à 27).

D'autre part, dans le domaine de la stabilisation des sols par des moyens physico-chimiques (notamment, addition in situ de produits synthétiques), la visualisation d'une particule peut être très utile pour comprendre et suivre les réactions des bords des particules modifiant la cohésion d'un système argileux.

I.1.3. - Autres rayonnements

Les infra-rouges sont des moyens d'analyse des radicaux OH des bords cristallins et de leur orientation.

Principe d'étude aux I.R. :

On envoie sur un échantillon dont l'épaisseur et la masse sont connues un rayonnement complexe ($1 < \lambda < 15 \mu$) et on analyse la lumière transmise en mesurant $I = f(\lambda)$. (spectrographe).

Comme le rayonnement IR est constitué de photons dont l'énergie est du même ordre de grandeur que celle qui est nécessaire pour provoquer la déformation des liaisons responsables de la cohésion, son emploi pour l'étude des argiles est très prometteur.

C'est ainsi que l'on a montré (CAILLERE & HENIN) que les minéraux argileux trioctaédriques et dioctaédriques donnaient une réponse différente sur les bandes d'adsorption d' OH^- lorsqu'on les éclairait perpendiculairement au plan de clivage. Cela a permis de conclure que dans les premiers la direction OH^- est normale au plan clivage.

On peut de même différencier les OH^- structuraux et les OH^- de l'eau adsorbée (BRINDLEY). Cela permet de montrer que, sur la montmorillonite, lors de la déshydratation, il y a un départ de OH^- structuraux avant que toute l'eau adsorbée ne soit éliminée (FRIPIAT, (22) , (23)).

I.2. - METHODES THERMODYNAMIQUES

I.2.1. Analyses thermique et thermique différentielle

Aux basses températures, elles permettent l'étude des relations eau-argile, eau adsorbée-argile, puis les transformations allotropiques des argiles elles-mêmes aux plus hautes températures.

I.2.2. Analyse thermogravimétrique

Adsorption sur thermobalance :

La thermobalance permet, en particulier, d'étudier l'adsorption. C'est une des techniques les plus spécifiques pour l'étude de la surface même des matériaux argileux (eau adsorbée, aires spécifiques etc...). Elle nous sera utile pour étayer les théories physicochimiques des propriétés mécaniques des milieux pulvérulents possédant une certaine affinité pour l'eau, comme les argiles.

I.3. - METHODES CHIMIQUES

Ce sont des méthodes utilisant surtout les propriétés ioniques des argiles telles que l'échange ionique, les propriétés relatives au pH, des réactions du type acide-base, etc.... Elles servent à étudier l'influence de certains additifs sur le comportement des argiles.

C H A P I T R E II

ETUDE SYSTEMATIQUE DE MELANGES BINAIRES D'ARGILES

II.1 - Idées de base.

II.2 - Premiers résultats.

II.3 - Graphiques.

II.1. - IDEES DE BASE

Il existe en Mécanique des Sols une série d'essais empiriques, très pratiques parce que très simples, conduisant à l'évaluations des "limites d'ATTERBERG :

- la limite de liquidité est la teneur en eau au delà de laquelle le matériau est considéré comme liquide. (noté W_L % (par rapport à la masse sèche)*).

- la limite de plasticité est la teneur en eau au delà de laquelle le matériau est plastique (noté W_p %).

- la limite de retrait est la teneur en eau en deçà de laquelle le matériau n'accuse plus de variation de volume lors d'une déshydratation (W_S %).

Ces limites donnent, très approximativement, des indications sur le comportement mécanique des matériaux étudiés.

Malheureusement elles sont imprécises et donnent lieu à des variations sensibles (selon le manipulateur, le matériau, etc...).

C'est pourquoi il pourrait être intéressant de les compléter par des corrélations établies une fois pour toutes, entre les phases minéralogiques du matériau argileux, leurs concentrations relatives et son comportement mécanique.

Parallèlement, on étudiera les diagrammes de diffraction X d'aggrégats orientés, de façon à constituer des étalons, la méthode de diffraction pouvant alors devenir quantitative.

Il existe trois types principaux d'argiles, comme nous l'avons vu dans le chapitre II de la Ière Partie. Nous avons pris un représentant de chaque, plus un matériau, le talc, qui se rapproche des argiles par la forme des particules et leur granulométrie mais dont l'affinité pour l'eau est nettement moindre.

* Masse sèche : Etuvage à 105°C pendant 12 Heures.

Ainsi, nous avons choisi :

- Kaolinite que nous noterons (K)
- Talc que nous noterons (T)
- Bentonite que nous noterons (B)
- Illite que nous noterons (I)

et nous avons préparé des mélanges binaires de ces matériaux.

On effectue sur chaque composition une détermination de limites d'ATTERBERG et une analyse diffractométrique aux rayons X et on tracera les diagrammes donnant les propriétés mesurées en fonction de la composition.

Ainsi lorsqu'on voudra étudier un matériau argileux, la simple préparation d'un aggrégat orienté et un passage sur diffractomètre donnera les concentrations relatives des phases présentes et les propriétés simples cherchées. Le diffractogramme exige 2 heures après préparation de l'aggrégat soit 12 heures en tout alors que la détermination des limites d'ATTERBERG exigerait 48 heures (liquidité et plasticité seulement).

On obtient donc plus de renseignements en moitié moins de temps.

Ces idées ne sont pas nouvelles (SEED, WOODWARD & LUNDGREN (24)) surtout en ce qui concerne le mélange (K) + (B) , mais n'ont pas été appliquées systématiquement comme nous essayerons de le faire ici; d'autre part, la corrélation avec les rayons X n'est jamais citée.

II.2. - PREMIERS RESULTATS : (Mélanges binaires) *

II.2.1. Essais mécaniques

Ils ont portés comme nous l'avons décrit ci-dessus sur les mélanges binaires :

* NOTA : Toutes les courbes et graphiques relatifs à ces résultats sont groupés à la fin de ce chapitre.

(K) + (B)	(B) + (I)
(K) + (I)	(B) + (T)
(K) + (T)	(M) + (T)

Les résultats présentés ici devraient être complétés par l'étude des mélanges ternaires puis de mélanges où intervient une autre phase minéralogique comme la farine de roche (pratiquement inerte pour l'eau (pas d'adsorption marquée). On arriverait ainsi à recouvrir approximativement les gammes de composition principales que l'on rencontre dans les argiles naturelles, en négligeant les matières organiques.

Chaque argile type est une argile H^+ , c'est à dire que les cations échangeables sont des H^+ , obtenue par lavage aux acides dilués puis à l'eau permutée.

Les mélanges sont faits à sec de façon à avoir une poudre homogène. Les additions d'eau permutée sont faites ensuite et on laisse le matériau s'humidifier dans la masse pendant 24 heures (sous une cloche en verre). Ensuite, viennent les mesures proprement dites des limites de liquidité et de plasticité effectuées dans les Laboratoires de Mécanique des Sols.

On a reproduit à la fin de ce chapitre les résultats obtenus (groupe des figures 19 et 20).

II.2.2. Rayons X: (20), (25)

Des échantillons, prélevés sur chaque mélange, ont été étudiés au diffractomètre à rayons X.

Pour cela, on fait une suspension défloculée à l'aide d'eau permutée + défloculant classique, que l'on dépose sur une lamelle de verre et que l'on laisse sécher. Il se forme une pellicule d'argile (aggrégat orienté) que l'on insère avec la lame support dans un cadre adhésif du type porte-diapositives. Sous cette forme l'étalon se conserve et, l'analyse aux rayons X est aisée.

On a enregistré les diagrammes pour tous les mélanges, en mesurant les intensités I_{001} des pics caractéristiques des phases argileuses ainsi que

les largeurs à mi-hauteur ($L_{\frac{1}{2}}$, en $^{\circ}\theta$).

Les résultats obtenus sont groupés sur les graphiques en fin de chapitre (groupes des figures 21 et 22).

II.2.3. Exploitation des résultats :

II.2.3.1. Courbes W_L

Les expériences confirment l'idée simple que dans un mélange (X)+(Y) à $x\%$ de (X) et $(100-x)\%$ de (Y), la limite de liquidité varie linéairement suivant :

$$W_L (X+Y) = \frac{x}{100} [W_L (X)] + \frac{(100-x)}{100} [W_L (Y)] \quad (1)$$

On a accompagné chaque graphique de la droite théorique pour en évaluer les écarts.

Ceux-ci sont acceptables étant donnée la faible précision des limites d'ATTERBERG. On remarque cependant que les écarts sont toujours tels que $W_L (X+Y) \text{ exp. } < W_L (X+Y) \text{ théorique}$, et cela d'autant plus que l'on est plus près, en concentration relative du matériau pur dont le W_L est le plus bas.

On a comparé les résultats obtenus pour l'argile naturelle du Bassin de l'Isère (argile de Caillat) dont les pourcentages en phases argileuses ont :

- 80 % illite
- 20 % kaolinite

aux résultats du mélange correspondant (K) + (I)₁₀ :

	Mélange binaire	Argile naturelle ($< 80\mu$; H^+)
W_L :	39.5 %	43.75 %

L'accord est satisfaisant, surtout en tenant compte du fait que dans l'argile naturelle, il existe en plus des agents cimentants (Fe_2O_3 , Ca O, Carbonates...) et du silt (SiO_2 très fin), ce qui peut augmenter la limite de liquidité, surtout si les agents cimentants sont peu solubles.

L'équation (1) de la droite théorique déduite du raisonnement simple exposé plus haut n'est pas déraisonnable puisque c'est une condition suffisante de la liquidité du mélange considéré.

En réalité, les écarts observés entre les courbes théoriques et expérimentales montrent que le mélange atteint la liquidité pour des teneurs en eau inférieures à la valeur théorique, on peut penser que ce phénomène est dû au passage à l'état de liquidité du matériau dont le W_L est le plus bas, bien avant l'autre composant (qui est donc encore en état de plasticité) mais qui "suit" d'autant plus facilement les déformations mécaniques qu'il est en plus faible quantité.

II.2.3.2. Courbes W_p

Le raisonnement consistant à écrire la même loi que pour la liquidité d'un mélange n'est plus aussi valable car, dans la zone de plasticité des argiles, intervient l'eau adsorbée au niveau des grains alors que pour la liquidité, on pense généralement que la gaine d'adsorption est saturée et que l'eau est déjà libre. Dans le cas de la plasticité, les déformations ne se font plus au niveau du fluide libre et mettent en jeu des forces de cohésion bien plus élevées.

Tout dépend donc de l'affinité pour l'eau de chaque constituant et malgré l'homogénéité du mélange, la distribution des forces de cohésion sera d'autant plus hétérogène que les corps argileux composant le mélange ont des propriétés plus différentes (aire spécifique, grosseur de particules, adsorption).

On constate alors deux types d'anomalies :

- La disparition à partir d'une certaine concentration relative du comportement plastique ((K) + (I) et (K) + (T)).

Les forces de cohésion ne sont alors plus assez grandes pour que le test de plasticité soit réalisable.

- Une variation de la limite W_p % en fonction de x % qui non seulement n'est pas linéaire, mais de plus semble ne pas être monotone (exemple (K) + (B)).

L'existence d'un maximum, bien qu'étonnante, ne peut être écartée à priori.

En effet, d'autres phénomènes viennent perturber les résultats (la thixotropie de la Bentonite, par exemple) ce qui fait qu'il est très délicat de conclure.

II.2.3.3. Rayons X

L'intensité des réflexions cristallines des argiles sous forme d'aggrégats orientés dépend de deux facteurs :

- La concentration relative de la phase considérée
- L'orientation des particules argileuses

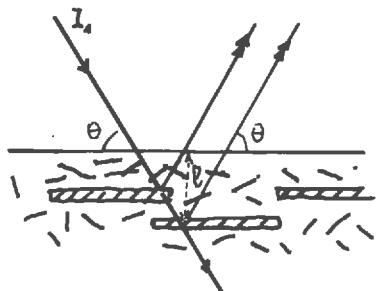
Un premier essai a montré que l'intensité de la raie 00ℓ d'une argile pure peut varier énormément selon que l'on analyse (à teneur en eau, W % égale) un aggrégat orienté (donc déposé à partir d'une suspension défloculée), un dépôt sédimenté sans précaution spéciale, un échantillon pastillé ou comprimé en présence d'eau avec drainage possible (oedomètre), ou encore un matériau obtenu par addition d'un sel flocculant.

C'est pour toutes ces raisons que l'analyse quantitative aux rayons X des phases minéralogiques dans les matériaux argileux est très complexe.

Nous avons effectué des comptages sur la raie principale (00ℓ) ($\ell = 1$ ou 2) de chaque type d'argile intervenant dans les mélanges binaires.

Pour les trois mélanges où intervient le kaolin $\{ (K) + (B), (K) + (I), (K) + (T) \}$, on remarque, à partir du kaolin pur, une décroissance quasi linéaire de l'intensité de raie accompagnant la décroissance de la concentration relative de ce matériau.

On retrouve la même variation pour les autres matériaux argileux. Mais à une certaine concentration relative, la décroissance se fait plus brutale. Il faut donc ajouter des termes correctifs à loi de proportionnalité entre les intensités et les concentrations :



$$I_{calc.} = \frac{x}{100} I_0 - \Delta I \leftarrow \begin{cases} \text{désorientation et} \\ \text{absorption du rayon-} \\ \text{nement par l'autre} \\ \text{composant.} \end{cases}$$

Sous la condition de réflexion de BRAGG

$$\lambda = 2d_{001} \sin \Theta$$

Si I_1 est l'intensité incidente :

$$(2) I_{calc.} = k \cdot I_1 \cdot \frac{x}{100} - \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-2\mu l (100-x)}{\sin \Theta \cdot 100}\right) dl - \Delta' I \text{ (désorientation).}$$

μ : coefficient d'adsorption de l'autre composant.

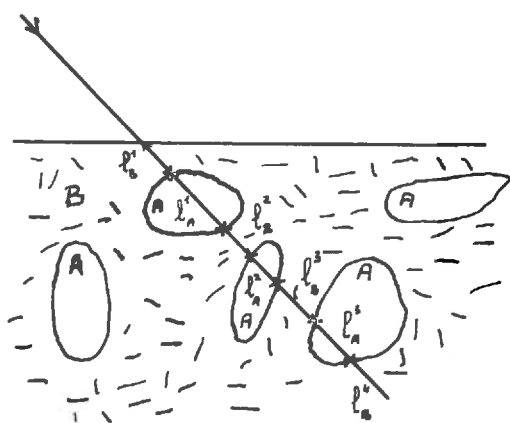
L'expression ci-dessus de la correction d'absorption suppose que dans un milieu biphasique (deux phases A et B de concentration x_A et $1 - x_A$), le rapport des sommes des segments traversant chaque phase sur une sécante est proportionnel aux concentrations :

$$\frac{\sum_1^{\infty} l_A^1}{\sum_1^{\infty} l_A^1} = \frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{\bar{l}_A}{\bar{l}_B}$$

Il vient :

$$I_{calc.} = k \cdot I_1 \cdot \frac{x}{100} - \frac{100 \sin \Theta}{2 \mu (100-x)} - \Delta' I$$

- C'est donc, au terme $\Delta' I$ près, une loi hyperbolique qui donne $I_{mes.}$ en fonction des pourcentages x .



La courbe théorique correspondant à cette formule a été tracée en prenant une valeur moyenne pour μ (tables).

L'accord entre $I_{calc.}$ et $I_{mes.}$ est satisfaisant jusqu'à une teneur de 50 % au moins. Au delà de cette valeur les écarts entre $I_{calc.}$ et $I_{mes.}$

sont à imputer à la désorientation produite par la présence d'une deuxième phase (26) (27). Cette désorientation pourrait être appréciée par des mesures de largeurs de raies à mi-hauteur (cf. figures 22a & b) .

II.2.4. Autres résultats

On a pensé qu'il était utile d'adjoindre au programme d'essais décrit ci-dessus l'analyse de l'influence d'éléments fins non plastiques (grains de sable $< 80 \mu$, farine de roche etc...) sur des propriétés mécaniques telles que les Limites d'ATTERBERG ((24), (31))

On a donc réalisé les mélanges suivants, à différentes concentrations: kaolinite - sable et bentonite - sable, respectivement notés (K) + (S) et (B) + (S); les résultats des essais ont été portés sur les graphiques présentés à la fin de ce chapitre (figures 19 et 20).

II.3. - GRAPHIQUES

- Limites de liquidité : pages 66 à 73.
- Limites de plasticité : pages 74 à 79.
- Rayons X : pages 80 à 84.

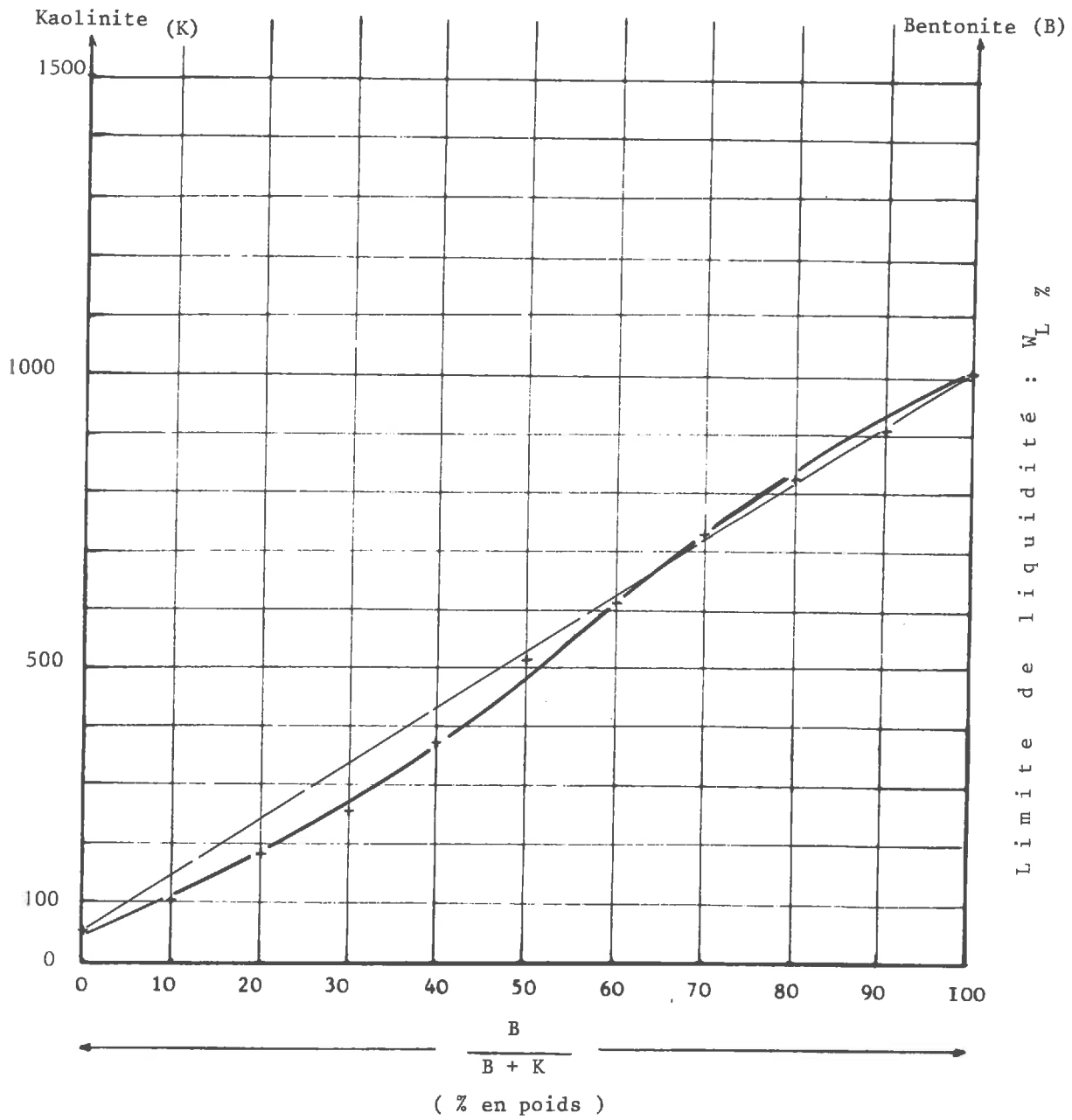


Figure 19 a : Mélanges binaires. Limites de liquidité W_L %.

Kaolinite + bentonite

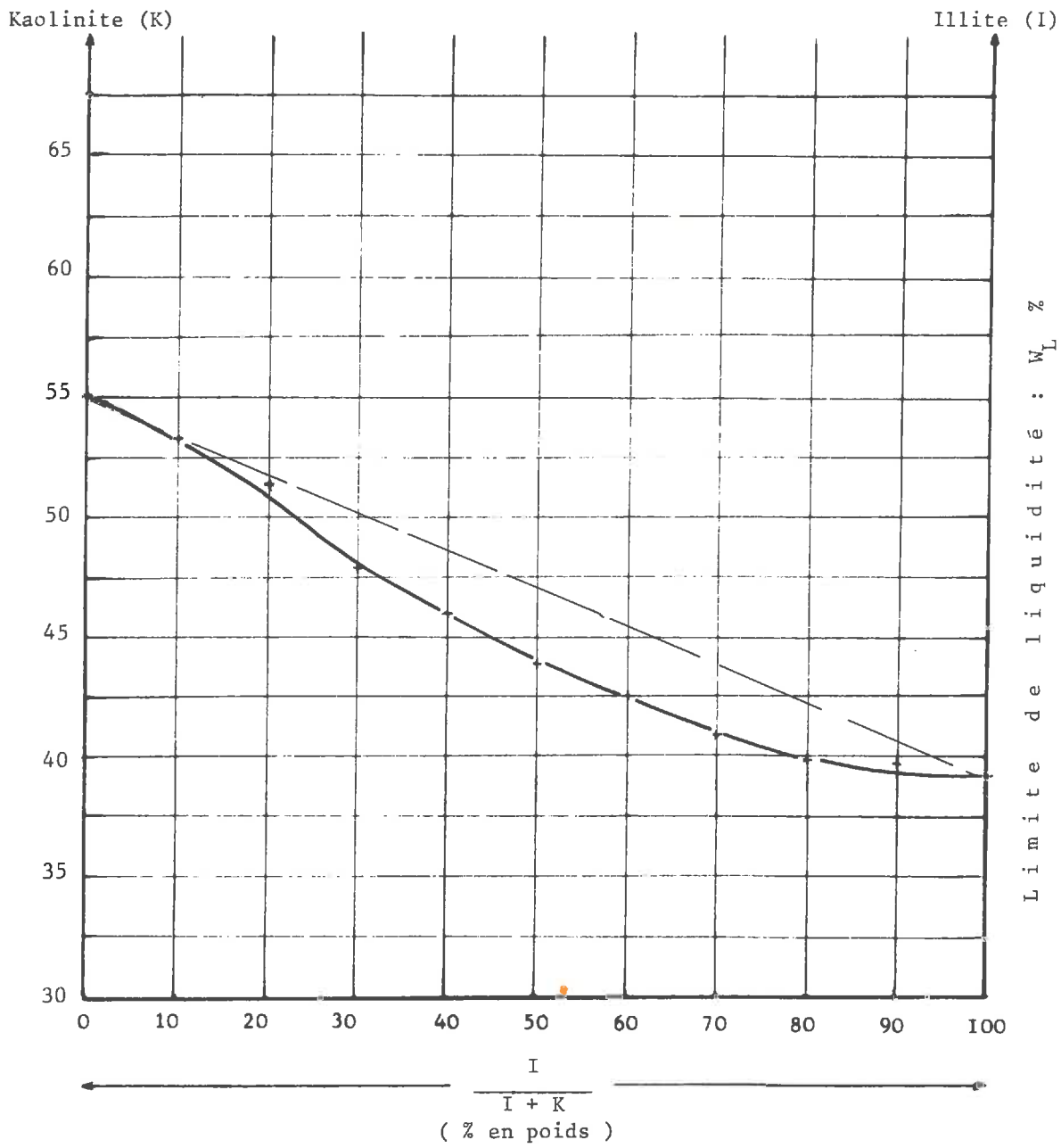


Figure 19 b : Mélanges binaires. Limites de liquidité W_L %.

Kaolinite + illite

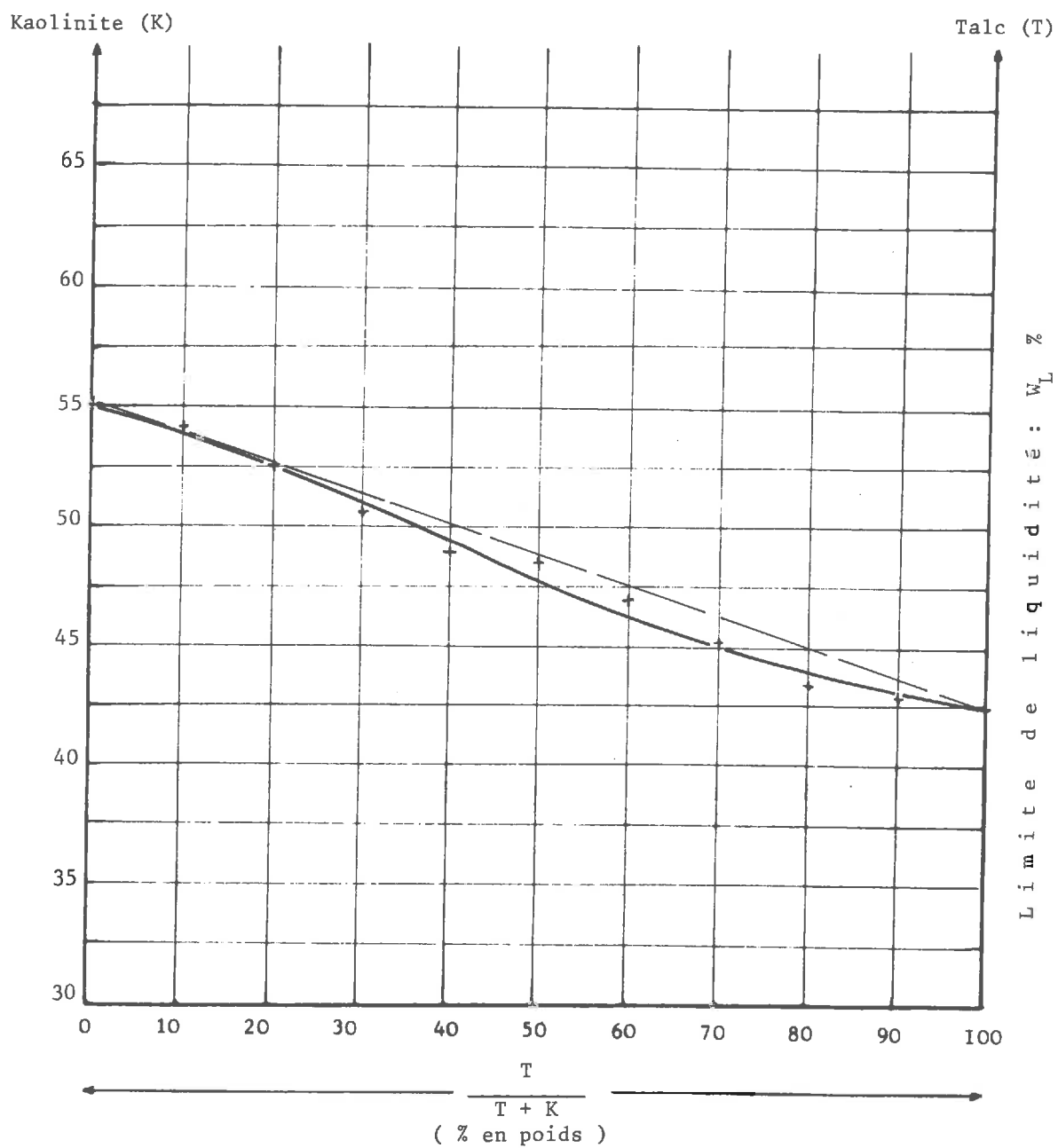


Figure 19 c : Mélanges binaires . Limites de liquidité W_L %.

Kaolinite + talc

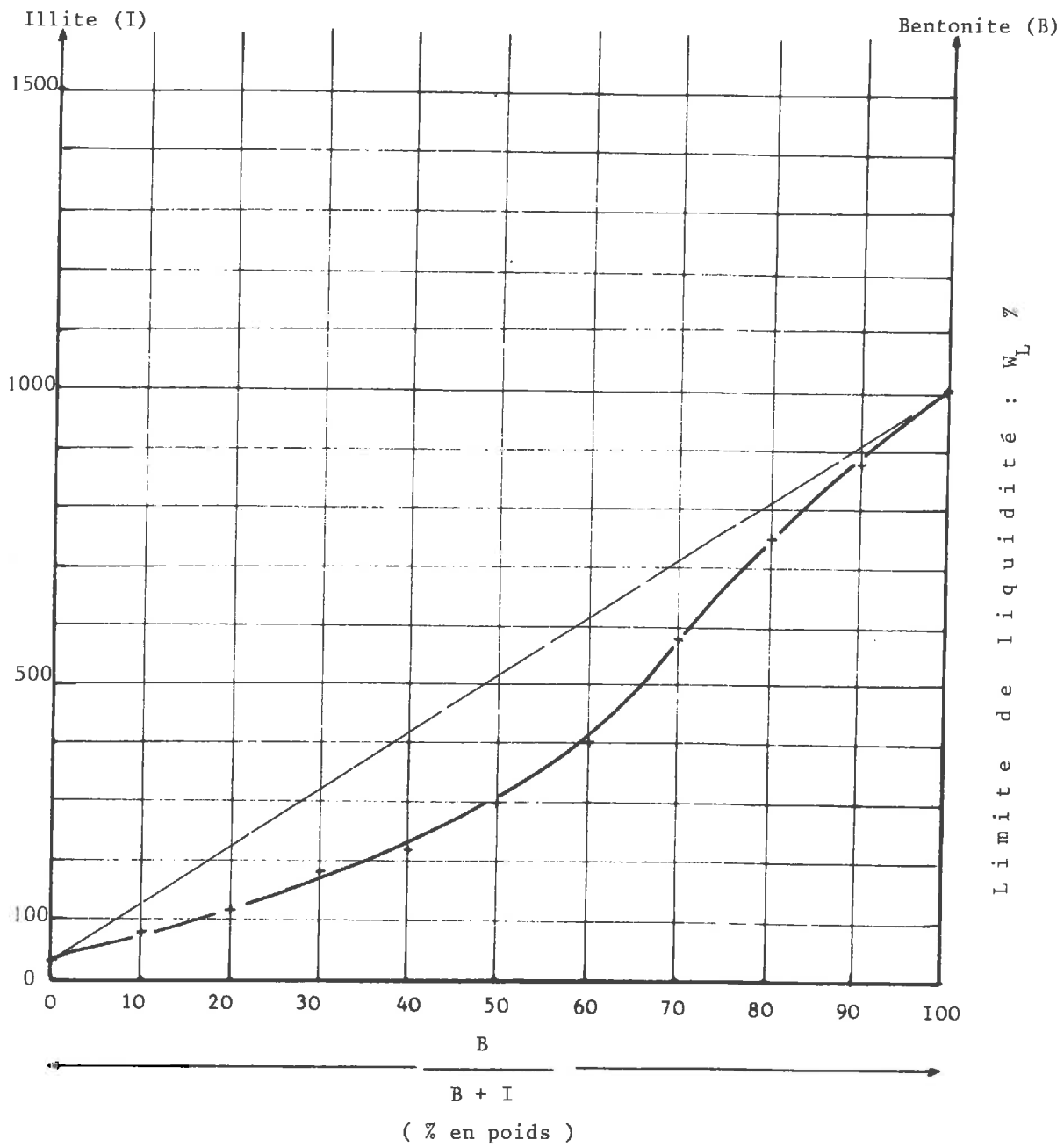


Figure 19 d : Mélanges binaires. Limites de liquidité W_L %.

Illite + bentonite

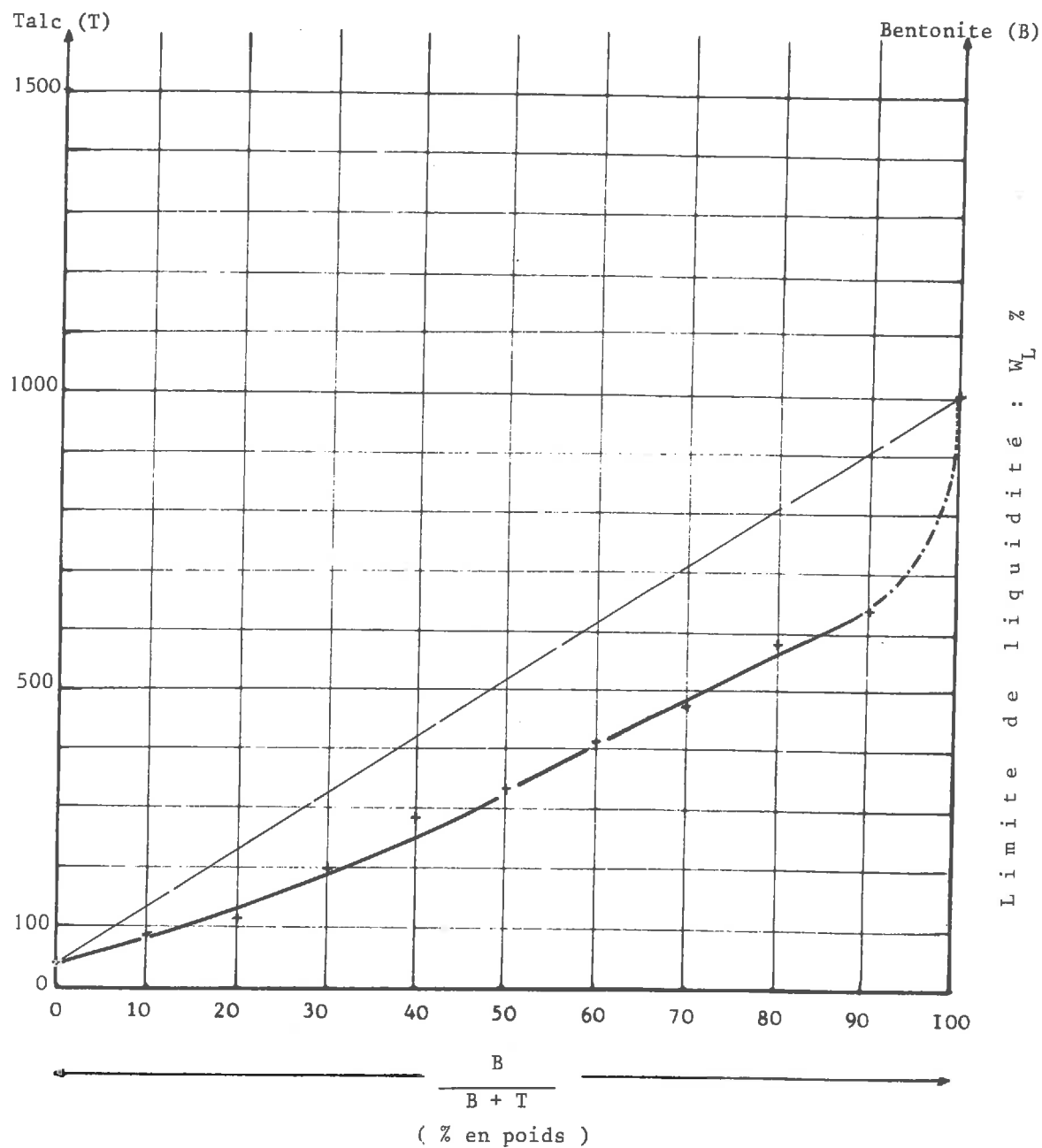


Figure 19 e : Mélanges binaires . Limites de liquidité W_L %.

Talc + bentonite

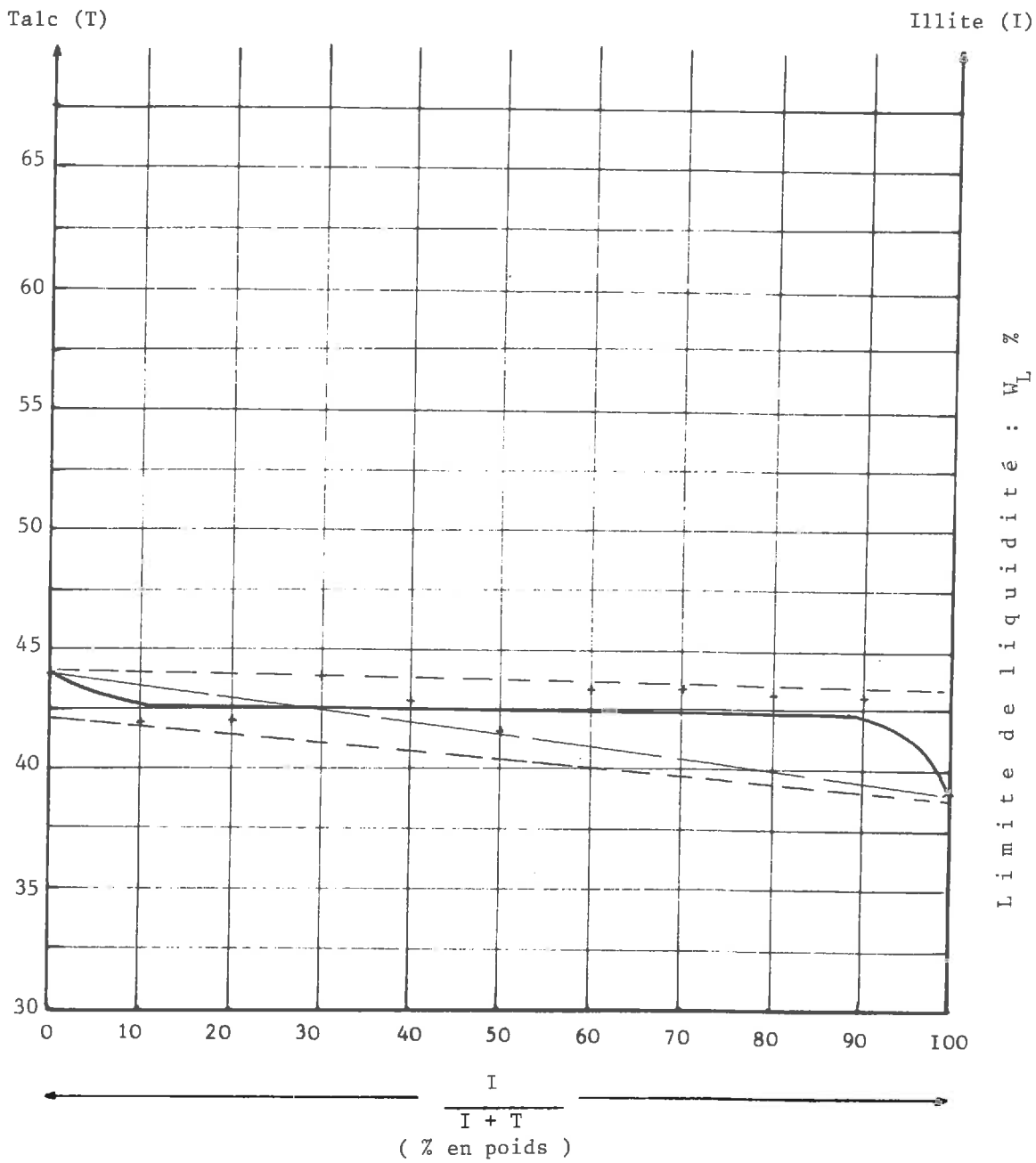


Figure 19 f : Mélanges binaires. Limites de liquidité W_L %.

Talc + illite

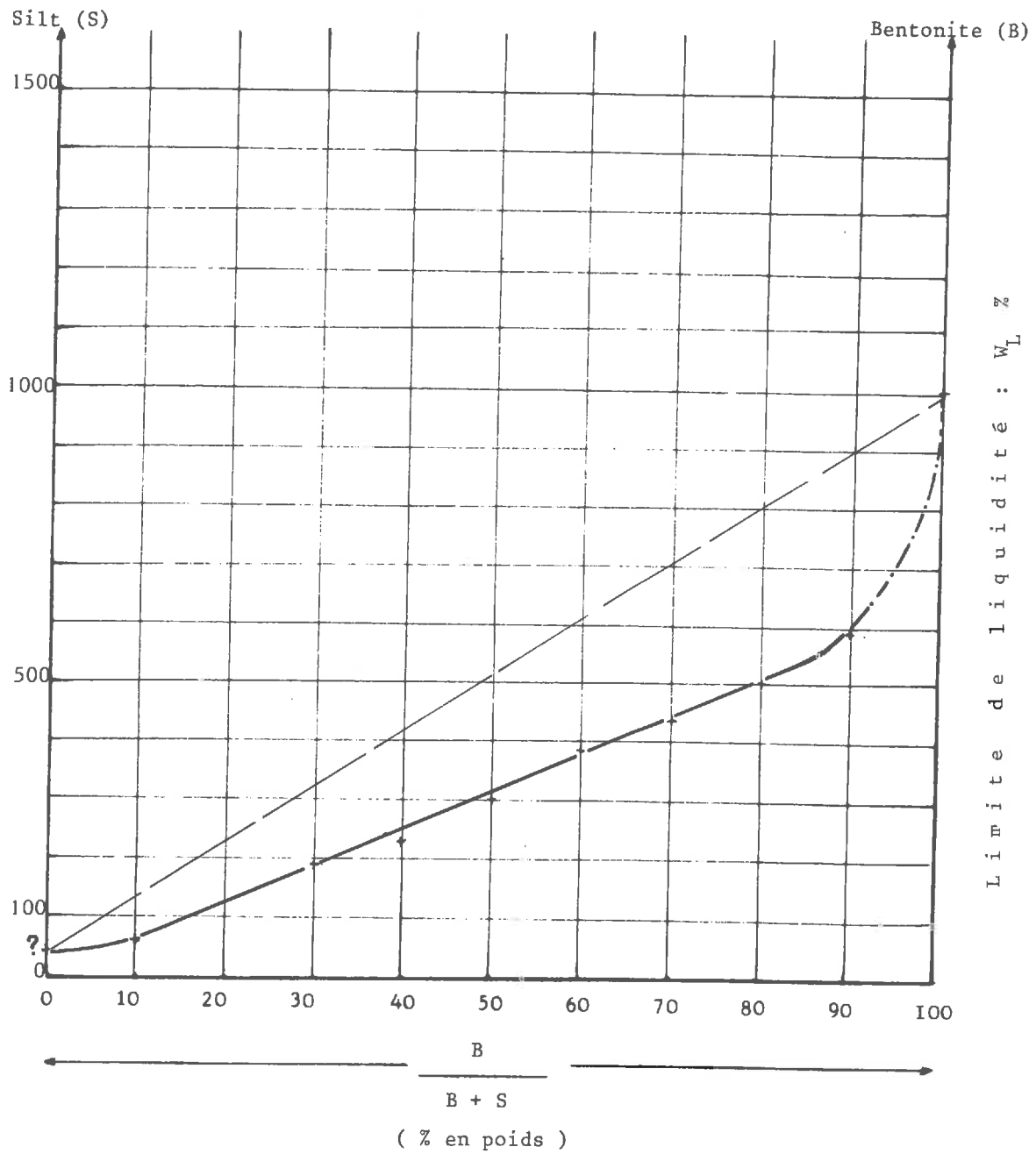


Figure 19 g : Mélanges binaires. Limites de liquidité W_L %.

Silt + bentonite

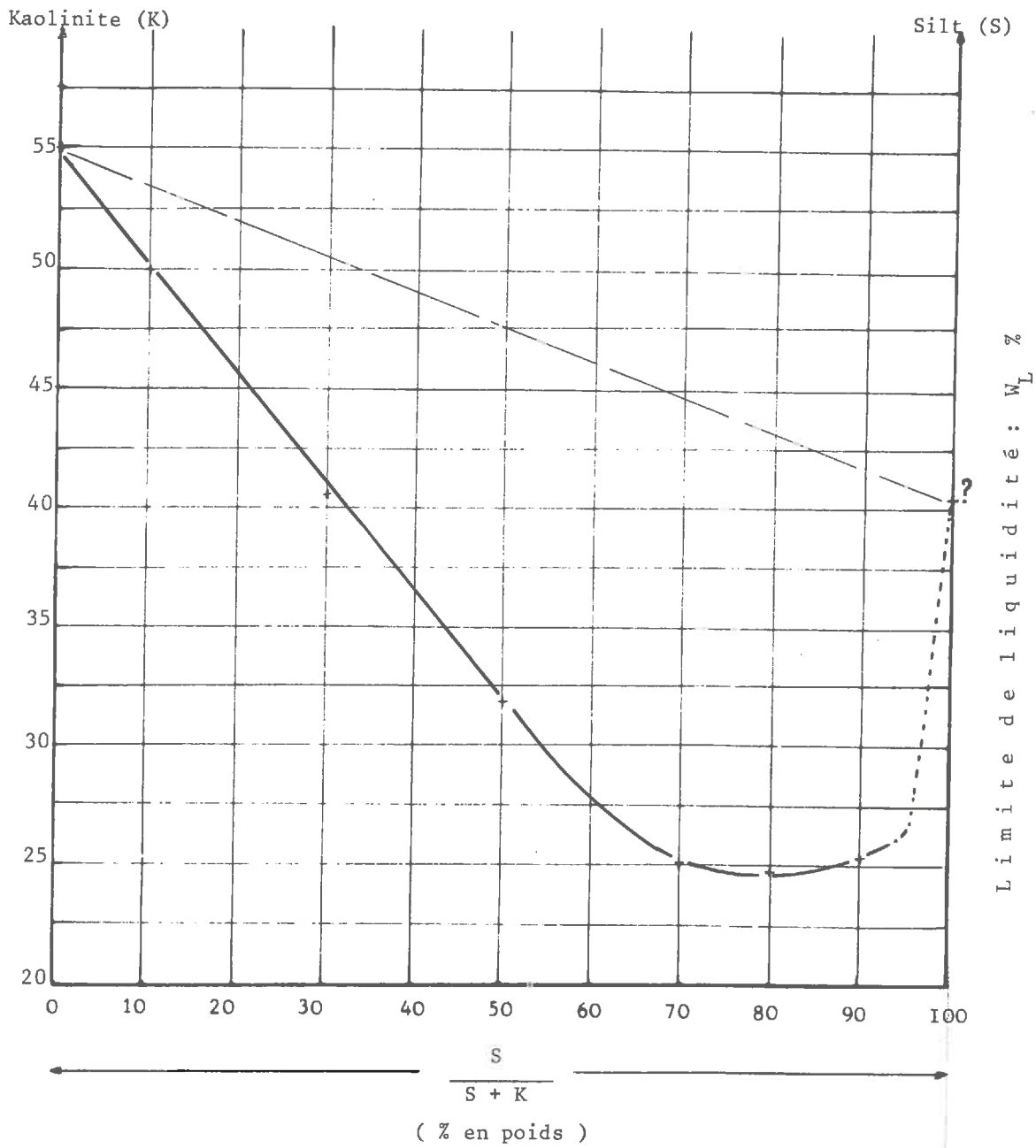


Figure 19 h : Mélanges binaires. Limites de liquidité W_L %.

Kaolinite + silt

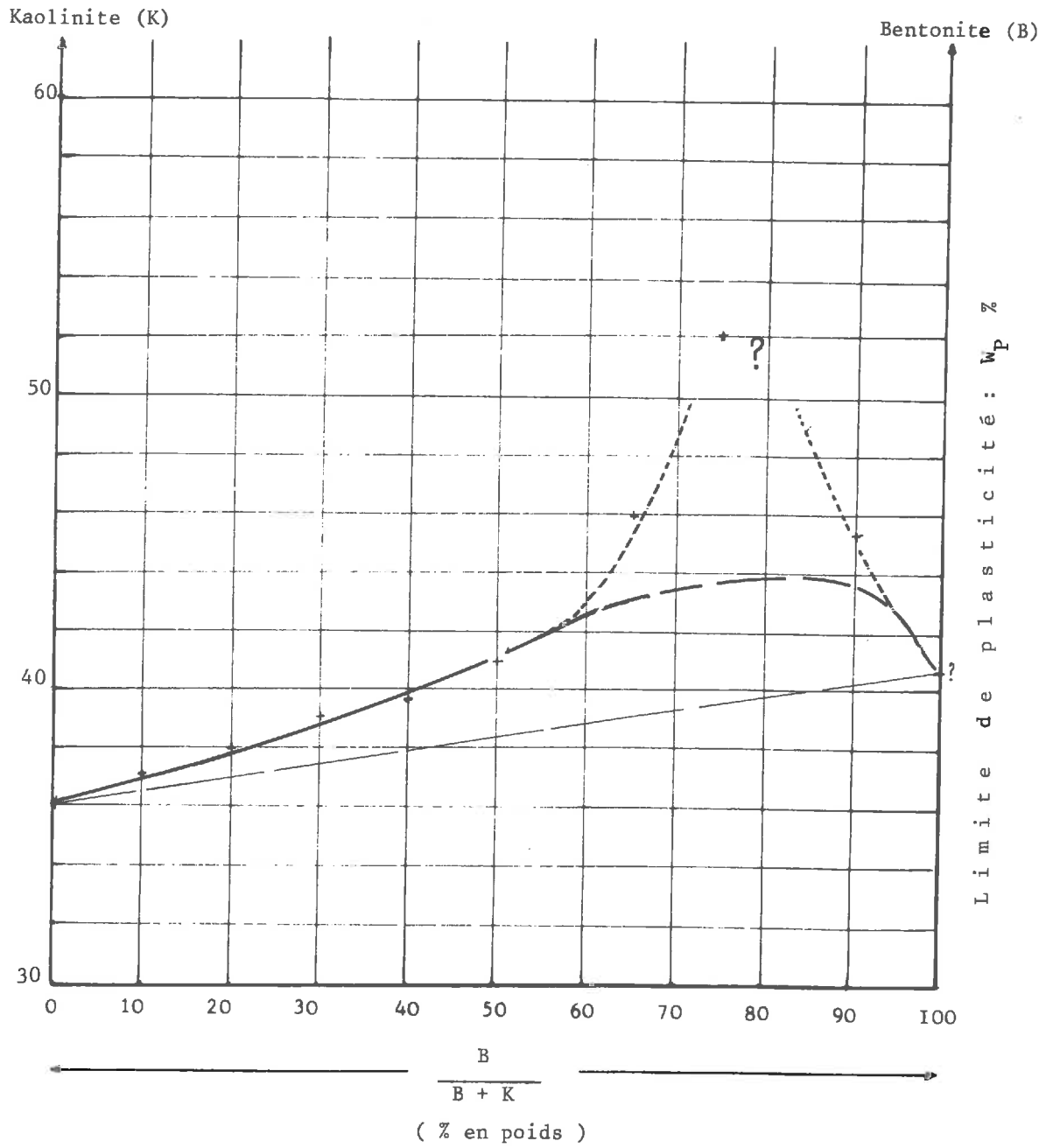


Figure 20 a : Mélanges binaires. Limites de plasticité W_p %.

Kaolinite + bentonite

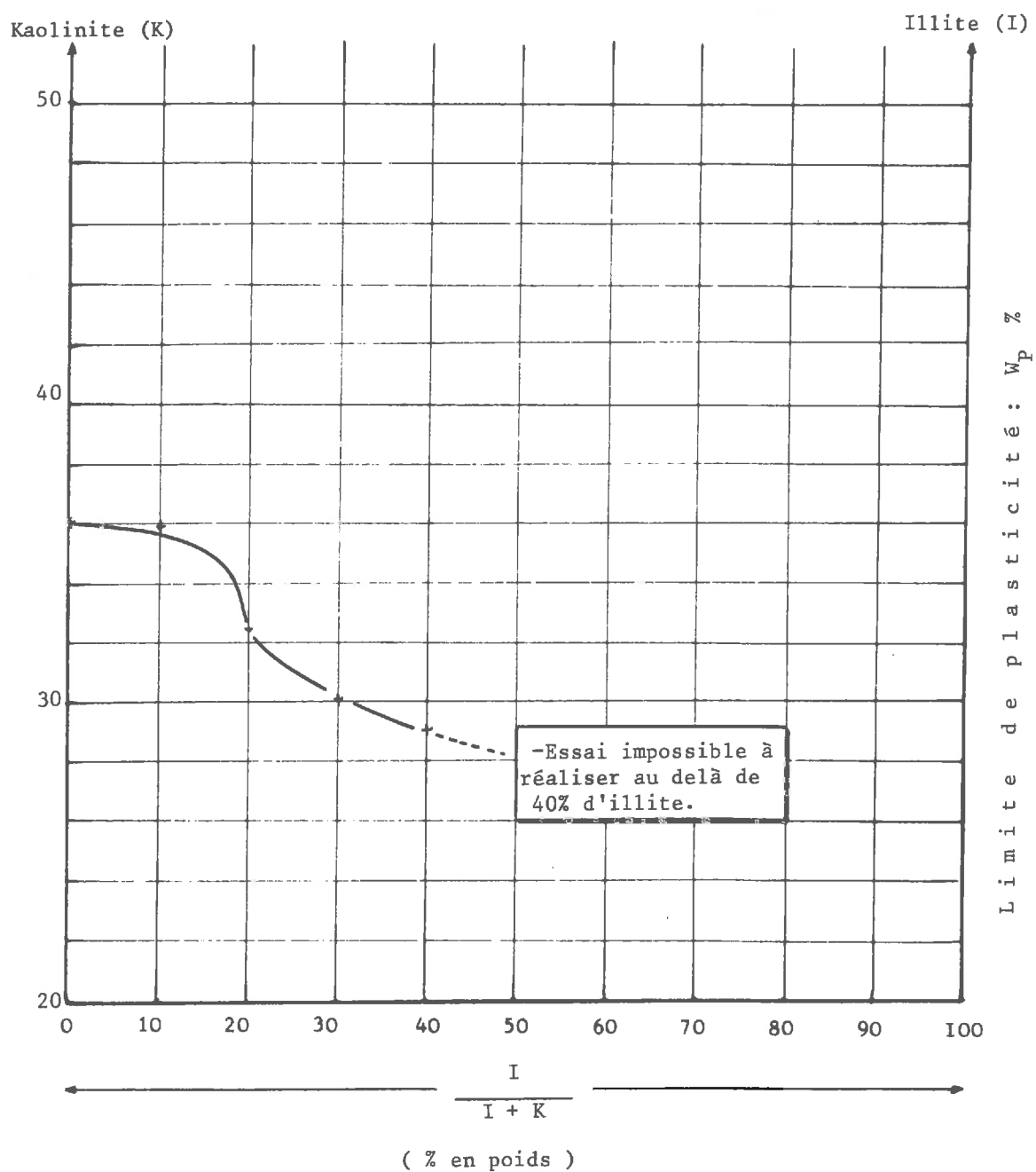


Figure 20 b : Mélanges binaires. Limites de plasticité W_p %.

Kaolinite + illite

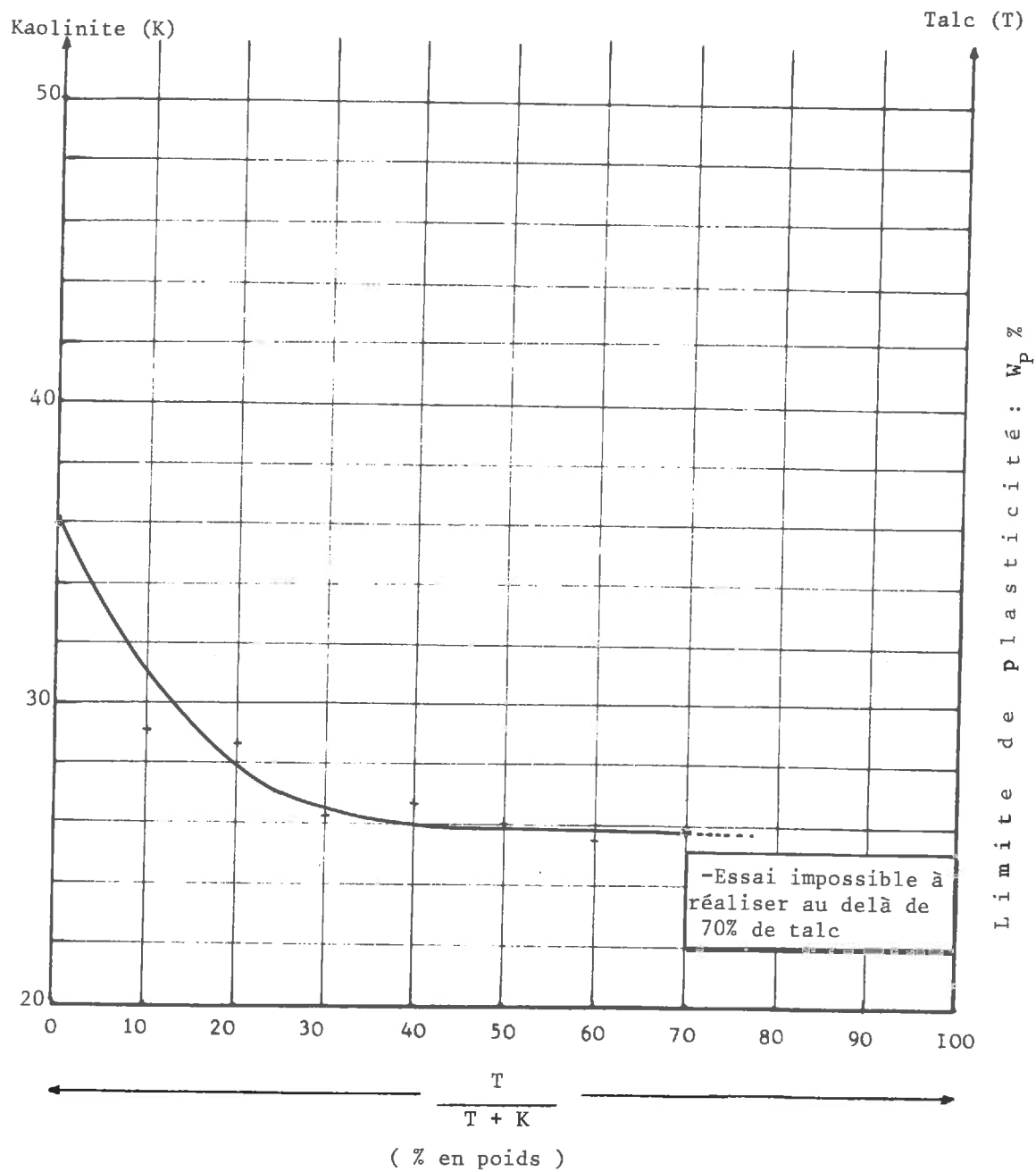


Figure 20 c : Mélanges binaires. Limites de plasticité W_p %.

Kaolinite + talc

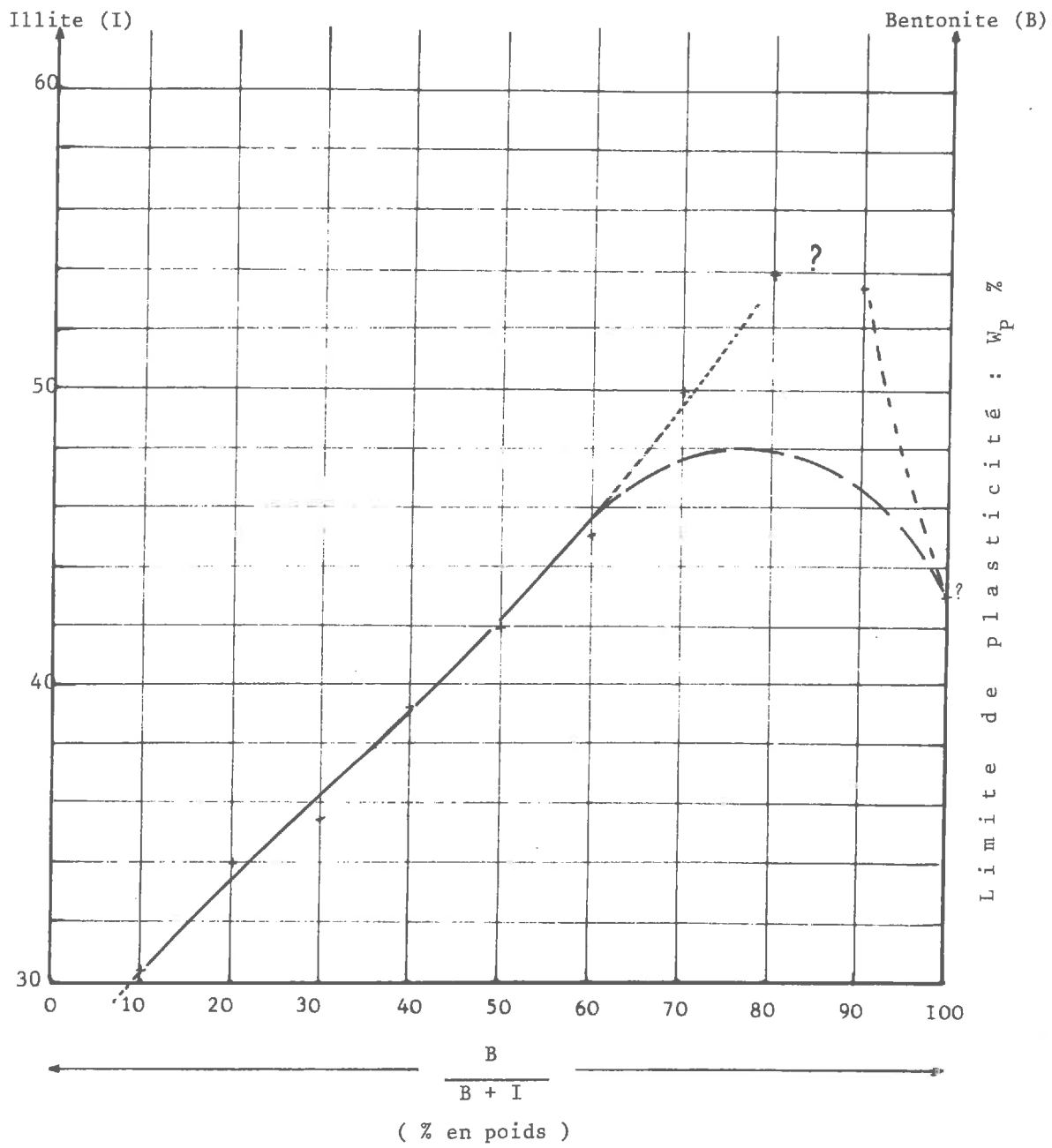


Figure 20 d : Mélanges binaires. Limites de plasticité W_p %.

Illite + bentonite

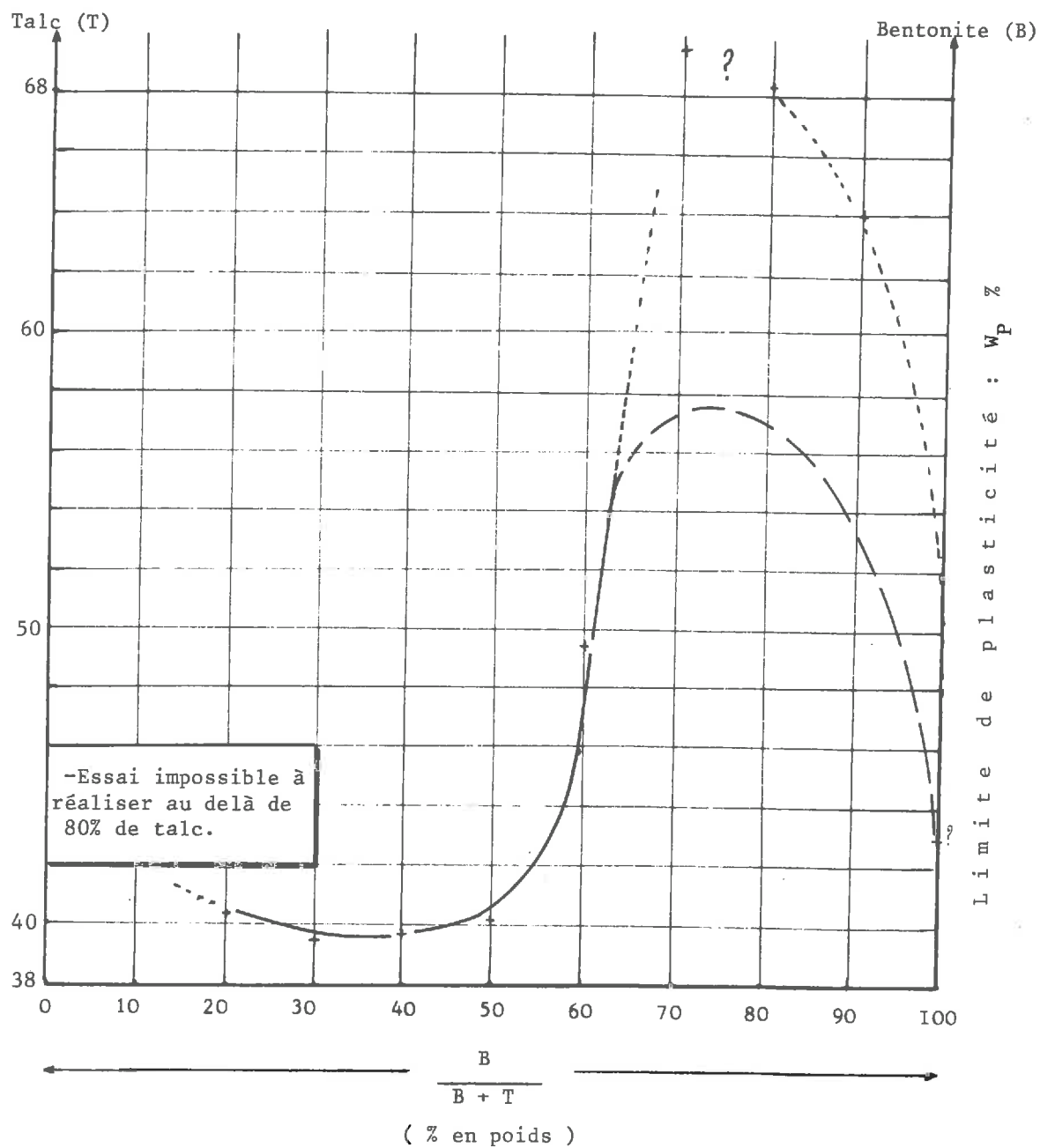


Figure 20 e : Mélanges binaires. Limites de plasticité W_p %.

Talc + bentonite

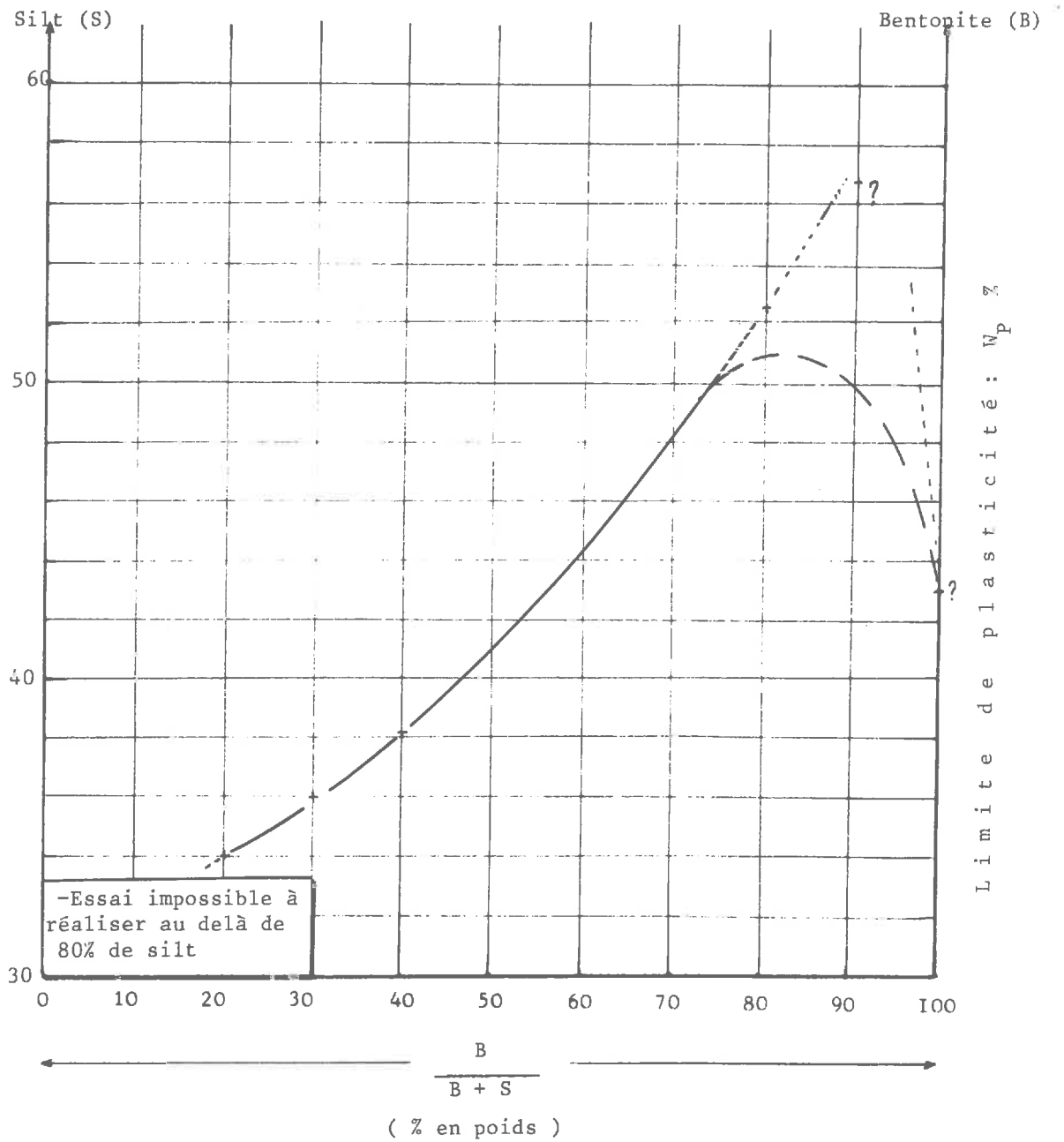


Figure 20 f : Mélanges binaires. Limites de plasticité W_p %.

Silt + bentonite

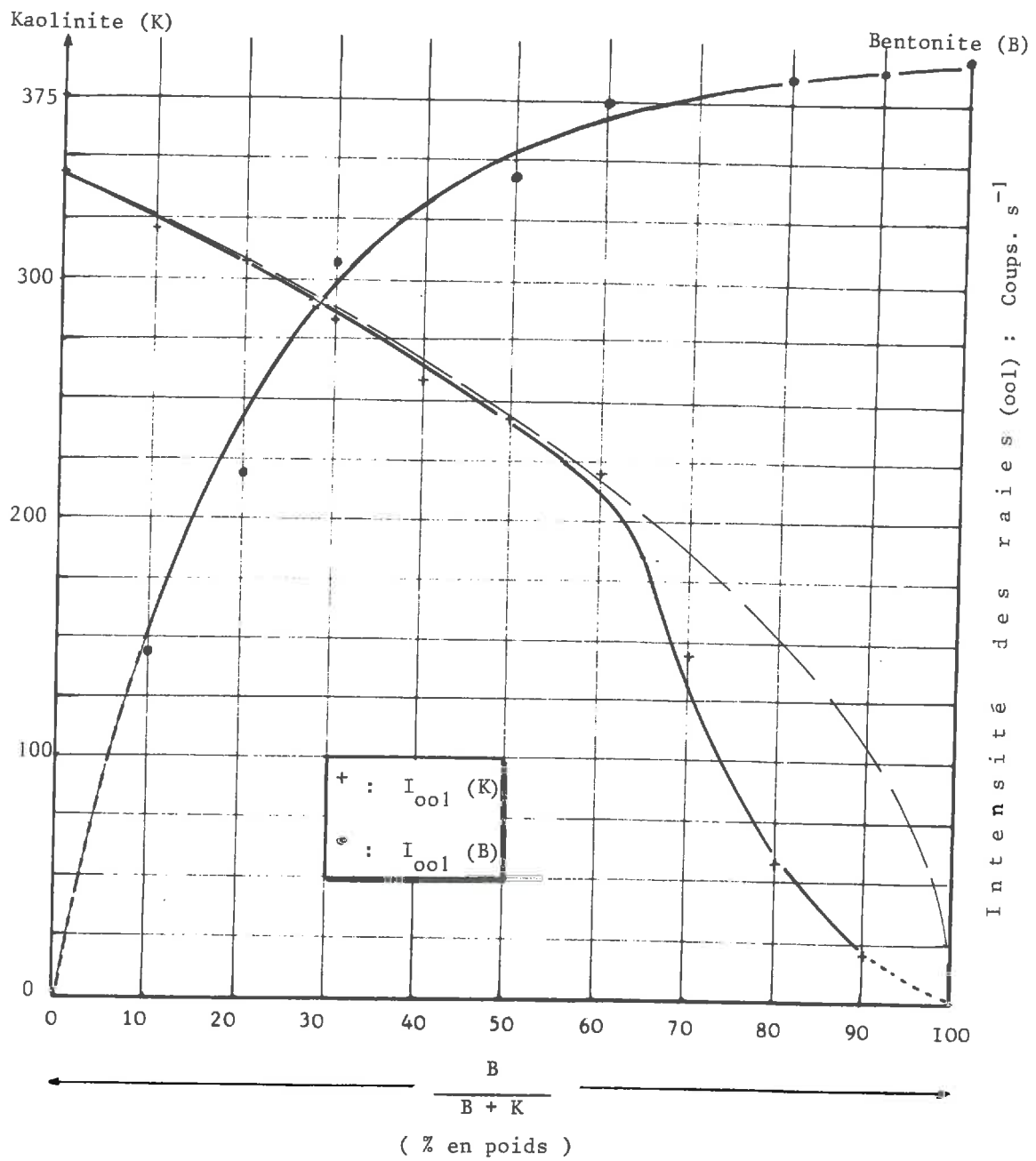


Figure 21 a : Mélanges binaires. Intensités des raies principales de diffraction X .

Kaolinite + bentonite

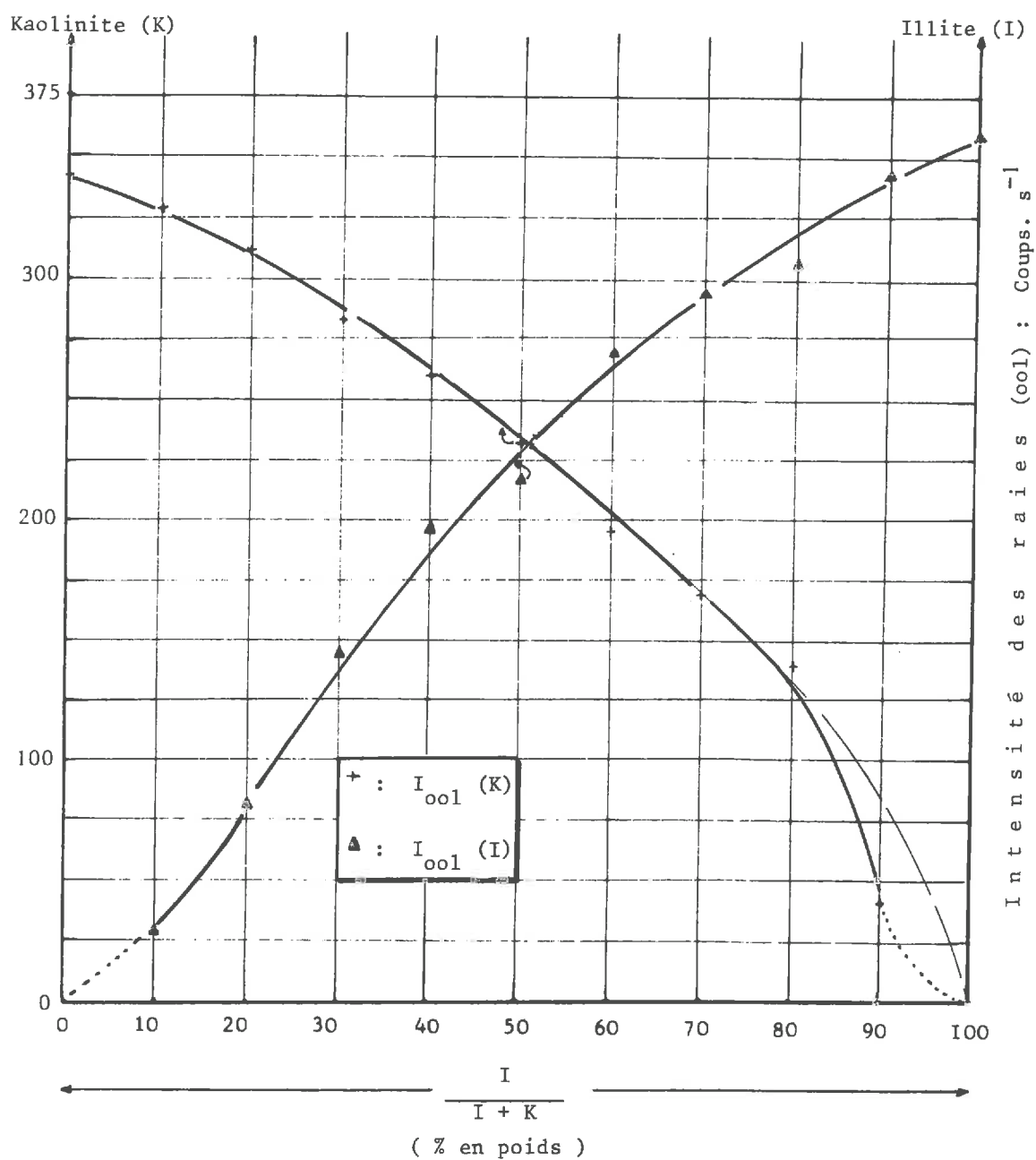


Figure 21 b : Mélanges binaires. Intensités des raies principales de diffraction X.

Kaolinite + illite

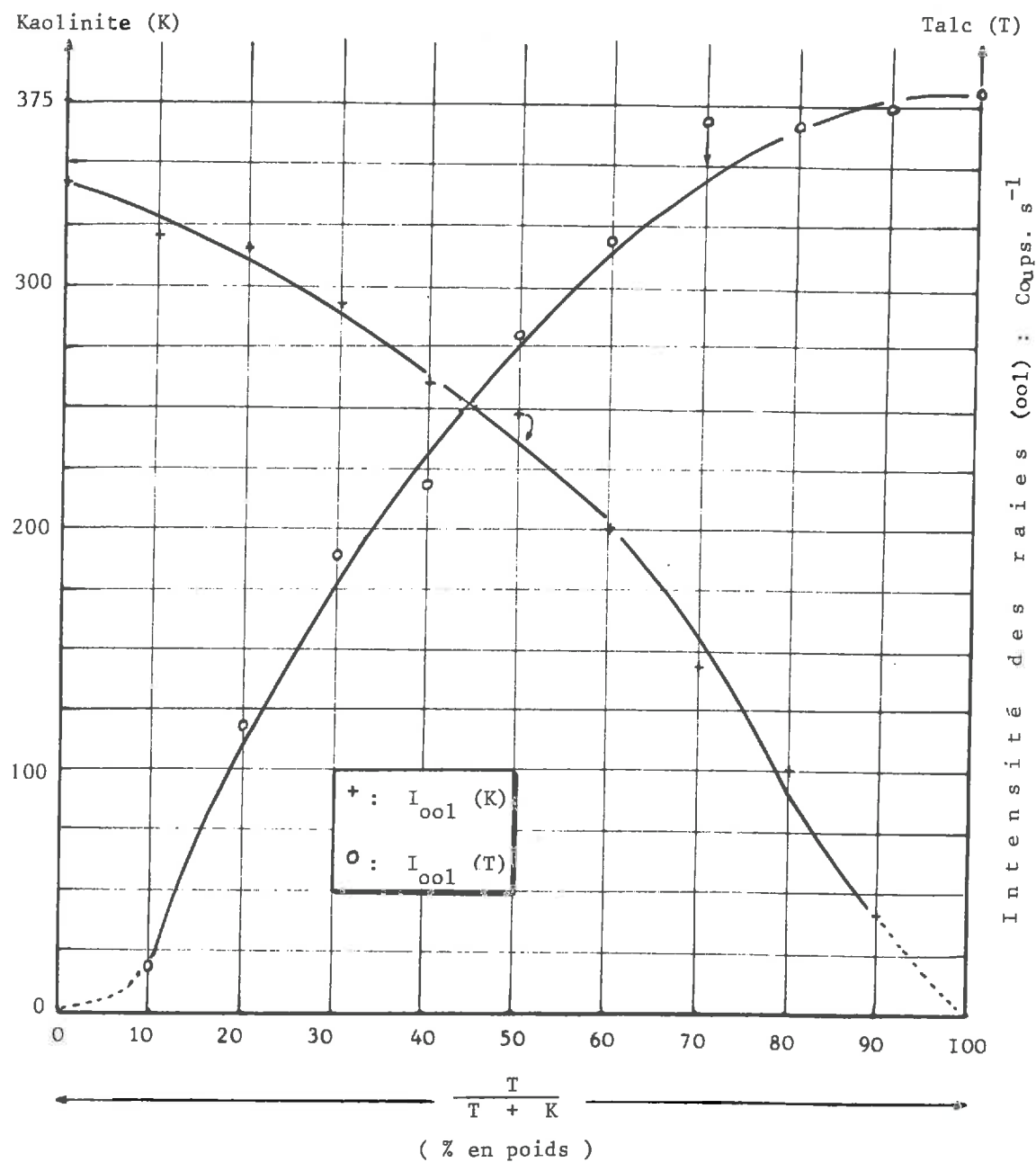


Figure 21 c : Mélanges binaires. Intensités des raies principales de diffraction X.

Kaolinite + talc

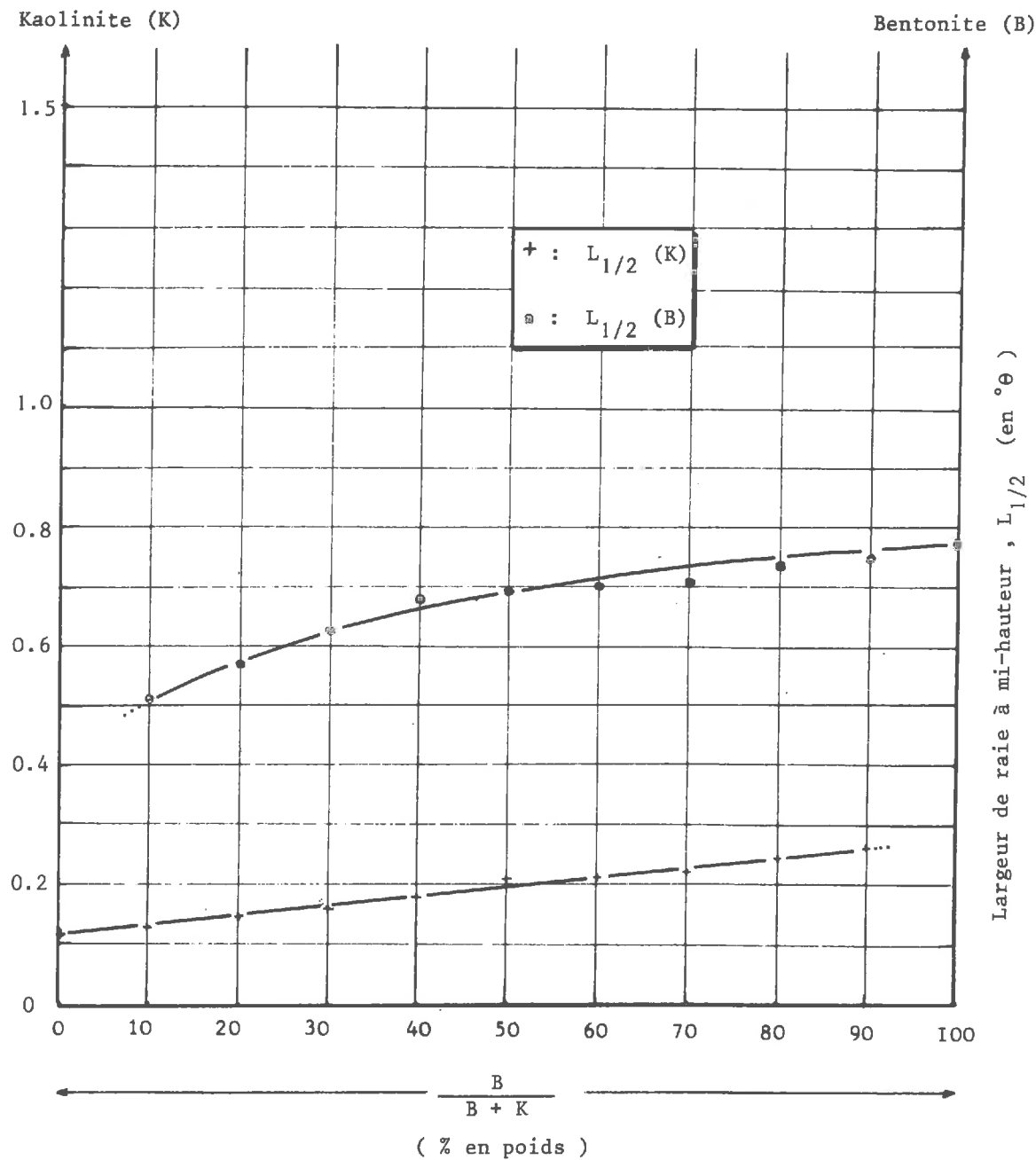


Figure 22 a : Mélanges binaires. Largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X (ool) .

Kaolinite + bentonite

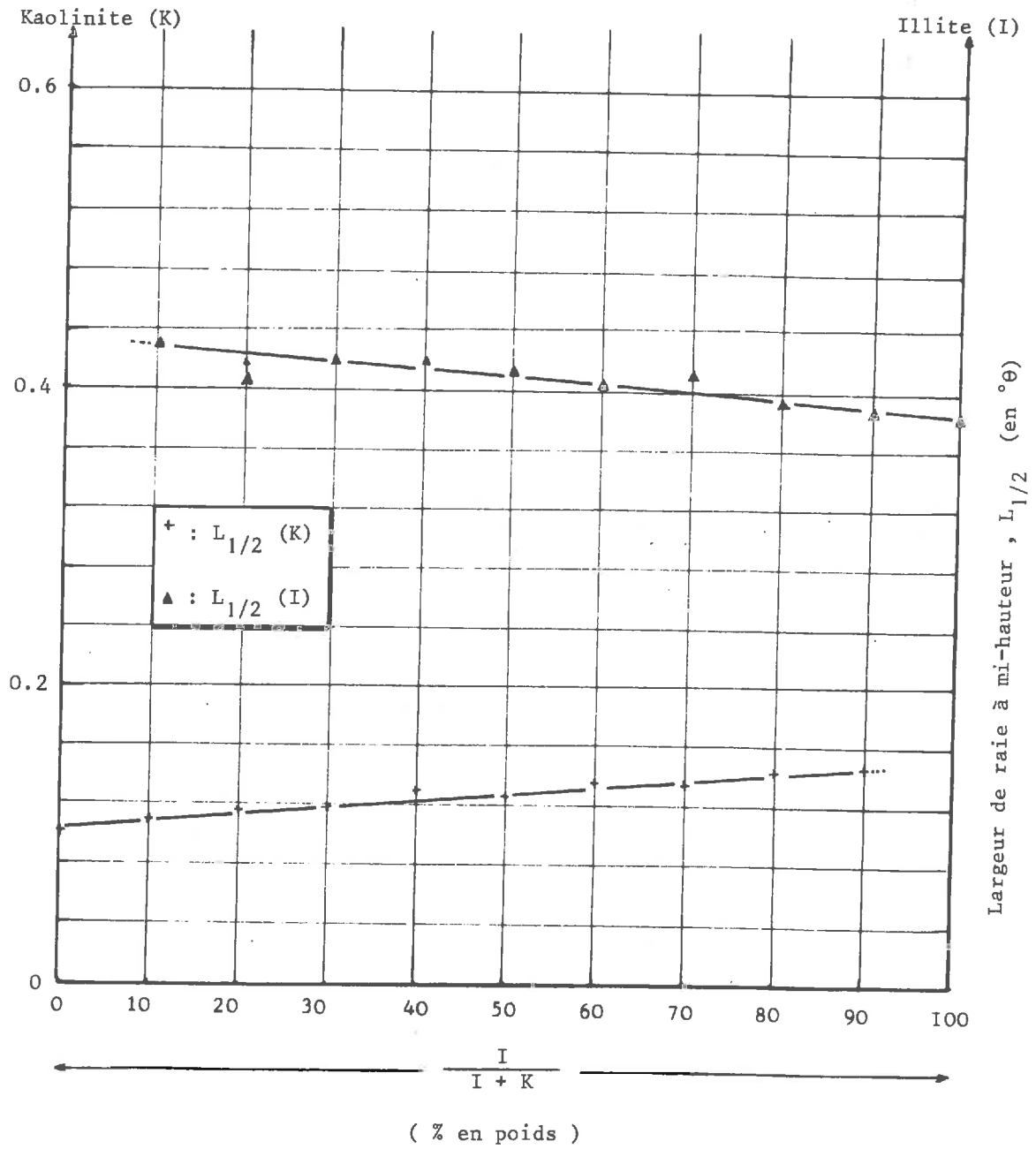


Figure 22 b : Mélanges binaires. Largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X (001) .

Kaolinite + illite

C H A P I T R E I I I

PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

III.A. - Flocculation - conséquences .

III.B. - PH métrie et échange ionique .

III.C. - Gonflement .

*III.D. - Conclusion sur les propriétés
électrochimiques .*

III.A. FLOCCULATION . CONSEQUENCES

III.A.1. - Le phénomène de flocculation .

III.A.2. - Considérations théoriques .

III.A.3. - Partie expérimentale .

III.A.4. - Conséquences . Essais oedométriques .

III.A.5. - Application directe . Comparaison
de deux dépôts .

III.A.1. LE PHENOMENE DE FLOCCULATION

Supposons que l'on ait réalisé une suspension stable d'argile dans l'eau, c'est à dire une suspension telle qu'il n'y aura dépôt au fond du récipient la contenant qu'au bout d'un temps infiniment grand. Si on ajoute à cette suspension un électrolyte quelconque, à partir d'une certaine concentration, on observe la formation de flocons de plus en plus gros qui finissent par s'unir et on note une séparation entre un liquide surnageant clair et un "gel" présentant des aspects identiques à ceux d'un précipité d'hydroxyde insoluble.

L'analogie se prolonge même plus loin: un nouveau passage en suspension stable se produit si on ajoute un excès d'électrolyte dans le cas où celui-ci est une base alcaline ou alcalino-terreuse (repeptisation).

En modifiant la concentration ionique du milieu ambiant, on a modifié les interactions entre particules de façon que leur résultante devienne une force d'attraction.

III.A.2. CONSIDERATIONS THEORIQUES

La modification des forces d'interactions entre les particules argileuses par addition de sel peut s'expliquer par l'analyse des courbes "énergie d'interaction-distance" (cf. chapitre III Ière Partie).

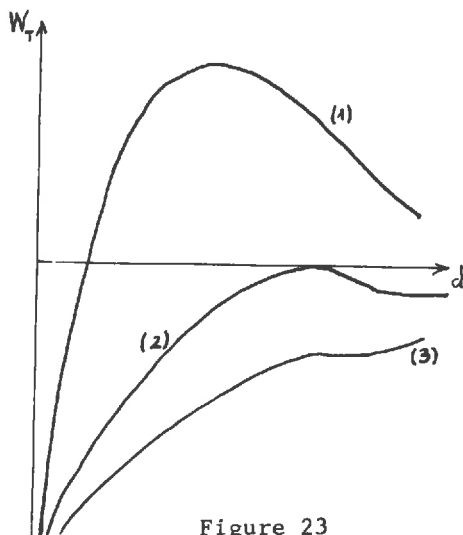


Figure 23

Parmi ces courbes, nous distinguerons deux familles ; l'une, où W_T peut prendre des valeurs > 0 ou < 0 , et l'autre où W_T est toujours ≤ 0 , le cas limite étant la courbe (2) de la figure 23.

Cette courbe (2) est caracté-
par le système :
$$\begin{cases} W_T = 0 \\ \frac{dW_T}{d(d)} = 0 \end{cases}$$

Elle correspond au début de la floculation (énergie < 0 quelque soit d).

En résolvant ce système, on trouve que la concentration critique de floculation, en équivalent.g/1, du cation floculant en fonction de la valence de ce cation obéit à la loi :

$$(1) \quad c = \exp \left(- \frac{4}{3} \right) \cdot \frac{RT \cdot F^2}{d_o^2 \cdot z} \quad (\text{même notation que dans la Ière Partie})$$

Remarque : Cette loi est obtenue avec les expressions de W_T calculées dans la Ière Partie, où l'approximation essentielle était que le potentiel de surface était très petit vis à vis du terme d'agitation thermique kT (ou RT) .

Un calcul analogue traité par VERWEY & OVERBEEK (16) sans faire l'approximation ci-dessus donne une loi différente (ils supposent un potentiel de surface assez grand pour que :

$$\gamma = \text{th} \left(\frac{z |e| v_o}{kT} \right) \text{ soit } \neq 1: (1') \quad c = \frac{\epsilon^3 \cdot R^5 \cdot T^5 \cdot 2^{11} \cdot 3^2}{\exp(4) \cdot A^2 \cdot F^6} \cdot \frac{\gamma^4}{z^5}$$

Dans les deux cas, on retrouve bien qualitativement la loi de SCHÜLZE et HARDY (pouvoir floculant croissant avec z) mais l'expression de VERWEY et OVERBEEK se rapproche quantitativement mieux de la réalité pour les sels minéraux classiques. Nous allons voir que pour les argiles la formule en $\frac{1}{z}$ est parfois préférable.

III.A.3. PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons réalisé une série d'expériences de floculation sur des suspensions argileuses de nature différente.

Etant donné qu'en toute rigueur une suspension stable n'existe pas, nous nous sommes fixé un délai de 24 heures pour l'observation du phénomène.

III.A.3.1. Matériaux

Nous avons choisi trois argiles pures : kaolinite, illite, et montmorillonite que nous avons rendues homoioniques par traitement préalable avec le sel floculant (M^{+z}).

On a réalisé ensuite des suspensions à 15 g/l dans de l'eau permutée additionnée de 10 cm³/l de défloculant (héxa-métaphosphate de Sodium).

Ces suspensions étaient toutes stables et on n'observait aucun dépôt notable après 48 heures, le liquide paraissant toujours homogène.

Par ailleurs, on a préparé des solutions de normalités connues à partir des sels suivants :



Le solvant est de l'eau permutée + 10 cm³/l de défloculant.

Tous les sels étant des chlorures, une influence éventuelle de la nature de l'anion n'est pas à considérer.

III.A.3.2. Mode opératoire

Pour une suspension d'argile donnée, on fait une série de prélèvements de 10 cm³ sous agitation constante. Ces prises sont placées dans des tubes à essais numérotés.

Dans chaque tube, on ajoute $n \text{ cm}^3$ ($0.5 \leq n \leq 5 \text{ cm}^3$) de solution étalonnée de sel minéral ; d'un tube à l'autre n croît de 0.5 cm³.

On complète tous les tubes à 15 cm³ par addition d'eau permutée (+ 10 cm³/l de défloculant). On agite toute la série et on laisse reposer, à température constante, 24 heures. Au bout de ce temps, une partie des tubes contient une suspension homogène, l'autre un floculat surmonté d'un liquide clair. La limite entre les deux séries de tube permet de "cerner" la concentration critique de floculation pour l'argile et le sel considérés.

Si on veut une plus grande précision, on peut recommencer l'expérience en réalisant une nouvelle série d'additions dont les valeurs extrêmes correspondent aux limites trouvées précédemment.

* Voir remarque plus loin.

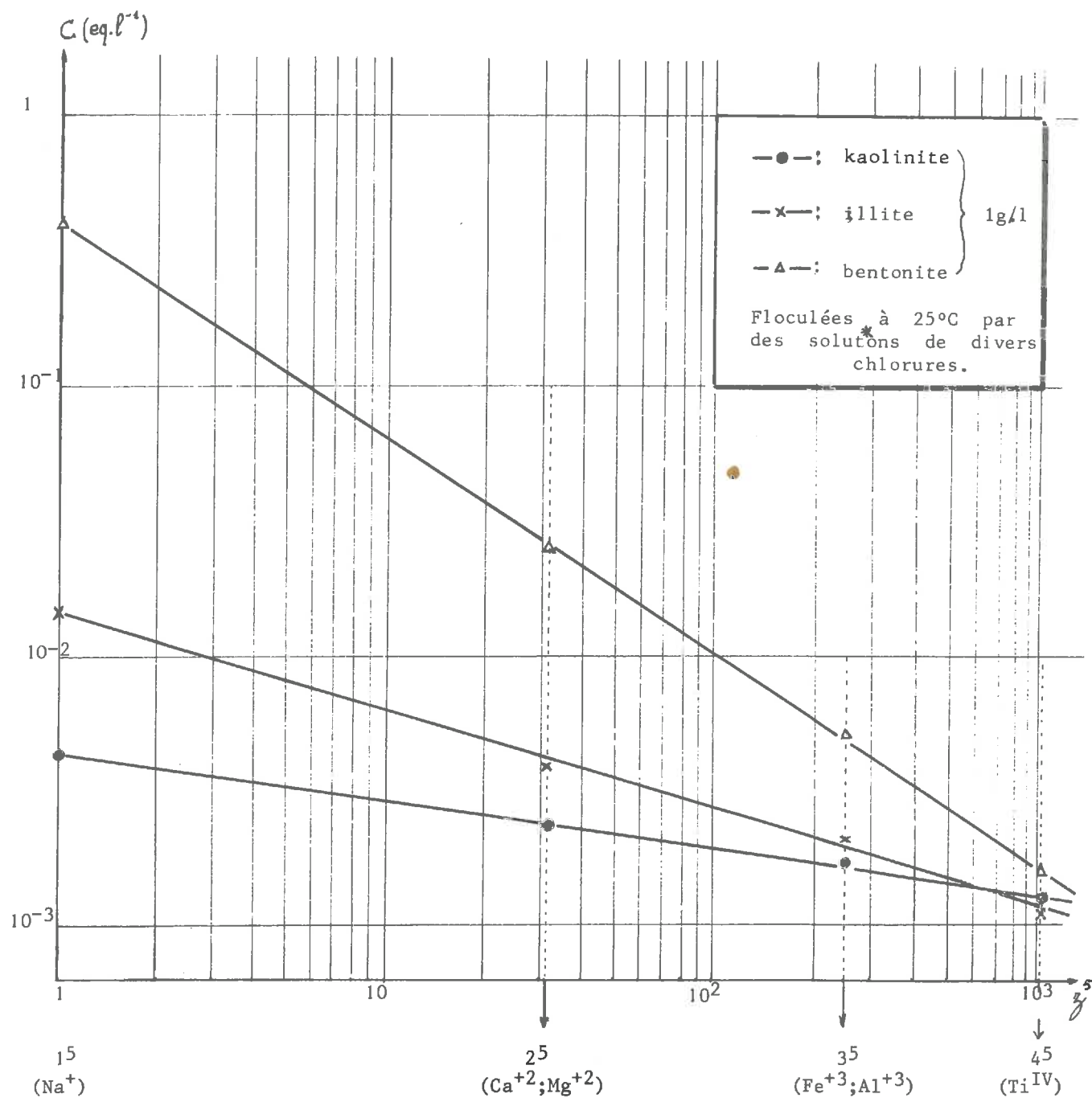


Figure 24 : Concentrations critiques de floculation en fonction de la valence du cation floculant.

III.A.3.3. Résultats expérimentaux relatifs à trois argiles types

Comme on peut le voir sur le graphique ci-contre (figure 24), la kaolinite obéit à la loi en $1/z$ (équation (1)), tandis que la montmorillonite suit la loi en $1/z^5$, l'illite ayant un comportement intermédiaire.

On remarque que, plus le cation flocculant possède une charge élevée, plus les concentrations critiques de floculation pour les différentes argiles ont des valeurs proches.

Cette différence tient à la valeur du potentiel, donc de la charge σ superficielle, de chaque particule.

Pour la kaolinite ces charges sont faibles et notre approximation est valable. Il n'en est pas de même pour la montmorillonite, très chargée.

Dans ce dernier cas, la formule de VERWEY & OVERBEECK permet de calculer la constante A du terme de VAN DER WAALS puisque γ est $\neq 1$. Cette valeur de A , qui est la même pour toutes les argiles, permet alors d'estimer pour la kaolinite, par exemple, l'épaisseur d_0 , donc la charge σ .

* Remarque : Le cation Ti^{4+} n'existe certainement pas à l'état libre au pH utilisé, mais plutôt sous forme d'ions complexes $(Ti(OH)_n)^{(4-n)+}$. On remarquera que le point correspondant se place cependant bien sur la droite relative à chaque argile. Ceci indique que, même complexé, le titane se comporte comme quadrivalent en présence d'argile, peut-être par suite d'un échange entre ion OH^- de l'argile et l'ion complexe.

C'est un exemple d'adsorption ionique ou échange ionique où l'argile possède une certaine sélectivité vis à vis de certains ions (cf : échange ionique).

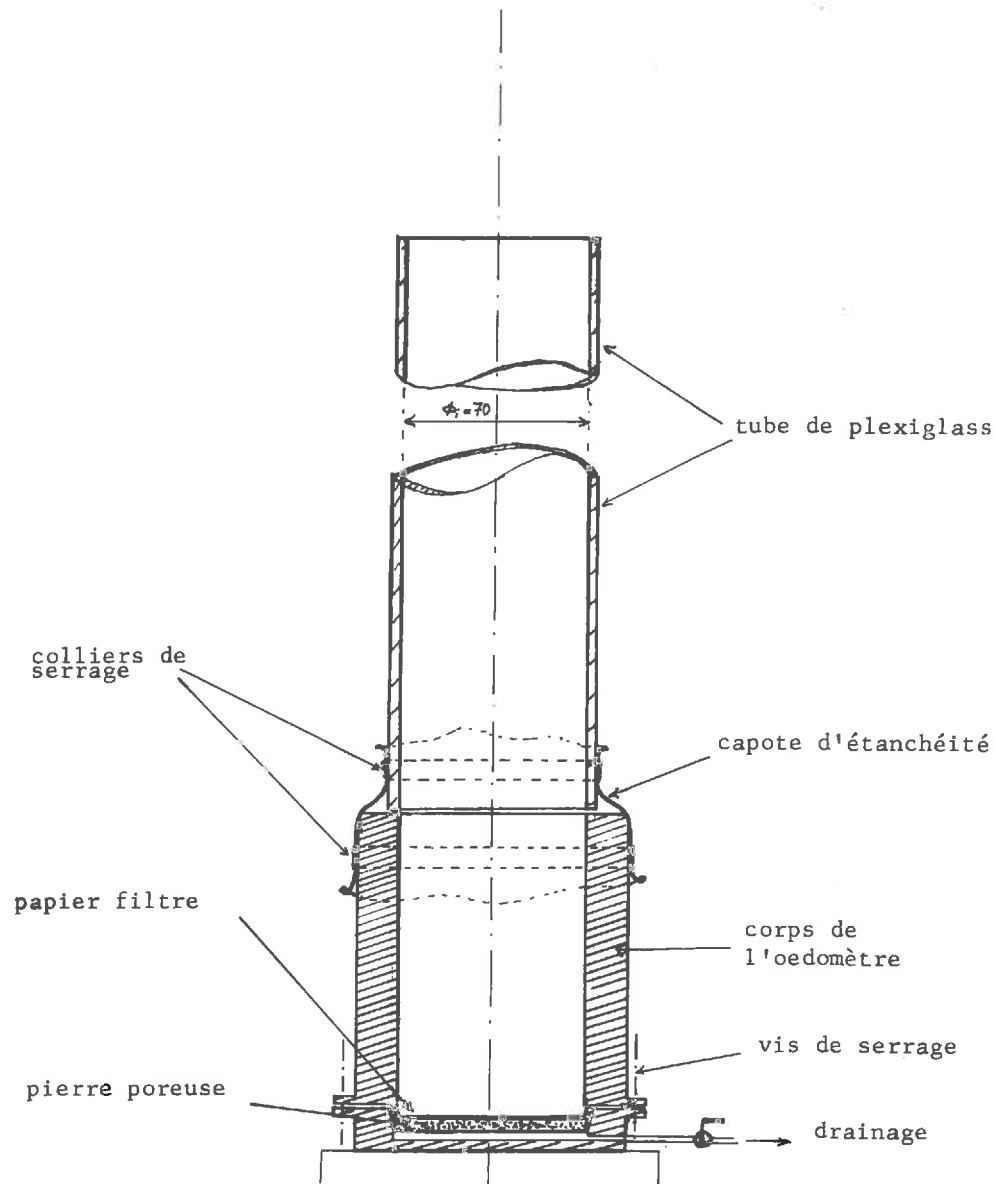


Figure 25 : Montage expérimental permettant la mise en place d'une certaine structure directement dans un oedomètre.

III.A.4. ESSAIS OEDOMETRIQUES ; CONSEQUENCES

Nous avons réalisé au Laboratoire des essais oedométriques (compression à déformation monoaxiale) sur de l'argile de l'Isère * (diamètre des grains $< 80 \mu$) de façon à comparer les comportements mécaniques de structures floculées et sédimentées. (cf. Note en Introduction).

III.A.4.1. Montage expérimental

Etant donné le but fixé pour ces essais, le remplissage des boîtes oedométriques n'a pu être fait de la manière classique. Il fallait réaliser les structures désirées dans l'oedomètre même et pour cela, on a utilisé le montage schématisé sur la figure 25. La colonne ainsi réalisée est remplie d'une suspension d'argile qu'on laisse déposer par floculation ou sédimentation suivant le cas. Lorsque le dépôt se trouve en quantité suffisante pour que l'essai de compression soit réalisable, on siphonne la suspension restante jusqu'à un niveau atteignant l'intérieur de la boîte.

Celle-ci possède deux pierres poreuses (essais drainés) ; l'une à la base, recouverte d'un papier filtre fin pour éviter son colmatage et l'autre sur la tête d'un piston s'emboîtant par le haut dans l'appareil et également recouverte d'un papier filtre.

Tous les essais de chargements ont été faits avec drainage supérieur seulement. La masse de l'échantillon est déterminée à la fin de l'essai lorsqu'on démonte la boîte oedométrique.

Le même montage se prête à des mesures de perméabilité à l'eau de l'argile à différents stades de consolidation .

III.A.4.2. Matériau

Deux types de suspensions ont été adoptés pour le matériau argileux plus haut.

* Argile de l'Isère :	illite	#	55 %	($< 80 \mu$)
	kaolinite	#	20 %	
	silt (SiO_2)	#	5 %	

cf Tableau VI page 94 pour l'analyse chimique proprement dite.

T A B L E A U VI

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ARGILE DE L'ISERE

Composés	Essai I	Essai II	Valeurs adoptées
Si O ₂ tot.	43.96	43.67	% 43.82
Fe ₂ O ₃	8.72	8.84	8.78
Al ₂ O ₃ tot.	10.86	11.06	10.96
Ca O	10.82	10.88	10.85
Mg O	8.98	9.34	9.16
CO ₂	18.31	18.45	18.38
Ti O ₂	1.43	1.49	1.46
Totaux	103.14	103.73	103.4
P.A.F. Compte tenu de CO ₂	-3.32	-3.47	-3.4

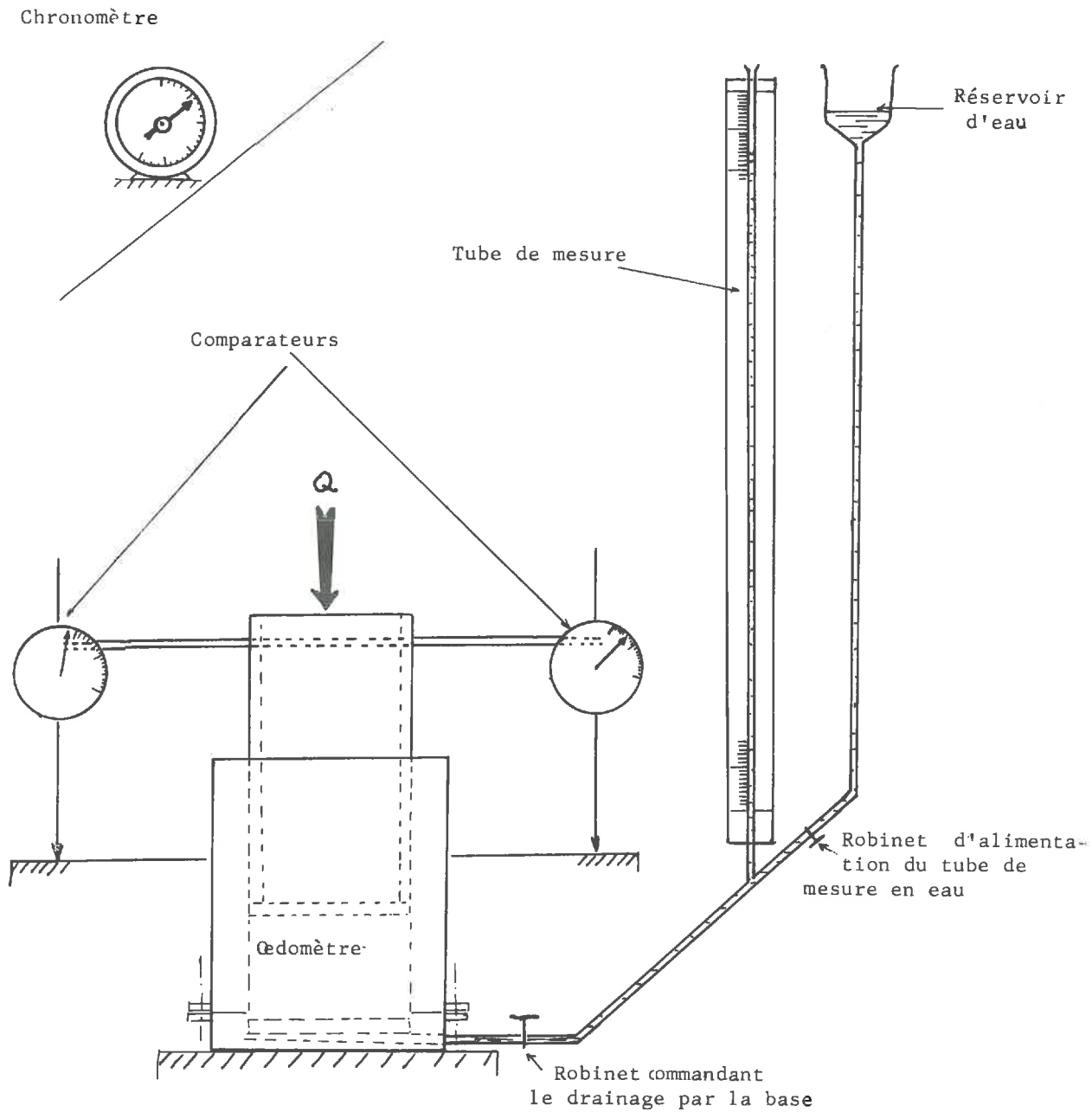


Figure 26 : Montage du perméamètre sur un essai oedométrique en cours.

- L'une simulant de l'eau de mer et contenant à peu près 20 g d'argile par litre.

- L'autre, simplement de l'eau de l'Isère filtrée (filtre lent) contenant une quantité d'argile du même ordre de grandeur.

Dans le tube, le dépôt des deux types de suspensions se réalise différemment. Dans l'eau salée, la floculation est très rapide (en 4 ou 5 heures toute la phase argileuse est "rassemblée") tandis que pour l'eau douce, il faut attendre plusieurs jours (5 à 6 jours) pour que la sédimentation se produise.

III.A.4.3. Essais proprement dits

III.A.4.3.1. Consolidation

Une fois la boîte oedométrique garnie de matériau et après avoir démonté la colonne, on y emboîte le piston qui est solidaire de deux comparateurs au 1/100^{ème} de mm .

On peut alors soumettre l'échantillon à deux types d'essais :

Essais à : { - Chargements croissants par paliers.
 - Vitesses de déformation constantes.

L'avantage du premier dispositif est que l'on peut effectuer à chaque palier un essai complémentaire de perméabilité en connectant le drainage de base (dans notre cas, fermé par un robinet) avec un perméamètre (figure 26), (28) (29) (30) (31) .

L'avantage du second type d'essai est que, si l'on choisit des vitesses de déformation suffisamment petites ($10 \mu/mn.$ par exemple, ou $1 \mu/mn$ (LAFLEUR)), on se rapproche mieux de la réalité géologique : apport naturel d'argile sur les dépôts précédents.

Les figures 27 et 28, représentent les résultats des essais oedométriques du 1er type effectués sur les deux structures définies plus haut de l'argile de l'Isère.

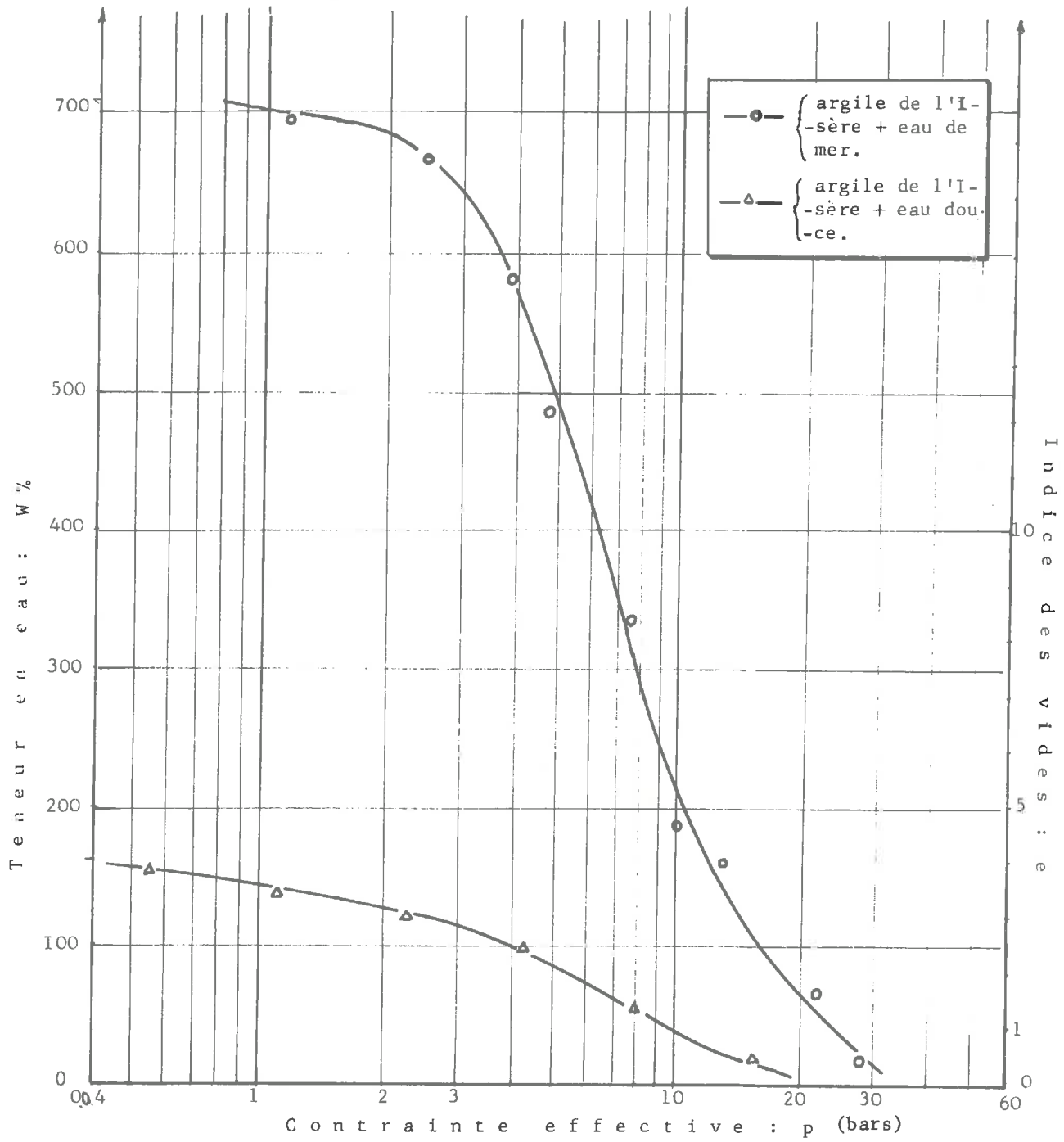


Figure 27 : Essais oedométriques mettant en évidence les deux types de structure obtenus à partir d'une même argile dans différents milieux de dépôt.

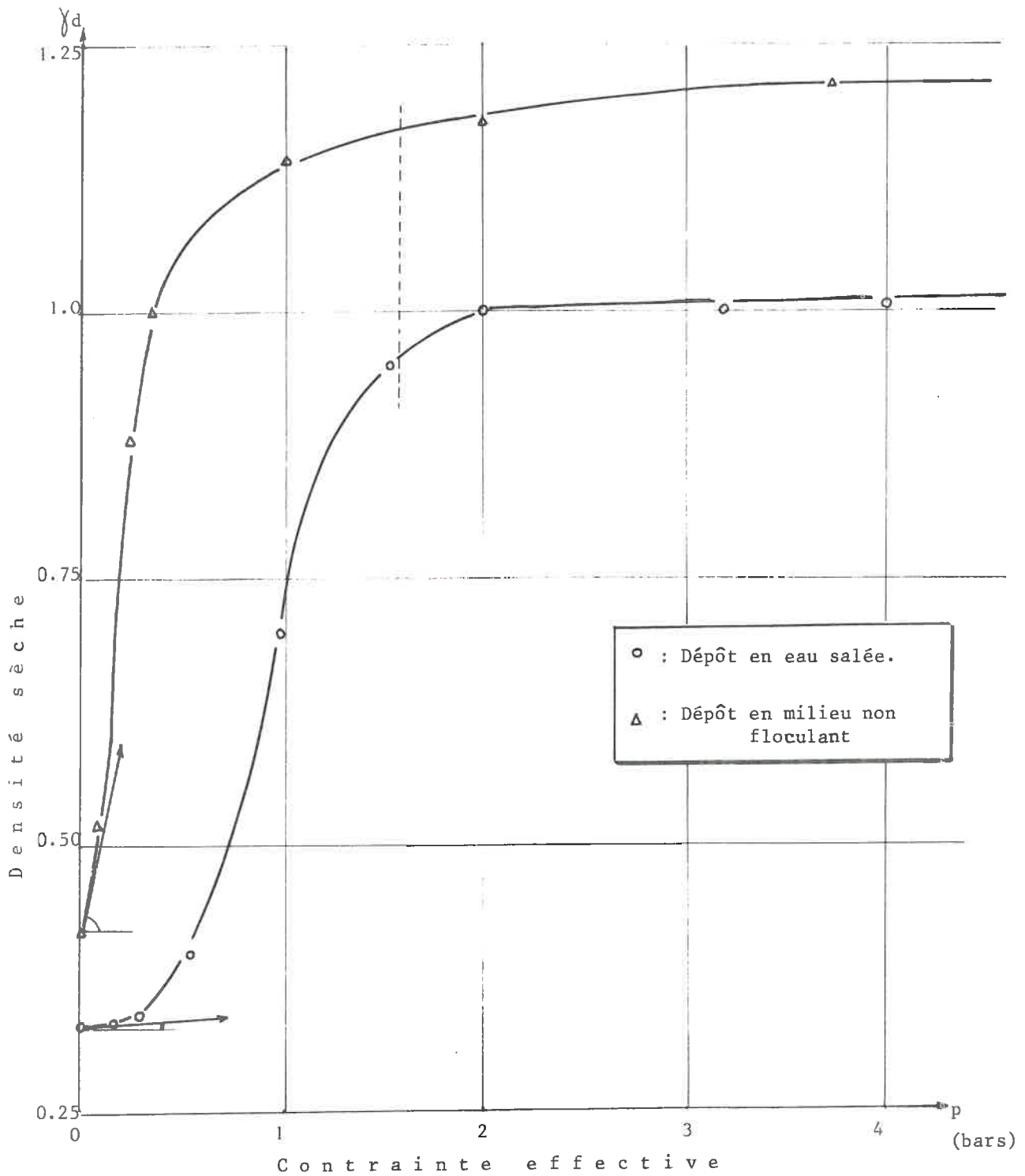


Figure 28 : Densité sèche γ_d en fonction de la contrainte effective p , au début de la consolidation oedométrique pour les deux types de structure. (argile de l'Isère)

On voit que les indices des vides initiaux (e_v = volume des vides/volume d'argile) sont très différents ; celui de l'argile naturelle floclée de l'ordre de 20 ; alors que la sédimentation conduit à de l'argile marine floclée conduit à une valeur voisine de 4 .

D'autre part, l'argile marine reflète une structure non seulement ouverte (indice des vides e_v très grand) mais aussi relativement résistante mécaniquement puisque sous une même contrainte effective, l'équilibre du piston est atteint malgré une grande valeur de e_v . Ceci s'observe aussi sur la courbe (figure 28) où l'on a porté en ordonnées la "densité sèche" γ_d en fonction de la contrainte effective p . Si l'on compare les pentes à l'origine (faibles contraintes), on constate une variation très brusque et pratiquement linéaire de γ_d pour l'argile sédimentée en eau douce alors que pour l'argile marine floclée les variations initiales sont de beaucoup, moins importantes. Cela vient du fait que lorsqu'on applique une contrainte sur de telles structures, l'écoulement interne de l'eau est tout à fait différent : quand les particules d'argiles sont à peu près parallèles, cet écoulement est bien plus facile que si les particules sont distribuées au hasard dans toutes les directions ; dans ce dernier cas une modification du squelette argileux est certainement nécessaire avant la consolidation hydraulique (parties linéaires des courbes).

III.A.4.3.2. Perméabilité

Pour vérifier cela, on a d'abord mesuré les perméabilités des deux types de structure en fonction du chargement (perméabilité avec même fluide interstitiel (eau douce ou eau salée)). On a ensuite répété l'essai oedométrique sur de l'argile floclée après avoir lessivé à l'eau douce cette dernière à un stade de consolidation partielle donné pour chercher à déterminer les variations de résistance mécanique dues à ce lessivage.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 29 et 30 . On remarque que les perméabilités sont nettement différentes dans l'un et l'autre cas et que leurs variations relatives sont plus rapides dans le cas où l'argile est sédimentée.

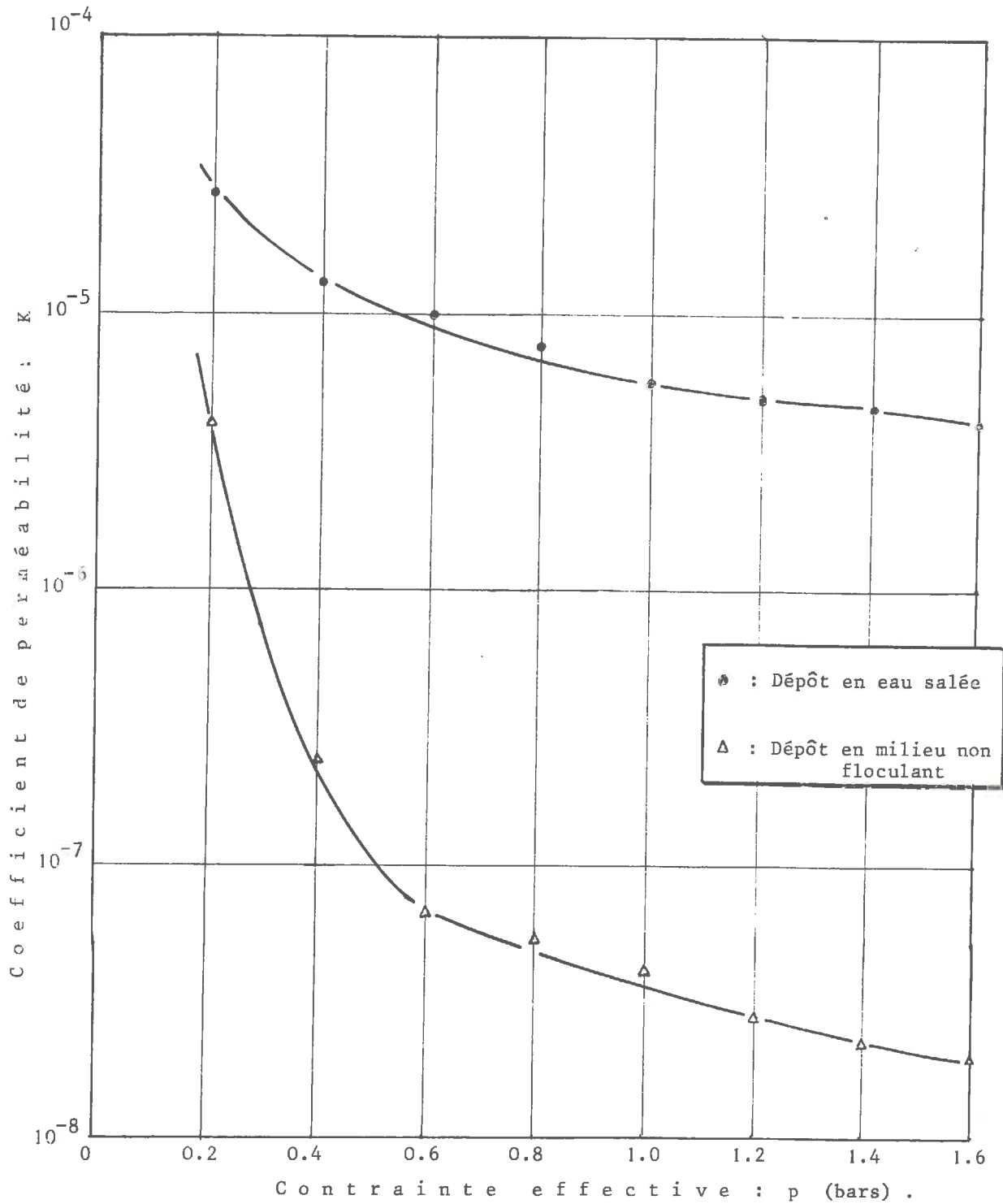


Figure 29 : Perméabilités comparées des deux types de structure au cours de leur consolidation. (argile de l'Isère)

$$\text{Coefficient de perméabilité : } K = k \log \frac{H_1 / H_2}{C^{\text{te}} \text{ de l'appareil}}$$

$\frac{H_1}{H_2}$: niveaux du fluide dans le perméamètre
 $C^{\text{te}} \text{ de l'appareil}$: temps correspondants $t_1 - t_2$

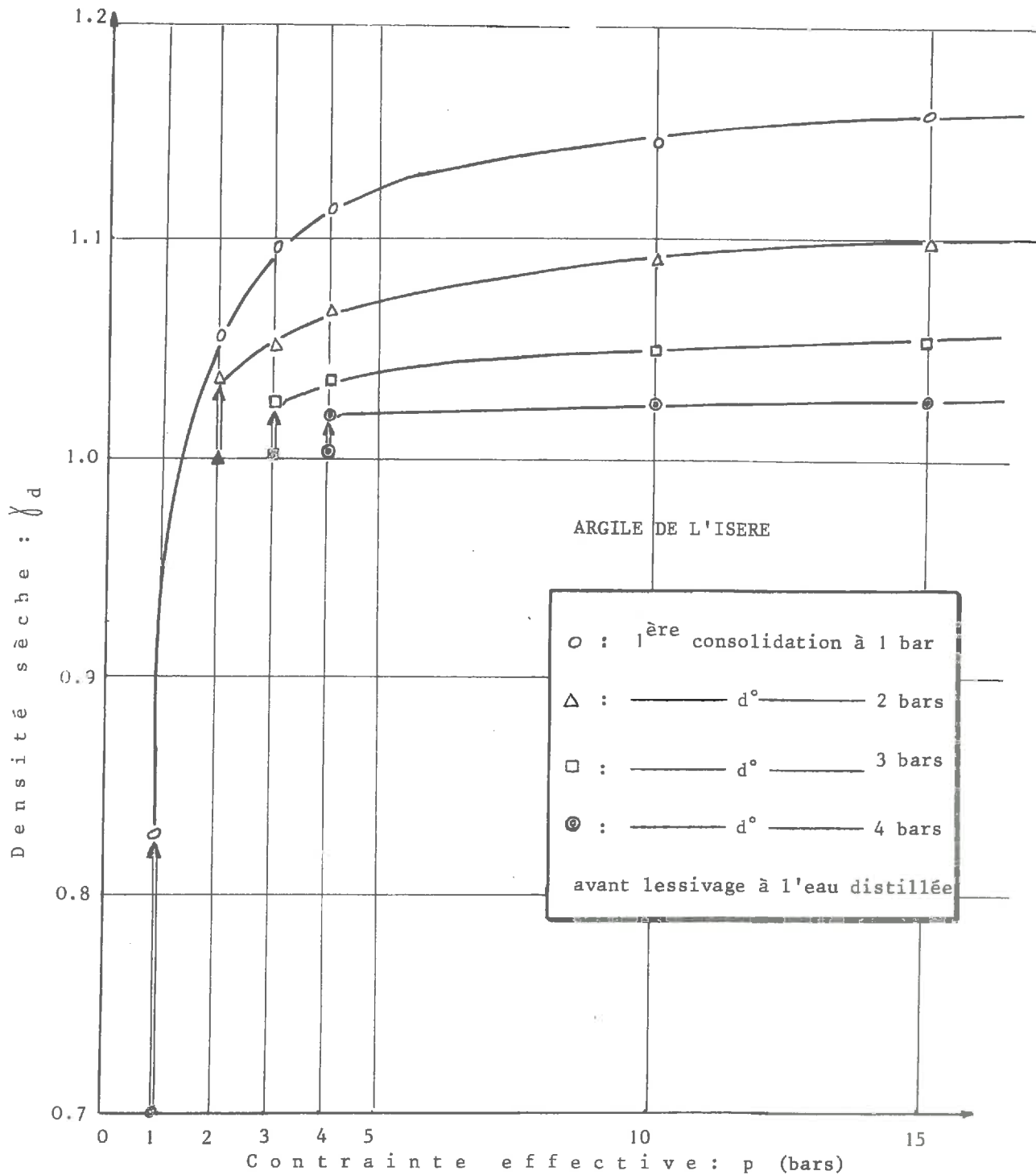


Figure 30 : Influence du lessivage d'une argile floculée sur sa consolidation ultérieure; le lessivage a été effectué à divers stades d'une consolidation oedométrique normale pendant 4 jours, on a ensuite poursuivi l'essai .

III.A.5. APPLICATIONS DIRECTES : COMPARAISON DES DEUX MODES DE DEPOTS

Les expériences ci-dessus rendent compte des observations suivantes :

III.A.5.1. Les argiles scandinaves ont des propriétés mécaniques particulières : Ce sont des argiles peu denses qui, à la moindre sollicitation, s'effondrent ; elles sont dites très sensibles (la sensibilité est définie comme le rapport des résistances au cisaillement après et avant remaniement).
*

L'origine de cette propriété mécanique particulière peut-être clairement expliquée en connaissant l'histoire géologique de ces dépôts argileux.

Le plateau continental scandinave, à l'origine, était recouvert de glaciers et s'est relevé ensuite au cours des âges par rapport au niveau de la mer ; cela, explique que les alluvions argileuses, maintenant à l'air libre, ont une structure d'origine marine (floculée). Lors de leur apparition à l'air libre elles ont été lavées par les eaux de pluie en surface ; puis, peu à peu, grâce aux phénomènes de diffusion ionique induits par gradient de concentration, les effets du lessivage se sont fait sentir plus profondément, d'autant plus facilement que la structure est plus ouverte.

Ces argiles ont donc gardé leur structure ouverte, mais sont alors dans un état floculé instable puisque les conditions ioniques de floculation ont changé. A la moindre sollicitation mécanique la structure (instable) va s'effondrer.

III.A.5.2. L'argile d'EYBENS, par contre, est compacte, ce qui traduit une sédimentation en eau profonde calme (lac) et loin des sources d'apport (32). Ce lac occupait la vallée de l'Isère entre le confluent de l'Arc et celui du Drac. Cette argile est très pure et ne montre ni sables, ni graviers. Les échantillons recueillis ont une direction de "clivage" bien nette et un essai comparatif aux rayons X entre une surface de clivage et un agrégat orienté préparé à partir d'une suspension indique une orientation très marquée. (Constituants minéralogiques : phyllite du type kaolinite et silt fin calcaire).

Ces argiles ont une structure très stable et, de plus, elles sont très fortement consolidées naturellement.

Les essais oedométriques sont très délicats à réaliser (saturations préalables très longues et contraintes appliquées dépassant 50 bars).

Les essais de perméabilité donnent des valeurs de K (coefficient de perméabilité) toutes situées autour de 10^{-12} .

III B - PHMETRIE & ECHANGE IONIQUE

III.B.1. *PHmétrie des suspensions argileuses.
Analogie avec un électrolyte.*

III.B.2. *Capacité d'échange cationique des
argiles.*

III.B.3. *Lois de l'échange ionique des
argiles.*

III.B.1. PHMETRIE DES SUSPENSIONS ARGILEUSES : ANALOGIE AVEC UN ELECTROLYTE

III.E.1.1. Origine de la pHmétrie des suspensions argileuses

La détermination de la capacité d'échange cationique (en abrégé CEC) a suscité de très nombreuses recherches parce que c'est un phénomène très important pour l'Agronomie et, plus récemment, pour la Mécanique des Sols en rapport avec le problème de la stabilisation des terrains en place.

Parmi les dizaines de méthodes ((33), (34)) proposées (allant jusqu'à celle des traceurs), la plus ancienne est celle qui consiste à calculer cette CEC à partir des courbes de titrage.

C'est ainsi que R.E. GRIM (12), propose le tableau suivant valable à pH 7 :

<u>matériau</u>	<u>C.E.C. (meq/100g)</u>
kaolinite	3 à 15
halloysite 2H ₂ O	5 à 10
halloysite 4H ₂ O	40 à 50
montmorillonite	80 à 150
illite	10 à 40
vermiculite	100 à 150
chlorite	10 à 40

Il est assez courant en effet de considérer les suspensions argileuses comme des polyélectrolytes faibles ((35)) et de tracer les courbes de neutralisation des polyacides correspondants par une base. Cette technique pose cependant deux sortes de problèmes :

- Du point de vue pratique, il faudra évidemment partir d'une argile homoionique, plus particulièrement d'une argile H⁺ et vérifier quelle influence peut avoir la concentration de la

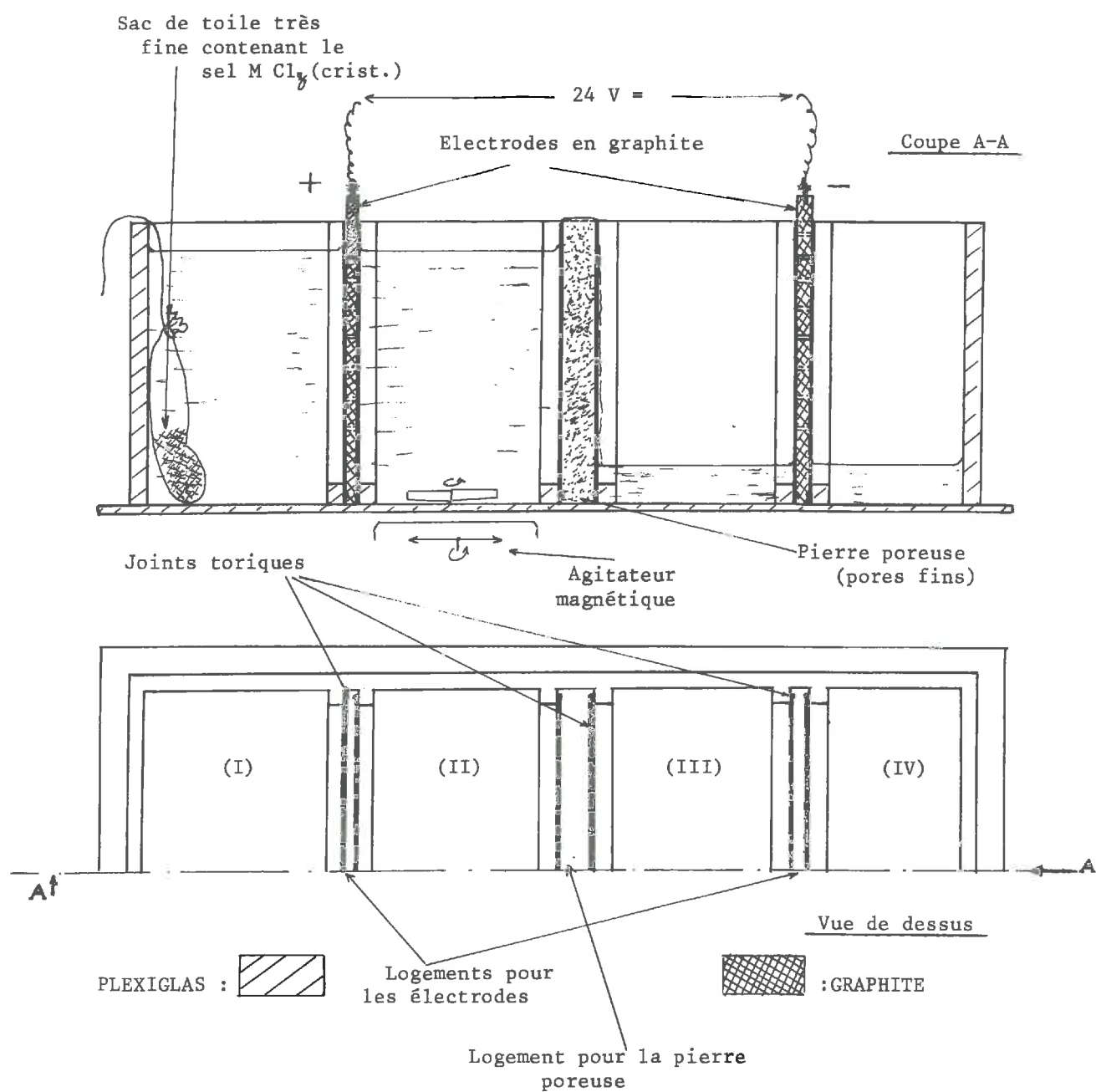


Figure 31 : Appareillage utilisé pour l'échange cationique sur les argiles

suspension sur le pH initial.

- D'un point de vue fondamental, il convient de définir ce qu'est le pH d'une suspension argileuse : Est-ce le pH du liquide en équilibre avec la phase argileuse ou bien est-ce une propriété de la suspension dans son ensemble ?

III.B.1.2. Préparations d'une argile homoionique. Echanges provoqués

Nous allons envisager deux cas : celui où l'on veut une argile homoionique à cation M^{z+} et celui où l'on désire préparer une argile acide H^+ .

III.B.1.2.1. Préparation d'une argile homoionique M^{z+}

De très nombreuses méthodes de préparation ((36), (37)) ont été proposées. La plus ancienne consiste à faire des lavages répétés de l'argile avec des solutions concentrées de MCl_z , par exemple ; entre chaque lavage on centrifuge. La phase argileuse, après ce traitement est rincée avec des solutions de moins en moins concentrées en MCl_z puis lavée à l'acétone pour entraîner les ions chlorure en excès (le produit de lavage est testé à l'aide d'une solution à 10 % de $AgNO_3$, en milieu nitrique).

Cette méthode est longue et fastidieuse; aussi, au Laboratoire de Mécanique des Sols de Grenoble, a-t-on essayé une méthode plus rapide que l'on a comparée à la première à partir de détermination des limites d'ATTERBERG et de mesures de pH (B.1.2.3.).

III.B.1.2.1.2. Appareillage utilisé

Nous avons réalisé un bac en plexiglas ayant la forme d'un parallélépipède de 500 x 150 x 150 mm de côtes intérieures (figure 31). Au milieu de ce bac, on fixe une plaque poreuse en grès d'épaisseur de 15mm et on prend soin d'assurer une très bonne étanchéité sur son pourtour en insérant un joint collé à l'araldite. De part et d'autre de cette pierre poreuse, sont ajustées dans des rainures deux électrodes de graphite de 150 x 150 x 15 mm perforées tous les centimètres (dans les 2 dimensions) de trous de $\varnothing = 1$ mm. Le niveau inférieur de ces perforations se trouve à une côte de 45 mm par rapport au fond du bac.

Le bac présente donc 4 compartiments :

(I): Préanodique	(III): Cathodique
(II): Anodique	(IV): Précathodique

La d.d.p. appliquée est fournie par un redresseur du type chargeur de batteries, et elle est réglable par sauts (0, 6, 12, 24^V) ; on pourra contrôler le débit au moyen d'un milliampèremètre et d'un rhéostat.

III.B.1.2.1.3. Conduite de l'expérience

On dispose dans le bac (II) l'argile à traiter et dans le bac (I) une quantité suffisante de MCl_z pour que la solution reste saturée en ce sel. On remplit, ensuite les bacs (I) et (II) d'eau jusqu'à un niveau assez élevé et on applique la d.d.p. aux électrodes tout en maintenant dans le bac (II) une agitation moyenne.

La résistance du bain, à cause du "film" d'eau dans (III), étant au début très élevée, va décroissant au fur et à mesure que le gradient de pression créé au niveau de la pierre poreuse poursuit son effet nivellant; on peut ajouter quelques gouttes de HCl (IV) en début d'expérience pour que l'intensité ne soit pas trop lente à atteindre une valeur notable (200/300 mA).

On a constaté que l'argile vient se déposer en (I) (floculation) et que en (II) la suspension devient de plus en plus limpide.

On arrête l'expérience lorsque toute l'argile en suspension est passée du bac (II) dans le bac (I).

On peut obtenir ainsi en 2 h, 50 g d'argile traitée. On siphonne le bac et on récupère le matériau après rinçage et centrifugation.

III.B.1.2.2. Préparation d'une argile H^+

La méthode que nous avons utilisée est celle exposée au début du paragraphe 1.2.1. en remplaçant MCl_z par HCl . De toutes manières, il faut signaler, qu'en réalité, une argile exclusivement H^+ , n'existe pas. D'après GRIM (12), il est impossible de préparer de telles argiles sans que certains cations Al^{3+} du réseau cristallin ne migrent vers les positions ioniques d'échange au fur et à mesure de leur

remplissage en H^+ ; on obtient donc toujours une argile $H_x^+ - Al_y^{3+}$, par exemple.

Des recherches ((38) & (39)) ont montré que c'est un fait général pour tous les matériaux argileux.

Ce rôle particulier est certainement lié au caractère relativement peu acide des sites d'échange des argiles. Ce n'est, en effet, que si ces sites d'échange sont à caractère fortement acide que l'on pourra comparer les échanges mettant en jeu H^+ et d'autres cations (métalliques). Comme ce n'est pas le cas pour les aluminosilicates, il conviendra de toujours fixer le pH pour déterminer une CEC. Ce n'est également qu'à pH donné qu'il sera possible de placer les ions sur une échelle comparant leur aptitude de remplacement mutuel.

Remarque :

De nombreux auteurs (12), (38), (39), (40), signalent que l'électrolyse des argiles ne déplace pas seulement les ions échangeables mais aussi certains constituants de base du réseau cristallin (Fe^{2+} ou $3+$, Mg^{2+}). Toutefois, il est bien précisé que ce mode d'électrolyse est tout à fait différent de celui que nous avons utilisé : il s'agit de l'électrolyse d'une masse d'argile dont la teneur en eau est voisine de celle qu'elle a dans les conditions naturelles (de toutes façons inférieure à la limite de liquidité) ; on comprend alors que, étant donné la faible mobilité des particules dans ce cas, ce soit des ions qui migrent à leur place bien après que les ions dits échangeables l'aient fait.

III.B.1.2.3. Validité de la technique de préparation. Résultats comparatifs

Comme nous l'avons annoncé plus haut, nous avons contrôlé la validité de la technique de préparation des argiles homoioniques par électrolyse en la comparant aux méthodes éprouvées.

Pour cela, nous avons utilisé le fait que certaines propriétés des argiles varient selon la nature de leur cation échangeable. Nous avons retenu deux groupes de propriétés :

- Les limites de liquidité .
- Le pH de la suspension à différentes concentrations .

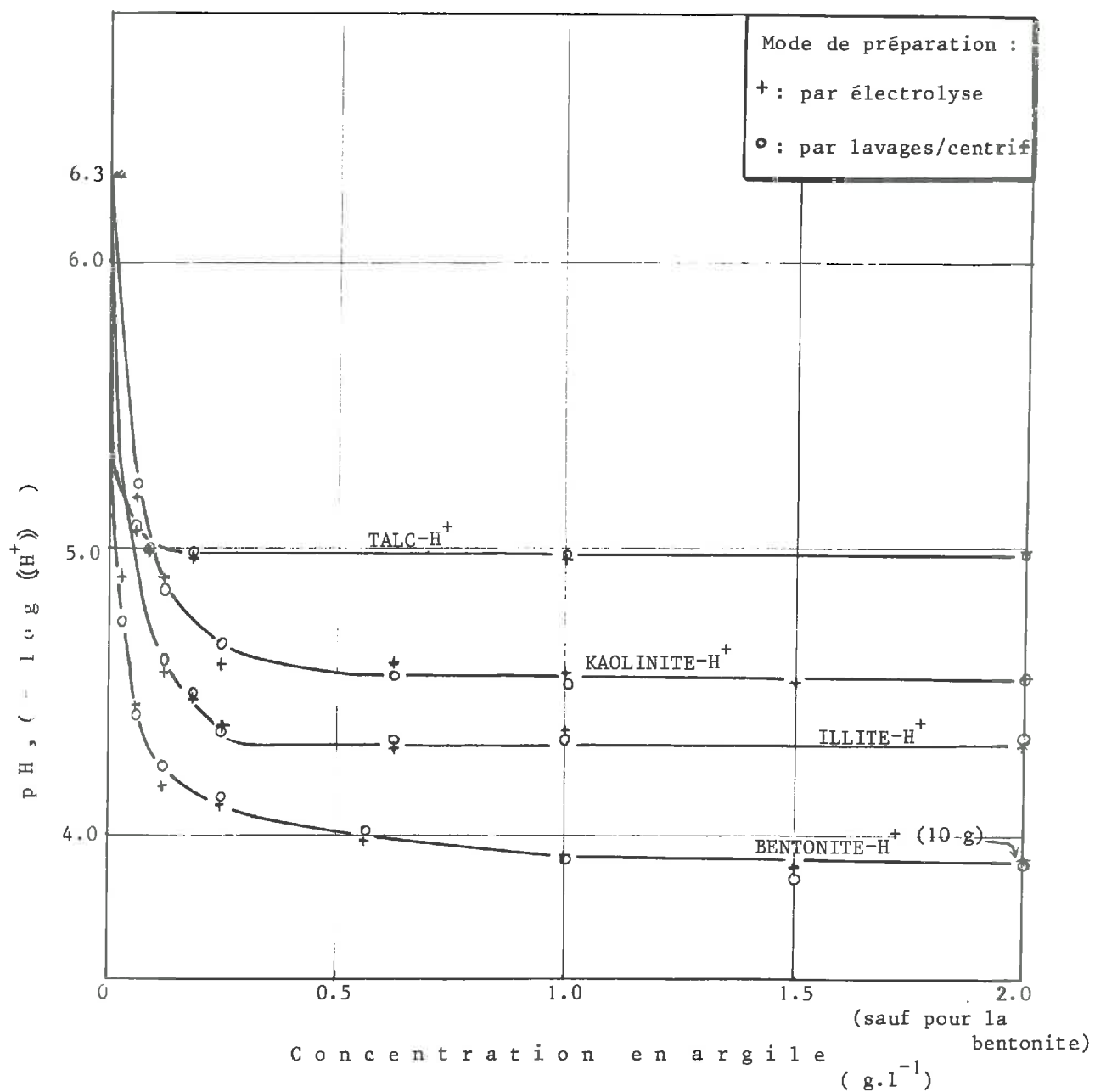


Figure 32 : Comparaison des deux modes de préparation d'argiles homoioniques par la mesure du pH de leur suspension dans de l'eau en fonction de leur concentration relative.

III.B.1.2.3.1. Les limites de Liquidité

On a préparé des deux manières des argiles M^{2+} ($M^{2+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH_4^+, \dots$) et l'on a comparé leurs limites de liquidité (test Laboratoire de Mécanique des Sols). Le tableau VII résume les résultats obtenus :

T A B L E A U VII

Argiles	Ca^{2+}		K^+		Na^+		NH_4^+		H^+ (*)	Naturelles
	E	L	E	L	E	L	E	L		
Kaolin (traiteé) (a)	58	60	54	55	40	43	48	50	56	-
Illite (traitée) (a)	49	51	45	47	39	41	35	38	39	-
Bentonite (traitée)(a)	360	380 (c)	350	340 (c)	1200	1100 (c)	900	920 (c)	1000 (c)	-
Argile de l'Isère	70	72	59	63	55	52	58	55	-	58
Argile de Serre-Ponçon (b)	159	151	174	162	261	253	212	200	-	108
Argile de N-D. de Commiers (Isère) (b)	46	48	43	43	36	38	38	40	-	42

N.B. : Les colonnes E correspondent à la préparation électrolytique, celles marquées L à la préparation par lavage.

- Les trois premières argiles sont des argiles commerciales traitées c'est à dire lavées aux acides et rincées à l'alcool (*).
- Les deux dernières sont des argiles ayant joué un rôle dans la réalisation des barrages portant leur nom.
- La précision des mesures sur la bentonite n'est pas bonne et ce d'autant plus que les valeurs W_L % sont grandes ; ce sont des ordres de grandeurs.
- Sauf pour la bentonite et l'argile de Serre-Ponçon (montmorillonite), ce sont les ions Ca^{2+} et K^+ qui confèrent aux matériaux les plus hautes limites de liquidité.

On note un assez bon accord entre les deux méthodes de préparation puisque les valeurs de W_L % sont sensiblement voisines pour chaque cation.

III.B.1.2.3.2. Mesures de pH à différentes concentrations d'argile

Ces mesures seront considérées ici comme des tests comparatifs. Nous reviendrons sur la discussion de la rigueur de cette méthode de mesure et les problèmes soulevés par la définition du pH d'une suspension (cf. III.B.1.3.).

Les mesures ont été faites avec un pHmètre PHILIPS (électrodes de verre et calomel) étalonné au moyen d'une solution tampon de pH = 5.0. Elles ont été effectuées toujours dans les mêmes conditions : Additions successives d'argile sèche (ou à teneur en eau connue) dans 100 cm³ d'eau permutée (pH = 6.3) et mesure rapide sous agitation (agitateur magnétique^(*)) de la suspension.

La figure 32 donne les courbes obtenues. Ces courbes montrent l'équivalence des méthodes de préparation. Dans tous les cas, on note un "pH de saturation", c'est à dire que, malgré des apports ultérieurs de matériau argileux en suspension, le pH ne varie pratiquement plus :

Argile	"PH de saturation" (pour 10g/100 cm ³ H ₂ O)	Remarques
Kaolinite	4.55 atteint pratiquement à partir de 0.3g	
Illite	4.35 atteint pratiquement à partir de 0.5g	
Bentonite	3.90 atteint pratiquement à partir de 0.7g	difficile à atteindre
Talc	(4.95-5) atteint pratiquement à partir de 0.05g	difficile à atteindre

On remarque que les concentrations en argile correspondant aux "pH de saturation" se classent, dans l'ordre décroissant, comme suit :

bentonite / illite / kaolinite / talc

qui est aussi l'ordre décroissant

des charges intrinsèques des matériaux correspondants.

(*) Lors de ces mesures, nous avons constaté un écart systématique des valeurs de pH selon que l'on agite la suspension ou non. Après nous être assuré que cela ne provenait pas de l'appareillage utilisé, nous avons recherché la cause de ce phénomène (cf III.B.1.3.).

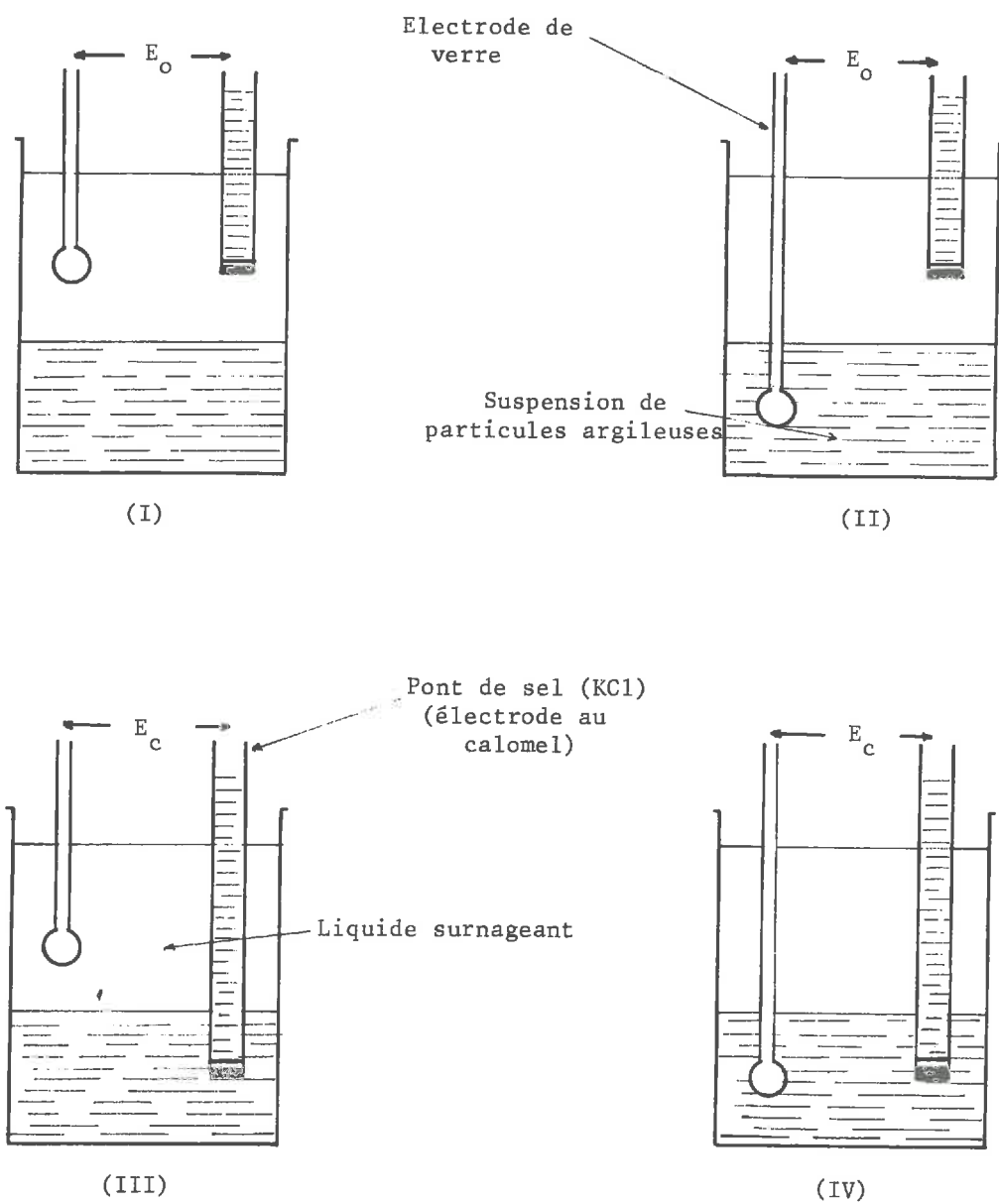


Figure 33 : Le problème fondamental de la mesure du pH d'une suspension argileuse (colloïdale) .Effet de concentration de "sol".

(d'après (5) & (17))

III.B.1.3. LE PROBLEME FONDAMENTAL DU PH D'UNE SUSPENSION ARGILEUSE

Lorsqu'une suspension est en équilibre avec une solution exempte de particules (après sédimentation, par exemple), le pH peut être déterminé de quatre manières différentes (schémas figure 33). L'expérience montre que la place de l'électrode de verre n'a pas d'influence sur le résultat de la mesure; on peut donc admettre que (I) et (II) mesurent le pH de la solution en équilibre avec la suspension; ce résultat est bien conforme au deuxième principe car, s'il n'en était pas ainsi, on pourrait recueillir du travail d'un système en équilibre entre les deux électrodes; de même, (III) et (IV) sont aussi équivalents. Par contre, (II) et (III) ne donnent pas les mêmes valeurs de pH.

C'est donc bien de la place de l'électrode à calomel que provient la différence. On observe une différence de potentiel plus basse quand l'électrode au calomel est en contact avec la suspension que dans le cas où elle se trouve dans le liquide en équilibre, du moins lorsque les particules colloïdales sont chargées négativement (41), (42), (43). D'autres expériences, notamment avec des ponts de sel (KCl) en tubes capillaires ou en tubes larges montrent d'ailleurs qu'en général, de la tension de l'électrode au calomel dépend de la présence de particules colloïdales (effet de sol: PALMANN); cet effet, lié à l'existence des doubles couches électrochimiques sur les particules, est à rapprocher de l'influence des phénomènes capillaires sur la même électrode. Il rend compte des différences obtenues (note p.112) lors d'une mesure de pH effectué avec ou sans agitation.

D'après LOOSJES (44) et les manipulations effectuées au Laboratoire, il existe une relation simple entre les valeurs de d.d. potentiel, donc de pH, et la concentration en argile dans la suspension; la relation s'écrit:

$$(pH_{C_d} - pH_{\infty}) \cdot (C_d + K) = K \cdot (pH_i - pH_{\infty})$$

↓

pH de saturation

↓

pH à $C_d = 0$

C_d : concentration de la suspension.

Cette relation rend bien compte de la forme des courbes de la figure 32 et notamment de l'existence d'un palier de saturation.

Elle montre que, pour définir le pH d'une suspension argileuse il convient de choisir une concentration telle que le palier de saturation soit atteint; certaines valeurs des concentrations minimales figurent page 112 et au tableau VIII.

III.B.2. CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE DES ARGILES

III.B.2.1. Origine de la CEC : La CEC des minéraux argileux résulte de trois processus :

III.B.2.1.1. Echanges aux limites du cristal (bords)

Sur les bords des feuillets aluminosilicatés, il existe des liaisons rompues ; ces limites du cristal, d'après les règles de PAULI (Ière Partie, I.2.2.), sont vraisemblablement constituées par des atomes d'oxygène ou des groupements OH (polyèdres privilégiés); elles offrent donc des sites d'échange vis à vis des cations pouvant provenir de l'extérieur. La contribution de ce type de sites d'échange aux valeurs de la CEC dépend de la granulométrie et de la cristallinité du matériau argileux (45), (46): un même matériau (kaolinite, par exemple) peut présenter des valeurs de CEC très différentes selon qu'il a été broyé ou non.

III.B.2.1.2. Echange dans les plans de radicaux OH

Dans certaines argiles, les plans de clivage perpendiculaires aux axes \vec{c} du cristal, sont constitués de radicaux OH et, après polarisation de la liaison O - H, il peut s'effectuer un remplacement de l'hydrogène par un cation. La polarisation en question dépend du milieu (solvant polaire, ions étrangers en solution, pH...).

Cette origine constitue une large contribution à la CEC de minéraux comme la kaolinite et l'halloysite (et, en général, des minéraux du type T/O) qui ont des plans cristallographiques entièrement constitués d'OH, (47) & (48).

III.B.2.1.3. Les substitutions isomorphes

Nous avons déjà signalé (Ière Partie) l'existence de la charge intrinsèque de la particule d'argile due aux substitutions isomorphes du réseau cristallin. Cette charge, généralement négative, est la cause de toutes les propriétés électrochimiques des argiles et contribue de façon essentielle à leur CEC. Il est évident, qu'excepté dans le cas du proton H^+ , les cations, le plus souvent solvatés, ne pourront pénétrer dans le réseau cristallin du feuillet et leurs sites d'absorption se limitent à la surface de la particule ou, au mieux, entre les feuillets dans le cas des argiles gonflantes.

III.B.2.2. Premières difficultés de formulation

On a proposé beaucoup de formules pouvant exprimer la CEC des argiles mais aucune est vraiment satisfaisante.

Cela provient probablement de la non unicité du type de sites d'échange

(III.B.2.1., précédemment) et de l'importance relative des trois causes du phénomène, importance qui varie selon les types de minéraux.

Enfin, il est certain que la limite entre l'état adsorbé et l'état libre d'un cation vis à vis d'une argile est floue : Existence de doubles couches électrochimiques, cations hydratés (solvation) etc...etc... (49).

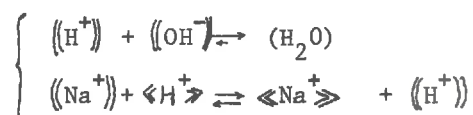
Nous retiendrons donc le fait suivant : alors que dans un échangeur d'ions synthétique (résine, par exemple) les positions d'échange et les grandeurs thermodynamiques correspondant au phénomène sont parfaitement définies dans une argile, au contraire, l'échange global résulte d'une superposition de plusieurs types d'échanges dont les proportions relatives sont difficilement mesurables, (50).

III.B.2.3. Mesures de CEC par pHmétrie

Quels que soient les mécanismes rendant compte de la CEC des argiles, elle peut être mesurée par pH métrie.

III.B.2.3.1. Justifications de la méthode

Lorsqu'une argile H^+ a été mise en suspension dans de l'eau pure à une concentration telle qu'on ait atteint le pH de saturation, elle retient encore une quantité de cations H^+ que l'on pose, par définition, égale à sa capacité d'échange théorique totale. Si on neutralise maintenant cette suspension acide par une base, NaOH par exemple, le système se comporte comme une solution d'acide faible ; en effet :



(notations classiques des équations chimiques)

Lorsqu'on atteint le pH 7 ($\langle\langle H^+ \rangle\rangle = 10^{-7} = \langle\langle OH^- \rangle\rangle$), les ions H^+ en solution dans l'eau sont ceux provenant de sa dissociation ionique et les ions Na^+ ont remplacé, sur la phase argileuse, en positions échangeables, les H^+ .

La quantité de base ajoutée pour atteindre ce stade est donc celle qui est nécessaire pour neutraliser le milieu initial augmentée de la quantité nécessaire à échanger Na^+ et H^+ , ces derniers étant neutralisés au fur et à mesure de leur apparition en solution.

On comparera donc les courbes de neutralisation d'une suspension argileuse de $\text{pH} = \text{pH}_i$ et d'une solution d'acide fort (HCl) de même pH initial pH_i . L'écart entre les deux courbes à $\text{pH} = 7$, mesuré en équivalent.g nous donne la CEC de l'argile H^+ vis à vis de Na^+ .

Remarque : Il faut préciser l'état ionique de l'argile au départ et le cation imposé pour l'échange à cause des différents pouvoirs de remplacement des ions. On a en effet noté certaines variations selon la base utilisée (KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \dots$).

III.B.2.3.2. Description sommaire de l'expérience

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- . Volume de suspension traité : 100 cm^3 (eau permutée)
- . Masse d'argile H^+ : dépend de la nature de l'argile (pH_∞)
- . Essai à blanc : HCl ajusté à 100 cm^3 au pH_i
- . Neutralisation : NaOH 0.01 N et 0.04 N
- . PHmètre PHILIPS
- . Agitation entre les apports successifs de NaOH et mesures effectuées après dépôt de la phase argileuse (pH du liquide en équilibre). Ce dépôt n'est pas très long puisque le milieu est flocculant de lui-même (délai: 15-20 mm).

III.B.2.3.3. Résultats expérimentaux (voir Tableau VIII) (page suivante)

III.B.3. LOIS DE L'ECHANGE IONIQUE DES ARGILES

III.B.3.1. Les anciennes théories

Nous avons vu les difficultés que pose la non unicité des sites d'échange ionique dans les argiles pour l'écriture quantitative du phénomène.

Nous ne ferons pas l'historique des anciennes théories (cf. (15) et (17)). Elles pèchent surtout parce qu'elles ne tiennent pas compte de la valence des ions mis en compétition et de leur pouvoir remplaçant.

T A B L E A U VIII

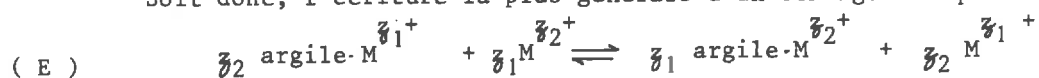
Matériau	Masse (g/100cm ³) C _a	pH _∞	CEC corrigée (meq/100g)
Kaolinite·H ⁺	5	4.55	7
Illite · H ⁺	5	4.32	25
Bentonite·H ⁺	10(*)	3.90	138(*)
A. de Caillat·H ⁺	5	4.41	18
A. de Serre Ponçon·H ⁺	17	4.05	98
A. de N-D* de Commiers·H ⁺	5	4.48	23

(*) Mesure très imprécise (toute la préparation est sous forme de gel thixotrope). Ces résultats entrent dans les ordres de grandeurs que l'on peut trouver dans la bibliographie (1), (12), (50).

III.B.3.2. Nous étendrons sur deux types de théories plus récentes

- a) - Celles utilisant la notion d'équilibres de DONNAN (membranes) qui expliquent en outre l'effet de sol (cf. §III.B.1.3 plus haut) et qui permettent une mesure directe de la charge intrinsèque de l'argile.
- b) - Celles, toutes récentes, découlant de la théorie de GOUY & CHAPMANN des doubles couches électrochimiques.

Soit donc, l'écriture la plus générale d'un échange ionique :



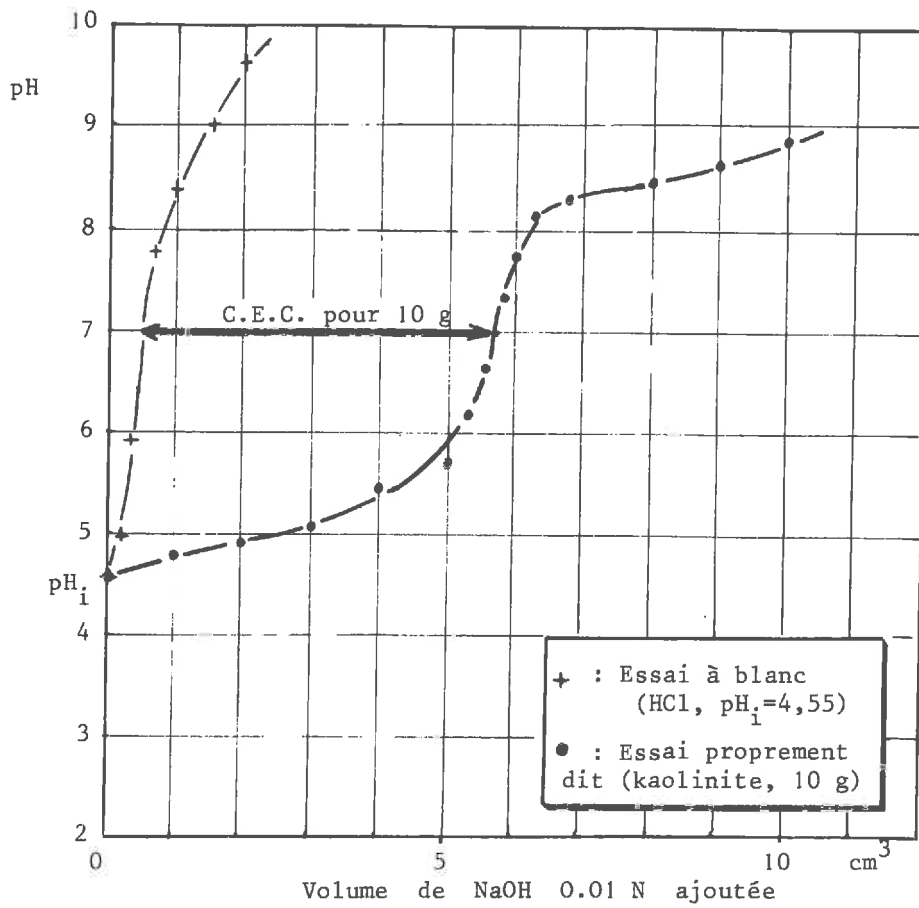


Figure 34 :

Exemple de détermination de la C.E.C. d'une argile par pH-métrie.

(kaolinite)

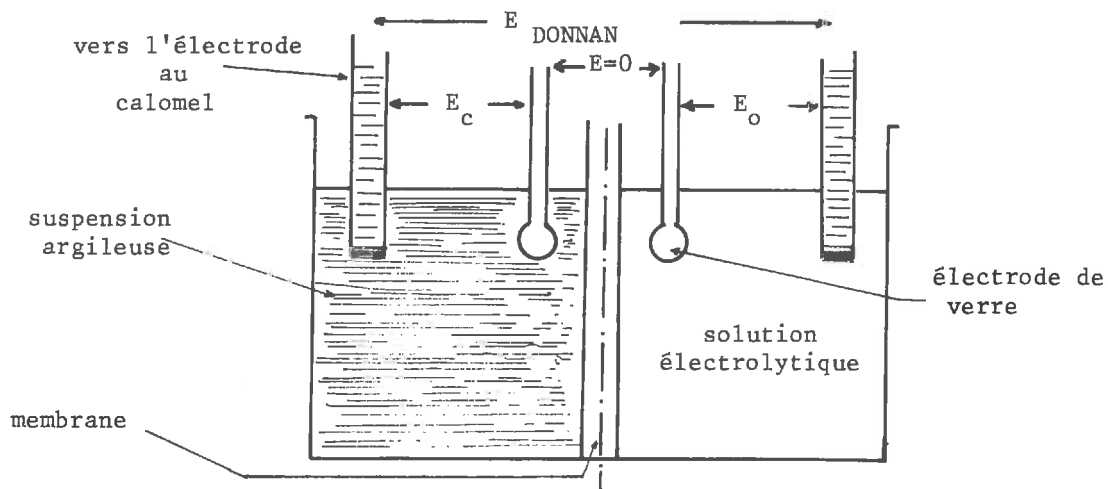


Figure 35 : Identité entre l'effet de "sol" et l'équilibre de DONNAN.

III.B.3.2.1. Equilibres de DONNAN (membranes)

III.B.3.2.1.1. Rappels

Lorsque deux solutions sont séparées par une membrane imperméable au moins à une des espèces ioniques (généralement celle à l'état colloïdal), il en résulte une inégale distribution pour les autres espèces ioniques. A l'équilibre, les deux solutions accusent une différence de pression et une différence de potentiel (potentiel de membrane).

Si nous considérons le schéma de la figure 35, nous constatons qu'il n'y a aucune différence entre E_{Donnan} et l'"effet de sol" décrit au paragraphe III.B.1.3, ce qui revient à dire que l'argile en suspension peut être considérée, avec la solution électrolytique qui l'accompagne, comme un système de DONNAN ; la phase argileuse, chargée, serait le polyélectrolyte colloïdal et la membrane résulterait de la texture même de cette phase solide.

Il existe alors une pression osmotique dans la suspension :

$$\left. \begin{aligned} \Pi &= RTC_{\Delta} \left(1 + \frac{\sigma^2 C_{\Delta}}{4 C^{-}} \right) \\ \text{et le potentiel de membrane vaut :} \\ E &\simeq \frac{RT}{2F} \frac{\sigma C_{\Delta}}{C^{-}} \end{aligned} \right\} \text{valable lorsque } C_{\Delta} \ll C^{-}$$

où :

$$\begin{cases} C_{\Delta} & : \text{concentration en sol (argile)} \\ \sigma & : \text{charge intrinsèque de l'argile} \\ C^{-} & : \text{concentration en anion dans l'électrolyte} \end{cases}$$

N.B. : C'est une méthode possible de mesure de σ .

III.B.3.2.1.2. Application à la capacité d'échange ionique

(6), (51).

Si donc, on met en présence une argile- M^{+} et un sel (chlorure, pour fixer les idées) de M^{2+} , il y aura équilibre lorsque les potentiels chimiques des ions seront égaux dans les deux phases pour chacun d'eux :

On retrouve ainsi la loi d'action de masse appliquée à l'équation (E) soit, aux coefficients d'activités près :

$$\frac{(c_1)^{z_2} \cdot \langle c_2 \rangle^{z_1}}{\langle c_1 \rangle^{z_2} \cdot (c_2)^{z_1}} = S = \text{coefficient de sélectivité}$$

S mesure l'aptitude de l'argile à concentrer M^{z_2+} de préférence à M^{z_1+} dans une solution renfermant, à l'équilibre, des concentrations égales de ces deux cations.

Ce genre de relation, s'il rend compte de l'effet de valence, théoriquement, ne cadre pourtant pas avec les résultats expérimentaux (S n'ayant pas alors une valeur constante pour deux cations déterminés).

C'est ce qui a conduit à faire intervenir la théorie des doubles couches électrochimiques pour essayer de préciser ce point.

III.B.3.2.2. L'apport de la théorie de GOUY & CHAPMANN

III.B.3.2.2. a) Justification de l'emploi de cette théorie

Le phénomène d'échange sur un site donné (cf. non équivalence de tous les sites d'échange) ne se fait sûrement pas en une seule étape déterminante. En effet, pour qu'il puisse se réaliser il faut que :

- le cation immigrant soit parvenu au voisinage du site.
- le cation émigrant soit "détaché" de son site.

Nous admettrons, indépendamment des questions de cinétique (diffusion), * les deux "acteurs" de l'échange se trouvent dans la double couche de l'argile et que le phénomène dépend de la population respective de chaque cation de cette double couche, et non simplement de leur concentration dans la masse de la solution.

Plus précisément, en reprenant l'idée de VAN OS (52), nous admettrons que le rapport des concentrations en cations adsorbés est égal au rapport des

contributions relatives des sels correspondants à la charge d'espace de la double couche. Cette hypothèse revient à considérer que l'adsorption d'un cation par la particule argileuse est un phénomène essentiellement électrostatique auquel la loi d'action de masse ne s'applique plus.

III.3.3.2.3. b) Application de la théorie

Reprenons le modèle utilisé dans la Ière Partie, page 30, où la particule d'argile est schématisée par un plan infini, chargé (σ , Cb.m²).

Toutes les hypothèses alors formulées demeurent valables.

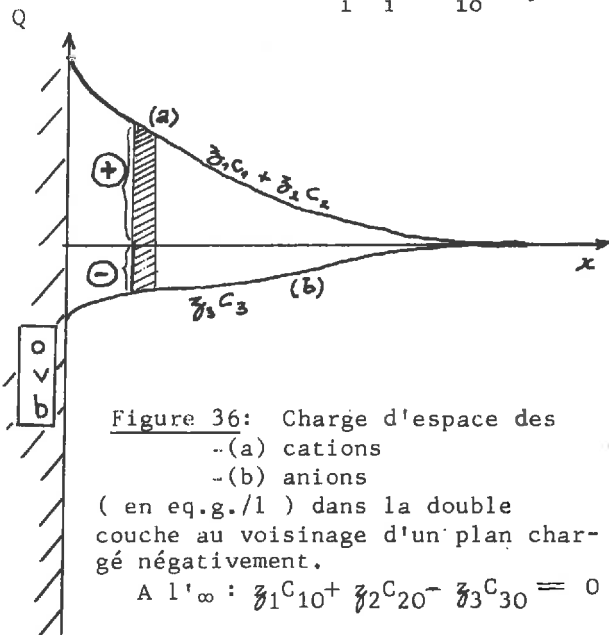
Le nombre de particules de l'espèce i dont l'énergie potentielle est comprise entre E_i et $E_i + dE_i$ s'écrit, selon BOLTZMANN :

$$C_i dE_i = C_{i0} \exp\left(-\frac{E_i - E_{i0}}{RT}\right) dE_i$$

(C_i en iong.l⁻¹)

où C_{i0} est la concentration de i , là où $E_i = E_{i0}$. Nous prendrons $E_{i0} = 0$ pour toutes les espèces ioniques dans la solution libre de toute particule argileuse ($x \rightarrow \infty$; x : distance à la particule).

Soit un liquide électrolytique contenant M_1^{2+} , M_2^{1+} et A^{3-} (anion unique) aux concentrations respectives C_{10} , C_{20} et C_{30} (figure 36).



La contribution de l'ion M_1^{3+} à la charge d'espace de la double couche est :

$$q_1 = F \cdot \int_{E_1^0}^0 \beta_1 C_1 dE_1 = -FRT \beta_1 C_{10} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_1^0}{RT}\right) \right)$$

E_1^0 étant l'énergie potentielle de M_1 dans la double couche au plus près de la particule argileuse ($E_1 \rightarrow E_1^0$ quand $x \rightarrow 0$). et $F = 1$ Faraday = 96 500 Cb (charge d'1 eqg.)

De même, les contributions des ions M_2^{3+} et A^{3-} valent, respectivement :

$$q_2 = -FRT \beta_2 C_{20} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_2^0}{RT}\right) \right]$$

$$q_3 = FRT \beta_3 C_{30} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_3^0}{RT}\right) \right]$$

En tenant compte de l'équation de neutralité à l'infini ,

$$\beta_1 C_{10} + \beta_2 C_{20} = \beta_3 C_{30} ,$$

la charge totale de la double couche : $q_1 + q_2 + q_3$ (compensée par la charge intrinsèque de l'argile, σ) s'écrit alors :

$$q_1 + q_2 + q_3 = FRT \left\{ \beta_1 C_{10} \left[\exp\left(-\frac{E_1^0}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E_3^0}{RT}\right) \right] + \beta_2 C_{20} \left[\exp\left(-\frac{E_2^0}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E_3^0}{RT}\right) \right] \right\}$$

Cette expression fait apparaître la contribution de chacun des sels M_1A et M_2A à la charge totale.

Conformément à l'hypothèse faite plus haut, le rapport des concentrations en cations adsorbés sera alors :

$$\frac{\langle M_1 \rangle}{\langle M_2 \rangle} = \frac{C_{20}}{C_{10}} \cdot \frac{\beta_1}{\beta_2} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E_1^0}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E_3^0}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_2^0}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{E_3^0}{RT}\right)}$$

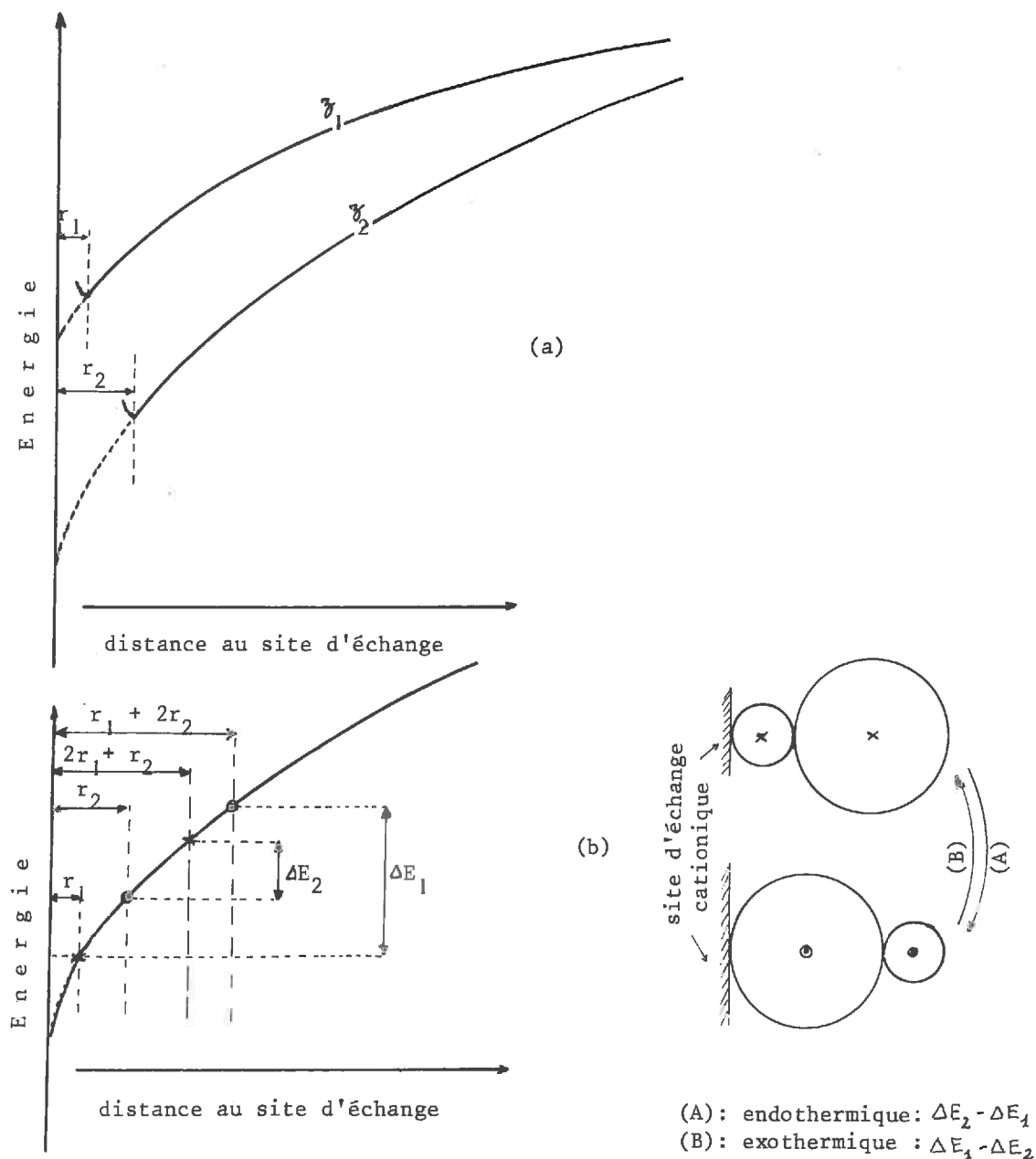


Figure 37 : Courbes d'énergie en fonction de la distance au site d'échange de deux cations ;
 - (a): de valences inégales.
 - (b): de valence égale, mais de rayons différents.
 (rayons de solvation)

Ces courbes expliquent la sélectivité d'une argile vis-à-vis de deux cations selon les paramètres de valence et de rayon de solvation.

Dans l'hypothèse de GOUY et CHAPMANN, les énergies potentielles sont supposées très petites devant le terme RT ; on peut donc développer les exponentielles en tenant compte que $E_i^0 = Fz_i \cdot V_0$ (affecté du signe de la charge).

$$\frac{\langle M_1 \rangle}{\langle M_2 \rangle} = \frac{C_{10}}{C_{20}} \cdot \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{z_1 + z_3}{z_2 + z_3}$$

Le coefficient de sélectivité S sera alors défini par :

$$S = \frac{\langle M_1 \rangle}{\langle M_2 \rangle} \cdot \frac{C_{20}}{C_{10}} \quad \text{et dans le cas présent, il est égal à :}$$

$$S = \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{z_1 + z_3}{z_2 + z_3}$$

Cela permet de rendre compte de l'effet de valence. Un cation sera d'autant plus adsorbé que sa valence est plus grande (figure 37). La formule montre également que pour deux cations donnés, l'adsorption dépendra aussi de la valence de l'anion.

Remarque :

La formule écrite ci-dessus est une première approximation. En effet, les cations sont généralement solvatés ("cage" de solvant) et ont, de ce fait, un rayon non négligeable. Des termes correctifs sur les valeurs de E_i^0 , comme

- L'énergie de polarisation cationique
- L'énergie d'interaction cation-cation
- L'énergie de solvation (hydratation),

qui seraient négligeables devant $z_i FV$, deviennnent notables très près de la particule argileuse.

Ces trois termes correctifs dépendent du volume de l'ion hydraté, donc de son rayon ; de plus, ils varient dans le même sens : ils favorisent d'autant plus l'adsorption cationique que le rayon r du cation "encagé" est lui-même plus petit (ces facteurs jouent donc dans le même sens que l'effet de valence).

Si on écrit le terme énergétique $E_i^0 = z_i F \frac{\sigma}{\epsilon K} \exp(-K r_i)$ où r_i est le rayon de l'ion i hydraté, il vient :

$$S = \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{1 + \frac{z_1}{z_3} \exp(K(r_3 - r_1))}{1 + \frac{z_2}{z_3} \exp(K(r_3 - r_2))}$$

Cette formule montre bien que, plus le rayon de l'ion hydraté est petit, plus l'ion correspondant sera adsorbé (figure 37b).

III.B.3.2.2.3. Conclusions

La théorie de la double couche de GOUY apporte donc, dans le domaine de l'échange ionique dans les argiles, plus de renseignements que les autres : elle rend compte de l'effet de valence et de l'effet d'anion ; le coefficient de sélectivité S peut être écrit en faisant explicitement apparaître les rayons des ions solvatés.

Toutefois, elle ne fait pas intervenir la nature de l'argile. GRIM (12), ainsi que d'autres auteurs, signale, (15), (17), que l'échange de deux cations donnés comme Ca^{2+}/Na^{+} dépend de la charge intrinsèque de l'argile. BOLT, en particulier (19), (49), (53), a essayé de donner une approche plus complète, utilisant la théorie de GOUY et CHAPMANN, en explicitant les termes énergétiques correctifs dont nous avons parlé plus haut ; c'est à ce stade qu'apparaît l'influence de σ (charge superficielle de l'argile).

Bien entendu, d'autres facteurs peuvent influencer sur la CEC (blocage des positions d'échange, précipitations de sels insolubles au niveau du grain, agents cimentants...) mais, le problème essentiel était avant tout de pouvoir prédire à coup sûr, au moins qualitativement, quels cations seraient adsorbés préférentiellement. En effet, le choix d'un stabilisant chimique "in situ" dépend de ces considérations ; l'économie d'un procédé et, en général, ses avantages y seront directement liés.

III C - L E G O N F L E M E N T

III.C.1 - Les faits expérimentaux

III.C.2 - Quelques définitions

*III.C.3 - Analyse des différents stades
de gonflement - Conséquences*

III.C.4 - Conclusions

III.C.1. LES FAITS EXPERIMENTAUX

Les argiles ont la propriété très marquée d'augmenter de volume en présence d'eau ou d'un autre liquide polaire.

Les gonflements les plus spectaculaires se produisent avec des minéraux du type bentonitique ; ils ont, comme tous les minéraux argileux, une structure en feuillets; mais, de plus, ils ont la possibilité d'admettre de l'eau entre les feuillets élémentaires constituant une particule ; on a alors véritablement affaire à un gonflement cristallin : l'eau pénétrant à l'intérieur des particules s'organise en couches monomoléculaires pouvant atteindre le nombre de quatre, (54) (confirmation par radiocristallographie). Passé de ce stade, les forces attractives deviennent si faibles que l'on ne peut distinguer si l'écartement est celui de deux feuillets d'une même particule ou bien de deux particules distinctes (55).

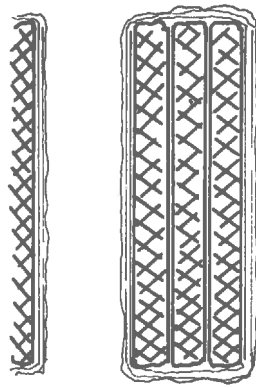
Indépendamment de ce cas très particulier (gonflement interne), il existe aussi un autre type de gonflement, plus classique ; ainsi, une kaolinite tout en gardant sa distance interréticulaire $d_{001} \neq 7 \text{ \AA}$, accusera une nette augmentation de volume en présence d'eau. C'est le gonflement physique.

III.C.2. QUELQUES DEFINITIONS

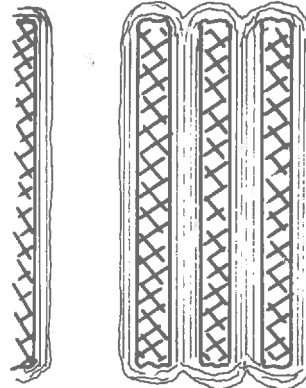
Nous appellerons argiles gonflantes, celles qui sont le siège d'un gonflement cristallin et le mot "gonflement" sans autre précision désignera toujours le gonflement physique.

La limite de retrait : W_R (en % par rapport au poids sec) d'une argile est la teneur en eau en deçà de laquelle on ne note plus de variation de volume. Sa détermination fait intervenir des mesures de volume (par immersion dans du mercure) d'échantillons séchés pendant 24h à l'étuve (105°C) à partir de différentes teneurs en eau (l'argile doit être saturée).

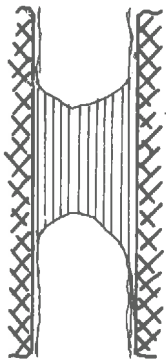
En général, W_R est inférieure à W_P



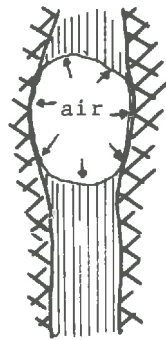
(a)



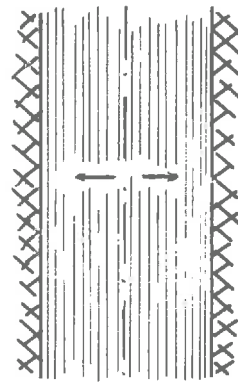
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 38 : Les différents stades du gonflement d'une argile .

Indice des vides : c'est le rapport $e_v = \frac{\text{Volume des vides}}{\text{Volume du solide}}$

Pour une argile saturée, il vient :

$$e_v = G \cdot W\% \quad \begin{cases} G : \text{masse volumique de grain solide } 2,7 \text{ g.cm}^{-3} \\ W\% : \text{teneur en eau.} \end{cases}$$

III.C.3 ANALYSE DES DIFFERENTS STADES DE GONFLEMENT - CONSEQUENCES

Considérons une argile sèche au départ sous une charge mécanique M donnée (cette charge peut être artificielle (oedomètre) ou naturelle (poids des terres au dessus)).

Selon qu'elle est gonflante ou non, nous aurons successivement les phénomènes suivants, au fur et à mesure des apports d'eau : (schémas, figure 38).

- (a) - Humidification des parois des particules (pores).
- (b) - Gonflement cristallin (facultatif); il est en tout cas limité.
- (c) - Remplissage des pores extérieurs aux particules, conduisant à la saturation, accompagnée d'un gonflement dû aux modifications des interactions entre particules (les bulles d'air emprisonnées peuvent avoir une certaine influence à ce stade du gonflement)
- (d) - Eventuellement le retrait d'une partie ou de toute la charge M appliquée provoque un gonflement ultérieur (analogie avec un ressort).

Le quatrième point fait comprendre l'intérêt que l'on porte à ce phénomène en Mécanique des Sols, puisque une fouille en terrain argileux où la nappe est présente (saturation) peut modifier l'état de contrainte du terrain et provoquer de sérieuses difficultés. On comprend en particulier, qu'on ait intérêt à construire sur un terrain saturé (si on le soupçonne d'être gonflant) et en état de gonflement maximal pour éviter des gonflements ultérieurs.

Les problèmes de gonflements prennent une importance considérable dans les régions arides ou semi-arides où les argiles subissent des cycles de saturation-dessaturation donc, de gonflement-retrait (MOUROUX (56) et RUNACHER (57)).

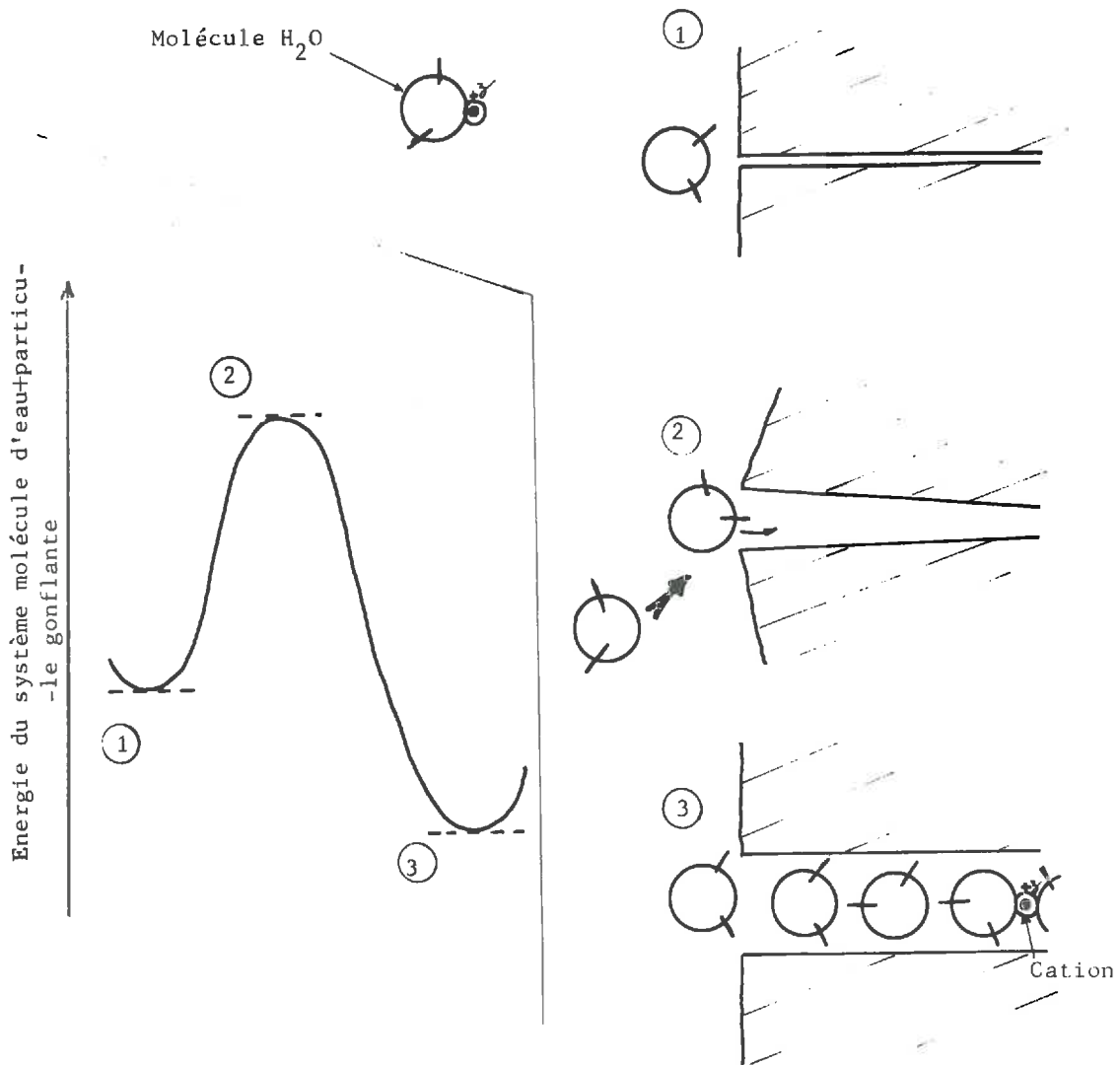


Figure 39 : Gonflement cristallin.
Mécanisme & chemin énergétique .

III.C.3.1. - Le gonflement cristallin :

III.C.3.1.1 : Mécanisme

Dès que l'eau est en présence des bords des particules, elle va tendre à pénétrer à l'intérieur de ces particules d'autant plus facilement que les forces d'attraction entre les feuillets élémentaires sont plus faibles (cas des argiles gonflantes : pas de liaisons hydrogène) et cela pour une double raison :

- Elle y est entraînée par les cations échangeables qu'elle solvate.
- Elle forme des liaisons hydrogène entre deux feuillets adjacents, ce qui est un état énergétiquement plus stable, d'autant plus qu'elle doit s'organiser en un pseudo-réseau bidimensionnel (schémas de la figure 39) .

III.C.3.1.2 : Évaluation quantitative

Il est facile de mesurer le nombre de couches moléculaires d'eau présentes dans une particule d'argile gonflante par les méthodes radiocristallographiques et, par là, d'obtenir la relation entre variations de volume et teneurs en eau. Il suffit de connaître l'aire spécifique interne du matériau; ce paramètre se mesure par les techniques d'adsorption (cf. tableau II , Ière Partie, (10)) .

Prenons un exemple : soit de la bentonite pure , $d_{001} = 9.6 \text{ \AA}$.

On sait tracer les variations de d_{001} en fonction de la teneur en eau, W % (ROBY (21)); pour W = 50 %, on obtient $d_{001} = 20 \text{ à } 22 \text{ \AA}$, ce qui correspond à quatre couches moléculaires d'eau (figure 40). La variation de volume δV que l'on peut calculer grâce à la connaissance de l'aire spécifique interne ($\approx 580 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) :

$$\delta V = \frac{580}{2} (d_{001}(\text{\AA W\%}) - d_{001}(\text{\AA 0\%})) \approx 0.25 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$$

N. B. : La distance maximale de 20/22 Å entre les feuillets n'est pas compatible avec l'emploi de la théorie de GOUY, car cette distance, comme nous l'avons montré dans la Ière Partie, tombe dans le domaine de grandeur où les hypothèses de la théorie ne sont certainement plus valables.

III.C.3.2. - Le gonflement physique des argiles

Que l'argile soit gonflante ou non, ce gonflement physique

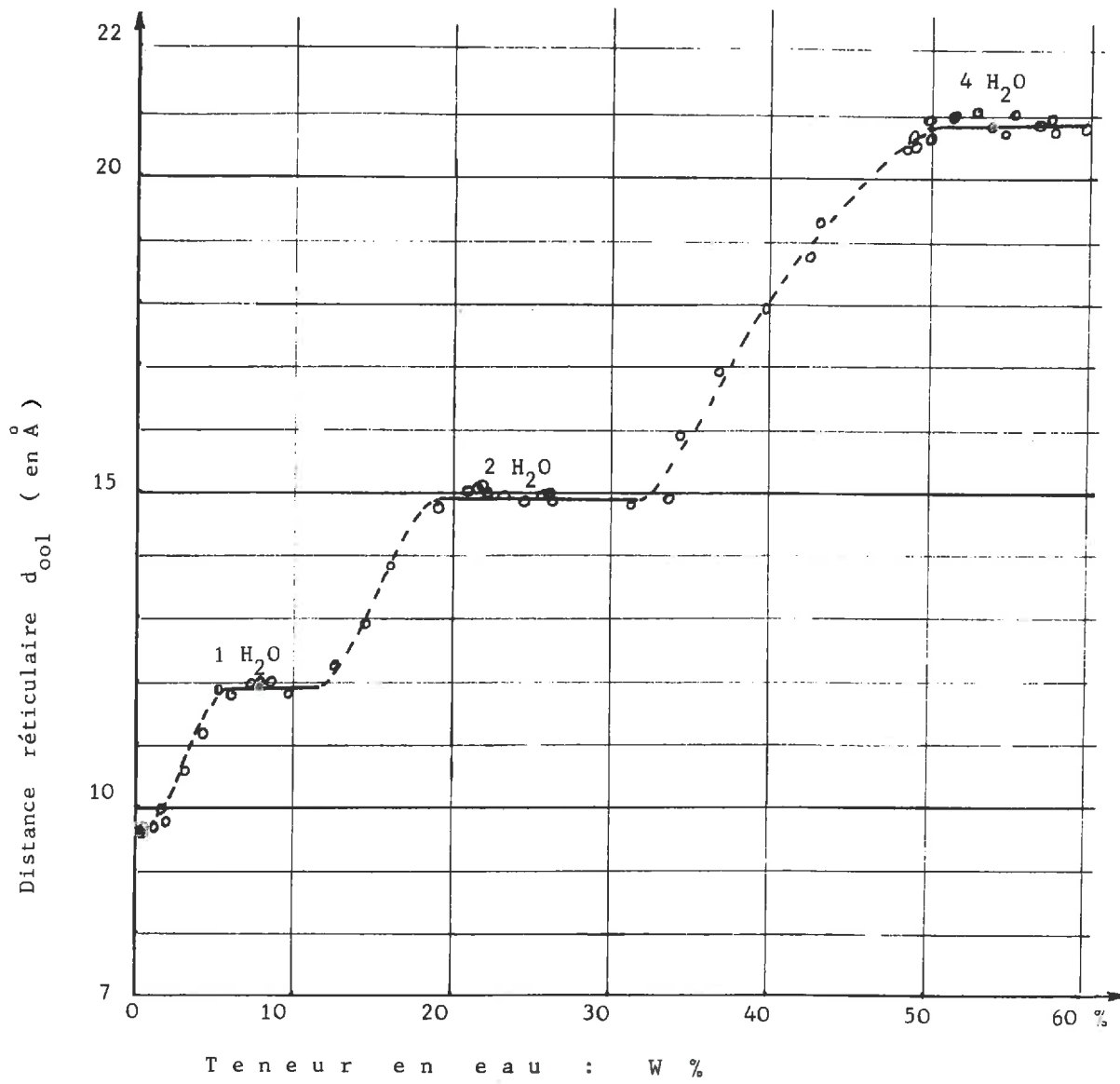


Figure 40 : Variations du paramètre radiocristallographique d_{001} en fonction de la teneur en eau $W\%$. (bentonite)

est un fait général pour les matériaux de ce type (*).

Le stade final de l'humidification étant la saturation du matériau, on suppose dans tout ce qui suit que cette saturation est atteinte: il n'y a plus que deux phases, les grains solides et l'eau, à l'exclusion d'air.

RUNACHER (57) et MOURoux (56) ont bien dégagé les idées essentielles sur ce phénomène et les moyens pratiques de traiter les problèmes correspondants. Nous ne reprendrons donc pas cette étude, le but de ce chapitre est seulement de rappeler quel est le secours de la théorie de GOUY-CHAPMANN dans ce domaine. Nous utiliserons, à cette fin, les idées de WARKENTIN & SCHOFIELD (59) et WARKENTIN & BOLT (60) et comparerons les comportements de trois argiles types vis à vis de deux formes limites de l'écriture des formules de gonflement.

III.C.3.2.1 : Considérations théoriques

Reprenons le modèle utilisé dans la Ière Partie où nous analysions l'interaction entre deux particules d'argiles, parallèles, distantes de $2d$; lors du calcul de l'énergie de répulsion en fonction de d , nous avons fait intervenir un gradient de pression hydrostatique $\frac{dp}{dx}$ lié au gradient de potentiel électrique par la relation:

$$\frac{dp}{dx} + \rho \frac{dV}{dx} = 0 \quad ; \quad \rho \text{ est la densité de charge d'espace.}$$

La différence de pression dans le liquide entre l'endroit où il est libre de la particule d'argile (à l'infini) et le plan médian (abscisse d) s'écrit:

$$\delta P_s = P_d - P_o = - \int_0^V \rho \cdot d(V)$$

δP_s constitue la pression de gonflement ("s" pour *swelling*)
 ρ est donné par l'expression :

$$\rho = \sum_i \alpha C_{i0} z_i^F \exp\left(-\frac{\alpha z_i F V}{R T}\right)$$

(N. B.: Les notations sont celles déjà utilisées)

α est pris égal à ± 1 selon qu'il s'agit d'un cation ou d'un anion, respectivement.

(*) : Notons que la présence d'air peut avoir un certain rôle dans les diverses étapes du gonflement; l'examen du schéma (d) de la figure 38 illustre cette remarque.

L' intégration conduit immédiatement à:

$$\delta P_s = RT \sum_i C_{i0} \left[\exp\left(-\frac{\alpha z_i F}{RT} V_d\right) - 1 \right] \quad (1)$$

or, puisque: $C_{id} = C_{i0} \exp\left(-\frac{\alpha z_i F}{RT} V_d\right)$,

on a :

$$\delta P_s = RT \sum_i C_{i0} \left(\frac{C_{id}}{C_{i0}} - 1 \right) \quad (2)$$

($\alpha^2 = 1$)

Remarques: a)- Nous n'avons pas utilisé l'hypothèse qui suppose les termes d'énergie électrique ($\alpha z_i F V$) petits devant RT.

b)- On reconnaît, dans l'expression (2), la généralisation de la formule de VANT'HOF sur les pressions osmotiques; la théorie de GOUY & CHAPMANN justifie, par là, l'emploi d'un modèle à équilibres de membrane, c'est à dire les formules de DONNAN (cf. Echanges ioniques) (figure 41, page 136).

La théorie de GOUY permet donc de prévoir le phénomène de gonflement et d'exprimer la pression qui en résulte en fonction des concentrations des espèces ioniques présentes.

En Mécanique des Sols, on oppose les phénomènes de gonflement à ceux de tassement et on étudie les variations d'un paramètre de volume (usuellement l'indice des vides e_v) en fonction des variations de charge ou de contrainte; l'équation d'équilibre des forces est simplement:

$$M = \delta P_s - A \quad ; \quad \begin{array}{l} \swarrow \text{charge} \\ \downarrow \text{pression de gonflement} \end{array} \quad \begin{array}{l} A \text{ représente l'ensemble des} \\ \text{forces attractives.} \end{array}$$

Pour rendre complète la portée de la théorie de GOUY dans ce domaine, il nous faut relier δP_s à l'indice des vides e_v ; il nous suffit d'utiliser la relation simple qu'il existe entre e_v et d : si on suppose, par exemple, que toutes les particules sont distantes de $2d$, d'après le schéma de la figure 42 (page suivante), on voit que :

$$e_v = \frac{\frac{S}{2} \cdot 2d \cdot m_s}{\frac{m_s}{G}} = G.d.S \quad \begin{array}{l} \text{(formule déjà énoncée} \\ \text{lors de la défini-} \\ \text{tion de } e_v) \end{array}$$

S : aire spécifique de l'argile.

G : masse volumique des grains "secs".

m_s : la masse sèche d'argile.

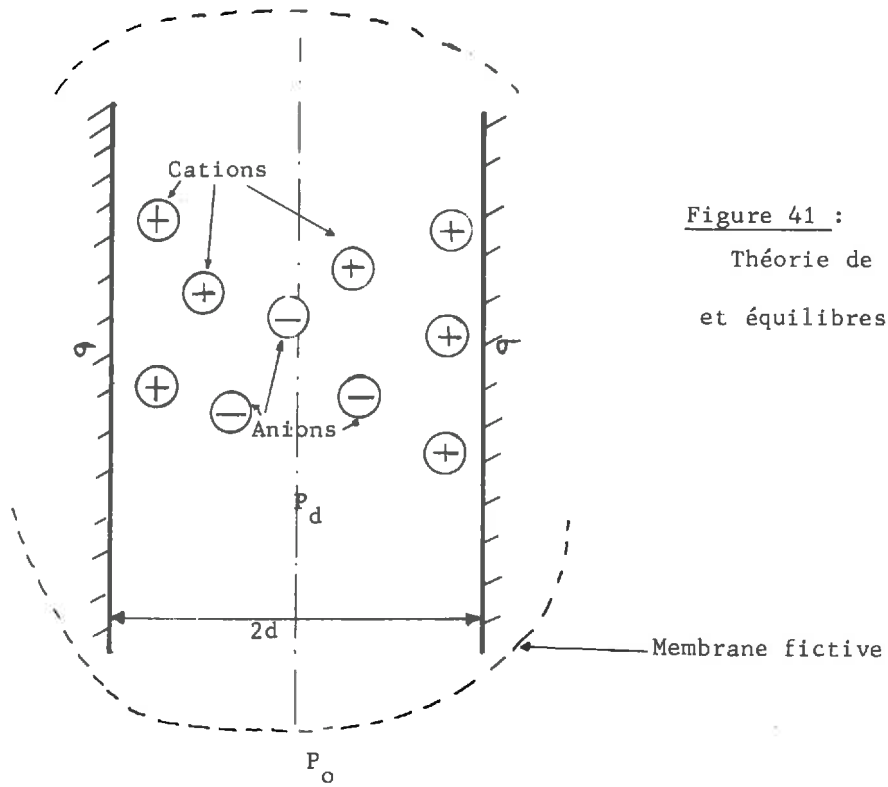


Figure 41 :

Théorie de GOUY-CHAPMANN
et équilibres de DONNAN.

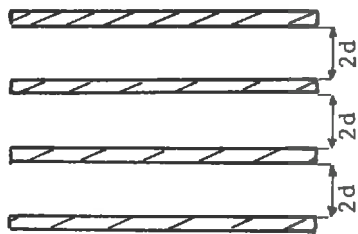


Figure 42 :

Modèle géométrique utilisé
pour le gonflement physique des
argiles .

Nous allons présenter deux formes de l'expression de δP_s en fonction de d , résultant de deux variantes d'hypothèses, et les comparer à des résultats expérimentaux.

III.C.3.2.2 : Formules pratiques du gonflement

III.C.3.2.2.1 : Etablissement des formules:

a). Les auteurs que nous avons cités, (59) & (60), considèrent le cas d'un électrolyte symétrique (ex: NaCl), c'est à dire où la valence de l'anion est égale à celle du cation; les concentrations à l'infini C_o^+ et C_o^- , en cation et anion, sont alors égales à la concentration globale en NaCl que nous désignerons par C_o ; d'autre part, dans le plan médian, C_d^+ et C_d^- sont liés par la relation (vraie, d'ailleurs, partout):

$$C_d^+ \cdot C_d^- = C_o^2$$

il vient alors, en utilisant la relation (2):

$$\delta P_s = RT C_o \left(\frac{C_d^+}{C_o} + \frac{C_o}{C_d^+} - 2 \right) \quad (3)$$

On calcule, ensuite, d en fonction de $\frac{C_d^+}{C_o}$ à l'aide de la théorie de GOUY, mais sans faire l'approximation des petits potentiels électriques (cf. Remarque a), plus haut), ce qui conduit à la formule suivante, faisant intervenir une intégrale elliptique:

$$\sqrt{\epsilon} K(d + D_o) = 2 \sqrt{\frac{C_o}{C_d^+}} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi/2} \frac{d(\varphi)}{\sqrt{1 - \left(\frac{C_o}{C_d^+}\right)^2 \sin^2 \varphi}} \quad (4)$$

où : D_o est un terme tenant compte de la charge intrinsèque σ de l'argile,
- φ est un facteur intégrant de l'intégrale elliptique.

Remarques: 1) Le choix du cas d'un électrolyte symétrique est justifié par les considérations suivantes: dans l'hypothèse utilisée des valeurs non négligeables, devant RT , des potentiels électriques, l'équation (1) montre que δP_s est pratiquement déterminé par les exponentielles relatives aux espèces ioniques de signe opposé à V_d (dans le cas des argiles, ce sont les cations); la restriction sur l'électrolyte ne limite donc absolument pas la discussion, tout en apportant des simplifications considérables dans le traitement mathématique.

-Rem. (suite) : 2). Les mêmes considérations justifient également l'approximation faite dans le chapitre consacré à la floculation, où nous avons négligé l'influence des anions.

b). Si nous utilisons, maintenant, l'approximation des petits potentiels, correspondant au cas où la charge σ intrinsèque de l'argile est faible, nous pouvons, dans l'équation (1), développer les exponentielles jusqu'à l'ordre 2; il vient:

$$\delta P_s \approx RT \left[\sum_i \frac{-\alpha z_i C_{i0} F}{RT} V_d + \sum_i \frac{\alpha^2 z_i^2 C_{i0} F^2}{2(RT)^2} (V_d)^2 + \dots \right] \quad (3)$$

Comme, d'une part : $\sum_i \alpha z_i C_{i0} F = 0$ (électroneutralité du liquide pur)

et que, d'autre part :

$$V_d = \frac{2\sigma}{K} \exp(-Kd), \quad \text{avec : } \frac{1}{K^2} = \frac{\epsilon RT}{F^2 \sum_i \alpha^2 z_i^2 C_{i0}}$$

on obtient, en définitive :

$$\boxed{\delta P_s \approx \frac{2\sigma^2}{\epsilon} \exp(-2Kd)} \quad (5)$$

Cette formule simplifiée tient compte également du type d'argile et de la concentration ionique par l'intermédiaire des paramètres σ et K , respectivement. Elle conduirait à la conclusion que tous les ions (anions et cations) ont une égale influence par leurs concentrations et leur valence puisque ces paramètres interviennent de façon symétrique dans l'expression de K ; l'expérience a montré, en fait, que ce n'est pas toujours le cas.

III.C.3.2.2.2 : Confrontation des formules (4) & (5) avec l'expérience :

En rassemblant des résultats cités dans la bibliographie et ceux obtenus dans nos Laboratoires, nous avons tracé les courbes $e_v = f(\log M)$ relatives à plusieurs argiles pures et nous avons ainsi pu comparer ces données expérimentales aux courbes théoriques (graphiques des figures 43 à 45, pages suivantes). (Références (56) à (65)). Dans chaque cas, il s'agit d'une argile- Na^+ en présence de NaCl à diverses concentrations; on remarque que, pour les faibles valeurs de σ (kaolinite), donc

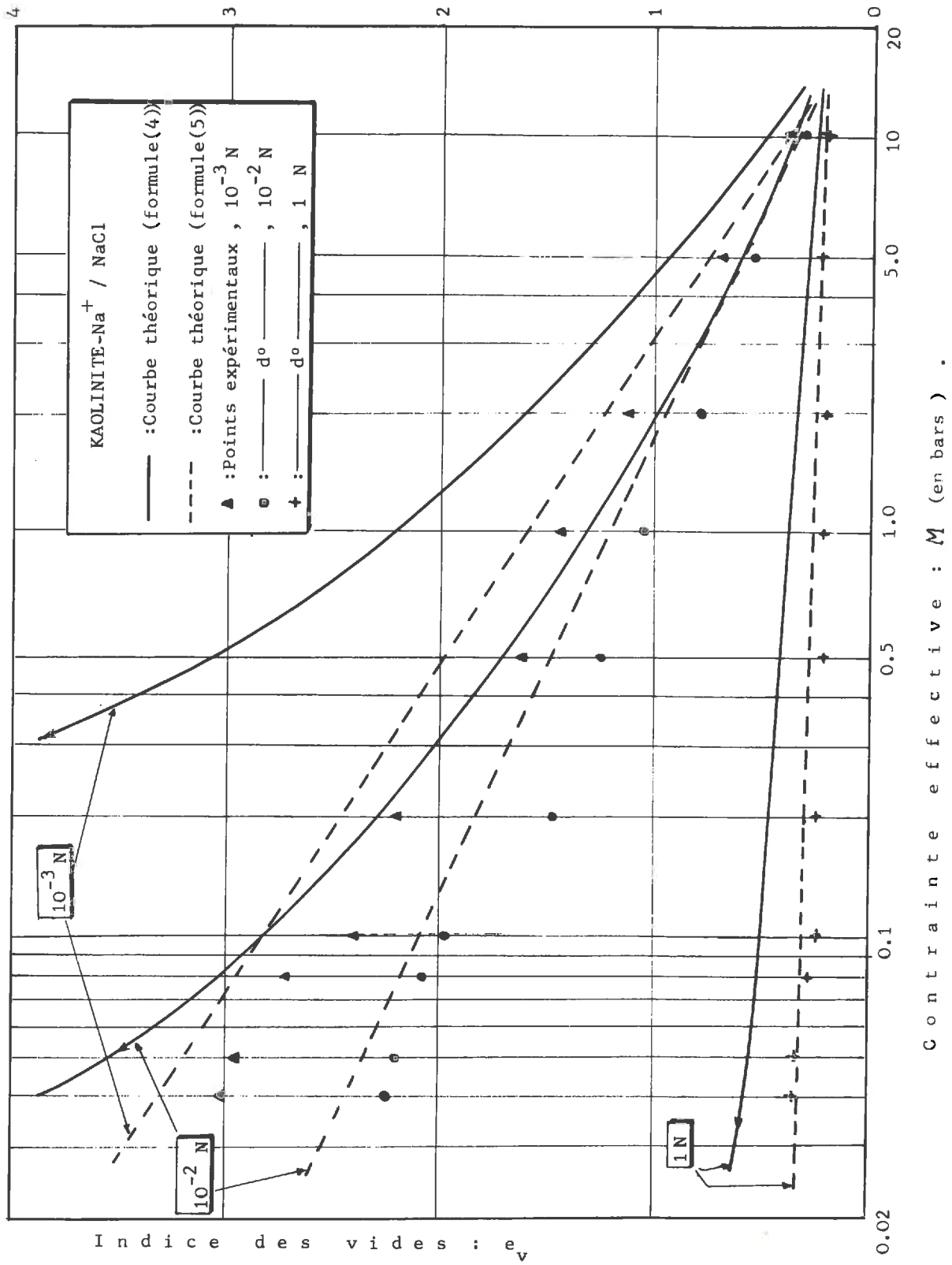


Figure 43 : Courbes de gonflement d'une kaolinite- Na^+ : $\begin{cases} S \neq 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \\ \sigma = 5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1} \\ G = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{cases}$

pour les faibles valeurs des potentiels, les points expérimentaux concordent plus avec la courbe théorique d'équation (5) qu'avec celle correspondant à l'équation (4) ; en outre, les points expérimentaux sont, dans leur majorité, en dessous des points théoriques ($e_v \text{ exp.} < e_v \text{ théor.}$) .

Au contraire, lorsque σ est grand (bentonite), l'accord est plutôt en faveur de l'équation (4) si on a pris la peine d'effectuer une correction, même grossière, de façon à éliminer la contribution du gonflement cristallin.

Les indices des vides expérimentaux sont, dans tous les cas, inférieurs à la courbe théorique (4) correspondante sauf pour la bentonite ; nous imputons cette exception au caractère ~~exceptionnel~~ exceptionnellement gonflant de ce matériau et aux corrections qui s'y rattachent, corrections qui sont, répétons-le, très approximatives.

Dans les autres cas, l'écart par défaut peut être attribué au fait qu'on a toujours négligé les variations possibles des forces représentées par le terme

A dans l'équation d'équilibre mécanique de la page 135 puisque nous avons implicitement égalé les variations de M à celles de δP_s ; en particulier, parmi ces forces de liaison, figurent les forces de VAN DER WAALS qui s'opposent au gonflement ; elles sont en toute rigueur fonction de la distance ($2d$) séparant les particules et donc, par conséquent, fonction de l'indice des vides e_v .

III.C.3.2.3 : Autres paramètres influençant le gonflement

a) . Nature du cation échangeable : Les formules ci-dessus et l'expérience concordent sur le fait que la pression de gonflement est d'autant plus forte que la valence z du cation échangeable est plus petite et qu'il se solvate plus. Le proton H^+ fait cependant exception ; toutefois cette exception s'explique facilement : nous avons vu, lors de l'échange ionique, que les argiles- H^+ , en réalité, sont H^+/Al^{3+} ; dès lors, l'anomalie est compréhensible puisque la valence du cation échangeable n'est pas $z = 1$ mais une sorte de mélange ou " d'hybride " de 1 et de 3 dont les poids statistiques sont mal définis.

L'influence du pH sur le gonflement sera donc assez sensible, mais la différence entre le gonflement d'une argile traitée aux acides dilués ($HCl\ 10^{-2}N$, par exemple) et celui de la même argile non traitée sera assurément faible .

La courbe de la figure 46 , page 143, illustre bien ce raisonnement (d'après (61)).

Remarque : L'écart maximal entre ces deux cas se trouve entre les pH 4.5 et 7.5 ; faut-il attribuer ce fait à une coïncidence ou bien à une cause physico-chimique

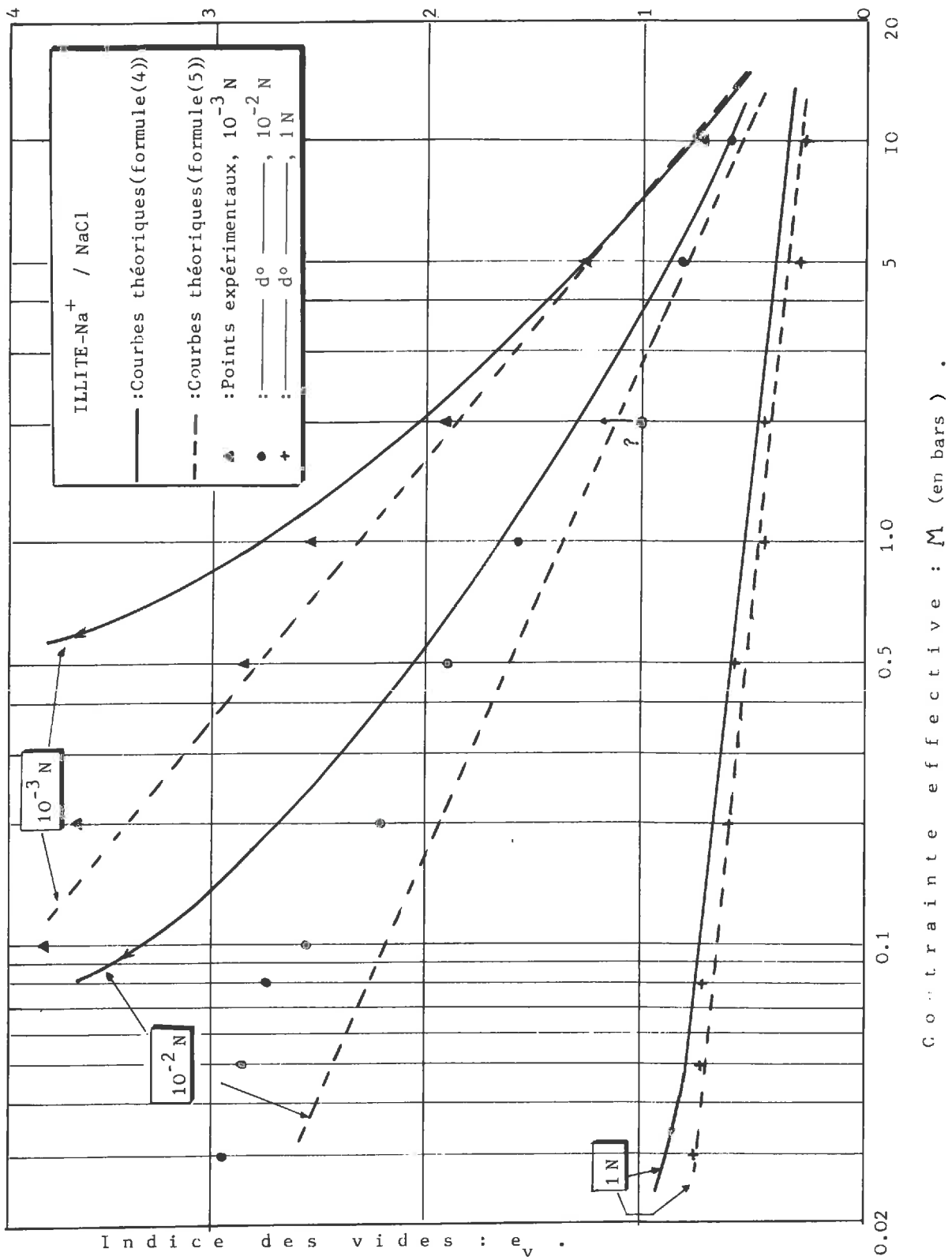


Figure 44 : Courbes de gonflement d'une illite- Na^+ :

$$\begin{cases} S \# 90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \\ \sigma = 30 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1} \\ G = 2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{cases}$$

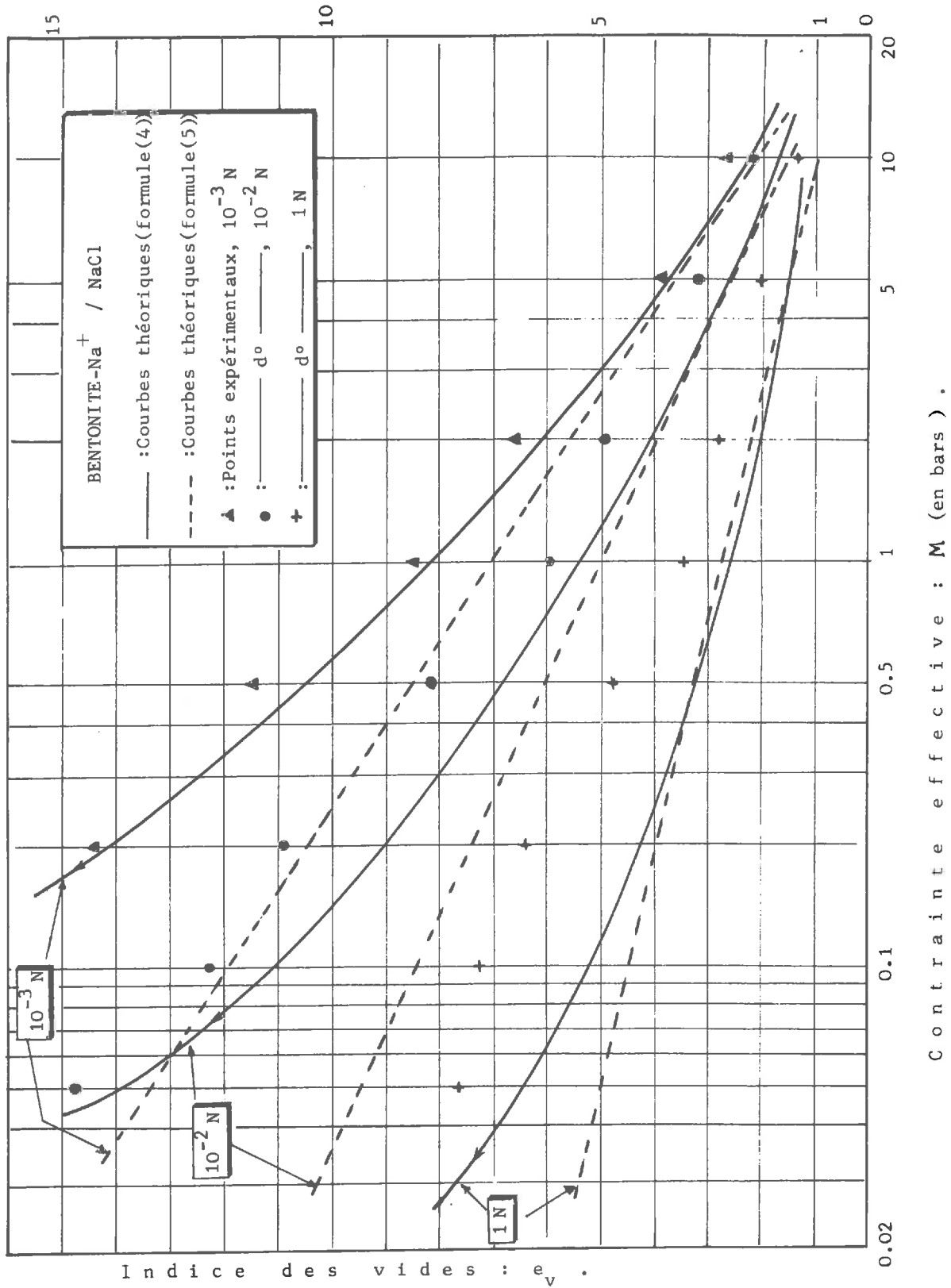


Figure 45 : Courbes de gonflement d'une bentonite- Na^+ : $\begin{cases} S \neq 580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \\ \sigma = 105 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1} \\ G = 2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \end{cases}$
 (on a effectué les corrections dues
 au gonflement cristallin sur e_v)

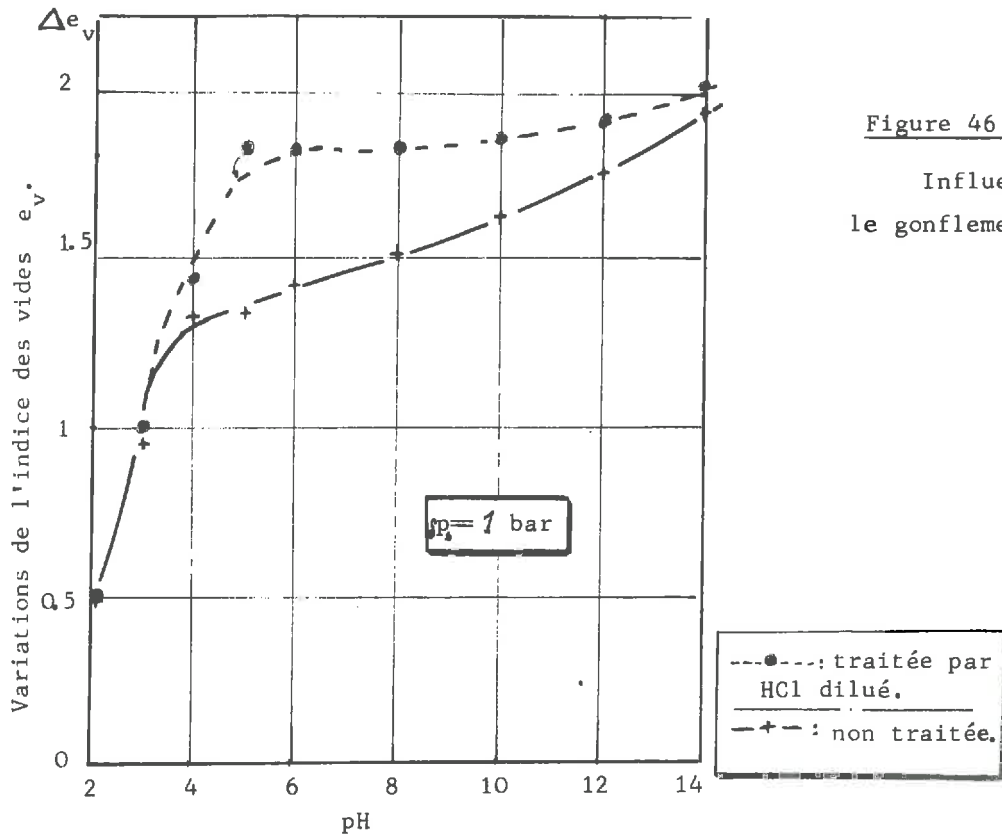
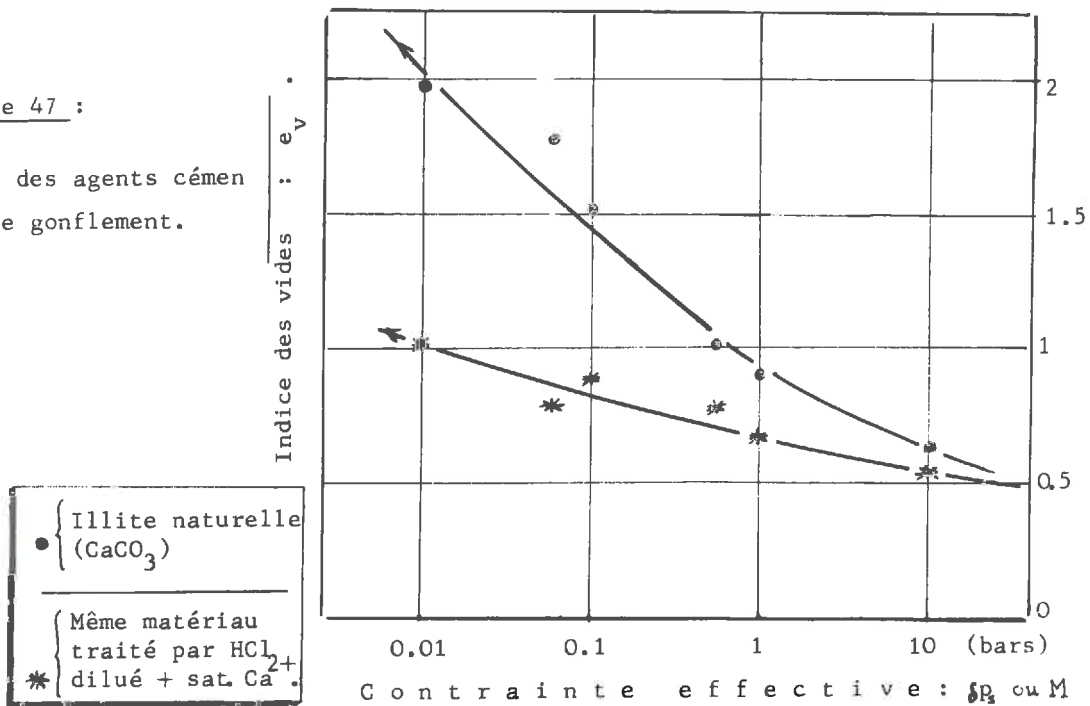


Figure 47 :
Influence des agents cimentants sur le gonflement.



liée à l'insolubilité de l'alumine dans ce domaine de pH? Cette insolubilité modifie sûrement l'état de surface par son action sur les doubles couches et il n'est pas impossible qu'il modifie, par là-même, le gonflement d'une argile.

b) Les agents cimentants : Les agents cimentants, comme les carbonates par exemple, influent énormément sur les caractéristiques de gonflement. Les courbes de la figure 47 mettent bien cet effet en évidence : il s'agit d'une argile contenant du carbonate de calcium et dont on compare le gonflement à celui de la même argile traitée à l'acide chlorhydrique dilué et ressaturée en Ca^{2+} .

c) Structure anisotrope : Le gonflement d'une argile peut présenter une direction privilégiée d'expansion : c'est ainsi que des argiles naturelles sédimentées en eau douce (argile d'EYBENS, cf. floculation) page 102 ont tendance à gonfler plutôt selon la direction de dépôt que selon d'autres directions. On retrouve le même genre de phénomène lorsqu'on étudie le gonflement d'argiles compactées, problème courant dans la pratique (Génie Routier, Ponts & Chaussées...).

III.C.4. CONCLUSION

Le gonflement est un problème important pour l'ingénieur de Génie Civil et s'il a été expliqué théoriquement, il n'en reste pas moins délicat à traiter pratiquement en Mécanique des Sols.

Par exemple, si on veut l'éviter en saturant le sol avant d'y implanter un ouvrage, on peut penser qu'il suffit "d'inonder" le chantier ; mais un autre phénomène inattendu vient alors se greffer sur le premier : Une saturation trop importante en surface (bassins) provoque des remontées capillaires donc, un retrait des couches argileuses plus profondes qui ne demanderont qu'à regonfler à la moindre occasion (mouvements ultérieurs de la nappe...).

Du point de vue purement théorique, la théorie de la double couche apporte, ici encore, des précisions intéressantes sur le phénomène-même du gonflement et pourtant, elle n'a été que peu employée par les ingénieurs pour les prévisions rationnelles du potentiel de gonflement d'un terrain en place ; ce n'est que depuis quelques années que certaines publications reflètent l'intérêt de ces questions.

III.D. CONCLUSIONS SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

Parmi toutes les théories avancées jusqu'à présent pour prévoir et calculer certaines des propriétés des matériaux argileux, la théorie de GOUY & CHAPMANN est bien la seule qui soit aussi complète et riche de conséquences ; c'est ce que nous avons essayé de montrer au cours du Chapitre III de cette II^{ème} Partie.

Etant donnés les mérites de cette théorie, on peut se demander pourquoi elle n'a pas encore reçu d'utilisation pratique dans divers problèmes techniques, par exemple, les problèmes de fondations ; pourtant, en considérant les difficultés que doit résoudre un ingénieur avant de fonder un ouvrage sur un terrain argileux, on comprend que la connaissance du matériau et son histoire (mode et milieu de dépôt...) et l'utilisation des conséquences de la théorie de GOUY permettraient de "cerner" ces problèmes de manière efficace.

Peut-être, ce manque d'enthousiasme vient-il de l'absence de formules et d'abaques pratiques ; il serait alors intéressant de les réaliser comme nous avons essayé de le commencer pour les mélanges binaires (Chapitre II de cette Partie), mais en étendant l'étude à d'autres propriétés mécaniques que les seules limites d'ATTERBERG (cohésion, gonflement, compressibilité, etc...), domaine où la théorie de GOUY & CHAPMANN peut être d'un grand secours malgré les insuffisances qu'on lui connaît.

C H A P I T R E I V

PROPRIETES D'ADSORPTION MOLECULAIRE

IV.A. Généralités - Buts recherchés

IV.B. Méthode et appareillage

IV.C. Résultats expérimentaux

IV.A. GENERALITES - BUTS RECHERCHES

IV.A.1. Les systèmes eau-argile aux basses températures^(*)

IV.A.2. Les causes de l'adsorption de l'eau sur
les argiles

IV.A.3. L'adsorption de l'eau en phase vapeur

IV.A.4. Buts recherchés

^(*) Nous entendons par là les températures comprises entre la température ordinaire et
105 / 110 °C.

IV.A.1. LES SYSTEMES EAU - ARGILE AUX BASSES TEMPERATURES

Comme l'indique le titre de ce chapitre, nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés absorbantes des argiles vis à vis de composés moléculaires et, tout particulièrement, vis à vis de l'eau.

On sait que l'eau est d'une grande importance dans les systèmes argileux puisque c'est elle qui détermine leurs propriétés rhéologiques et mécaniques (plasticité, compactage, cohésion,...), elles-mêmes très importantes pour l'ingénieur. Plus précisément, nous ne nous intéresserons qu'à l'eau qui est retenue par les argiles aux températures relativement basses dans des conditions normales et qui peut être déplacée par chauffage modéré aux environs de 110 à 150°C. Cela veut dire que nous excluons les autres sources de départ d'eau comme, par exemple, la transformation des OH cristallins après modifications du réseau, modifications d'ailleurs irréversibles et qui transforment profondément les propriétés des argiles (12).

IV.A.2. LES CAUSES DE L'ADSORPTION DE L'EAU SUR LES ARGILES

En plus des causes classiques de l'adsorption d'une vapeur par un corps solide doté d'une très grande surface spécifique (forces de VAN DER WAALS), le caractère polaire de la molécule d'eau implique dans le cas des argiles l'existence d'autres facteurs tendant à amplifier l'adsorption :

- L'argile, même apparemment sèche, possède des cations échangeables qui assurent l'électroneutralité ; ces cations, en contact avec la vapeur d'eau tendent à s'hydrater (solvation par un corps polaire).
- De plus, la molécule d'eau se comporte comme un dipôle électrique et nous aurons vraisemblablement une interaction du type charge superficielle-dipôle entre les particules argileuses et les molécules d'eau ; cette interaction est évidemment plus forte que celles du type dipôle-dipôle.

IV.A.3. L'ADSORPTION DE L'EAU EN PHASE VAPEUR

Les propriétés adsorbantes des argiles vis à vis de l'eau ont fait l'objet de très nombreuses recherches. L'étude bibliographique de la question fait apparaître trois domaines d'intérêt particulier :

- L'état physico-chimique et les propriétés de l'eau adsorbée .
- L'influence des cations échangeables .
- La détermination des grandeurs énergétiques du phénomène.

Ces trois points sont évidemment en relations étroites mais font chacun l'objet d'importantes discussions.

IV.A.3.1. Etat de l'eau adsorbée

De nombreuses controverses divisent les spécialistes de cette question ; les uns affirment que les molécules d'eau sont dans un état plus désordonné que dans l'eau libre (MARTIN (67)) et, au contraire, d'autres, comme LOW (68) et (69), prétendent que l'eau est dans un état "pseudo-solide" et que sa structure se rapproche de celle de la glace.

Des mesures diverses de densité ont été faites; on y note une dispersion étonnante de résultats : selon les auteurs, la densité trouvée est inférieure ou supérieure à celle de l'eau à l'état de liquide pur.

Notons aussi des mesures physiques comme celles de MAMY (70) et de DUCROS et coll. (71) tendant à élucider cette importante question par des mesures de propriétés diélectriques ou magnétiques (résonance magnétique nucléaire).

Il ressort de cette étude bibliographique que pour les applications à la Mécanique des Sols, le plus important n'est pas de savoir si la densité, la viscosité,... est plus grande ou plus petite que la valeur normale de l'eau libre, mais quel est le degré de liberté d'une molécule d'eau dans un état d'adsorption donné ; d'où, l'hypothèse plus récente du modèle de "fluide bidimensionnel". On peut effectivement penser que l'eau adsorbée est dans un état qui évolue couche par couche vers son état normal d'eau libre au fur et à mesure que l'agitation thermique de ses molécules prend le dessus sur l'énergie de liaison due aux forces intermo-

léculaires de l'adsorption ((72) et (73)).

Un des précurseurs de ce genre d'études, DUCLAUX (74), supposait l'existence, dans l'eau libre, d'un groupement moyen de cinq molécules d'eau ("pentahydrat" : une molécule et quatre voisines); ce groupement ne peut évidemment pas exister dans un "fluide bidimensionnel"; des études très récentes (75) dans le domaine de la physique ont conduit à penser à une sorte de polymérisation de l'eau dont la formation est catalysée par des substances ayant une analogie de structure (tétraèdres de coordination) comme le quartz, par exemple; c'est à dire que la structure de l'eau ainsi obtenue serait "induite" par le support solide sur lequel elle se forme. Ce modèle, s'il est pleinement vérifié, serait tout à fait valable pour les premières couches adsorbées de l'eau sur les argiles.

Remarque: L'adsorption de la première couche d'eau doit toutefois être différente selon qu'elle a, comme support, un plan cristallin constitué d'oxygène ou de radicaux OH (types d'argiles T/O ou T/O/T).

IV.A.3.2. Influence des cations échangeables

Sur une même argile, indépendamment donc des faits faisant l'objet de la remarque ci-dessus, l'adsorption dépend de la nature du cation échangeable (par le phénomène de solvatation); il a été prouvé (76), notamment, que le phénomène d'hystérésis, observé lors des cycles "adsorption-désorption", dépend directement de ce cation.

Il semble d'ailleurs certain que l'eau solvate d'abord les cations présents, puis "comble" la surface restante offerte par l'argile par une première couche sur laquelle, ensuite, viennent se déposer d'autres couches successivement.

Bien entendu, lorsque nous avons affaire à une argile gonflante, le phénomène est plus compliqué à décrire du fait de l'expansion cristalline et donc, de la variation de surface spécifique qui l'accompagne.

IV.A.3.3. La détermination des grandeurs énergétiques

On entend par grandeurs énergétiques, toutes les grandeurs thermodynamiques liées au phénomène, y compris les énergies d'activation.

C'est sans doute le domaine le plus fécond en renseignements en ce qui concerne l'adsorption de l'eau; c'est d'ailleurs en évaluant les variations d'entropies partielles liées au phénomène de l'adsorption d'eau sur une kaolinite que MARTIN (67) et BARSHAD (77) en ont déduit les mécanismes d'hydratation selon différents cations (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} ) et l'explication de l'hystérésis que

nous avons signalée plus haut (paragraphe précédent) .

IV.A.3.4. Buts recherchés

Nous nous proposons de déterminer les fonctions thermodynamiques et cinétiques (énergies d'activation) relatives au phénomène d'adsorption de l'eau sur trois argiles types.

Dans ce but, nous avons tracé le plus grand nombre possible de courbes expérimentales (isothermes et isobares) relatives à l'équilibre de cette adsorption, c'est à dire que nos seuls paramètres de contrôle étaient la température et la pression de vapeur d'eau.

Le but final est de pouvoir approcher les relations réelles qui existent entre les propriétés mécaniques des systèmes eau-argile et leur teneur en eau; en effet, ces propriétés mécaniques dépendent de l'état physico-chimique de l'eau et nous avons pensé les expliquer la mobilité (déplacement, diffusion...) de cette eau. (IIIème Partie).

N. B. : De telles méthodes ont déjà été utilisées ((21), (67), (76), (77), (79)...) pour d'autres déterminations telles que l'hydratation des cations échangeables, l'étude du gonflement cristallin, etc., etc....

IV.B. METHODE ET APPAREILLAGE UTILISES

*IV.B.1. Rappels de thermodynamique et de cinétique
à propos de l'adsorption*

IV.B.2. Description de l'appareillage

IV.B.3. Manipulations

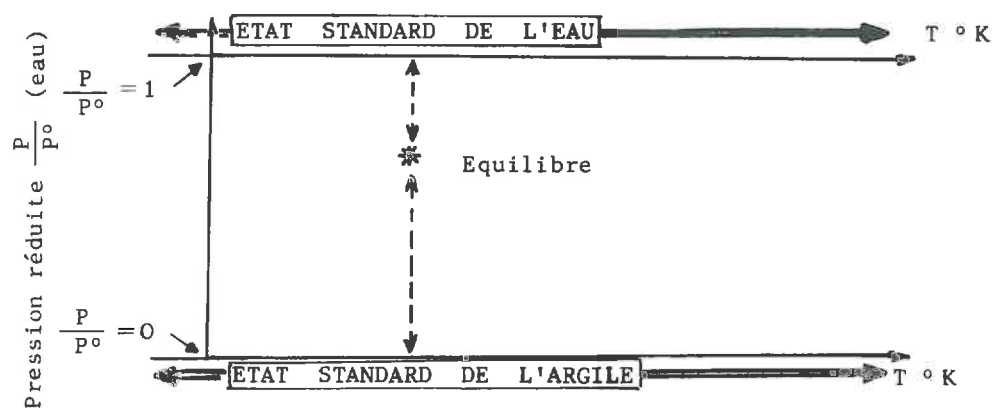
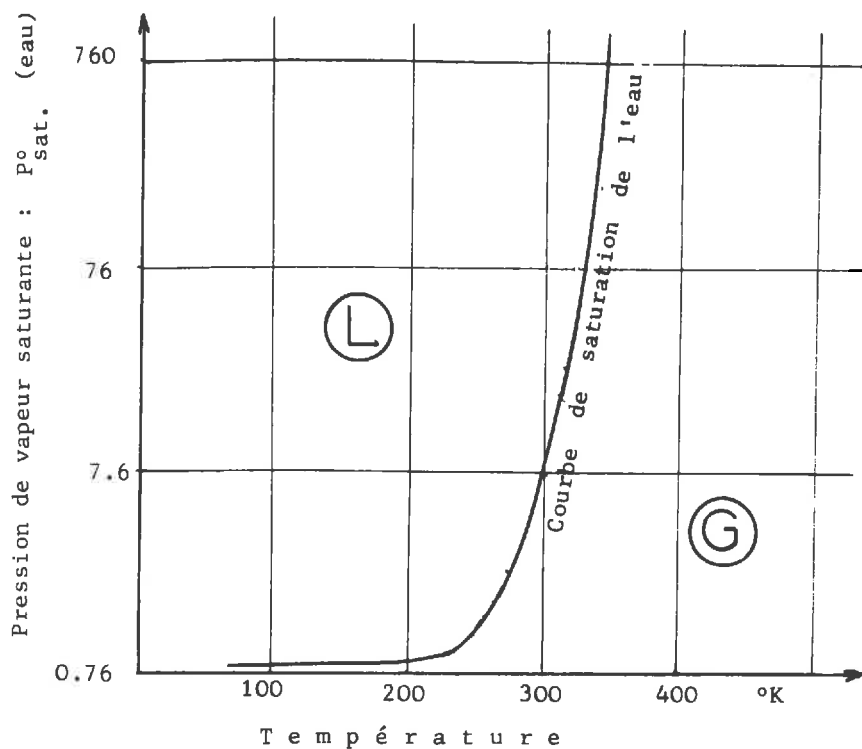


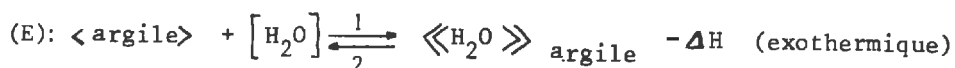
Figure 48 : Choix des états standards; (a) courbe de saturation de l'eau.
(b) diagramme des états standards de l'eau et l'argile.

IV.B.1. RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE ET DE CINÉTIQUE A PROPOS DE L'ADSORPTION

(Réf. (6), (51), (78))

IV.B.1.1. Rappels généraux

Ecrivons l'équilibre d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'argile :



Sens 1 : adsorption ; sens 2 : désorption .

Il nous faut avant tout définir, pour chaque composant, un état de référence (standard) ; tout symbole X, qui se rapporte à cet état sera noté X° .

Choix des états standards : (figure 48)

. Pour l'eau, nous prendrons, comme état standard, celui dans lequel se trouve la vapeur en équilibre avec le liquide pur (courbe de saturation) c'est à dire $\frac{P}{P^\circ} = 1$.

. Pour l'argile, ce sera le matériau pur absolument sec, c'est à dire sous pression de vapeur d'eau nulle. (*)

Ces deux états standards seront pris à la même température T ; si on est amené à faire des calculs à deux températures différentes, on fera les corrections classiques relatives aux effets entropiques.

IV.B.1.2. Equations thermodynamiques générales

La variance de l'équilibre d'adsorption est égale à 2 ; en effet, d'après la règle des phases :

$$\nu = c + 2 - \varphi$$

(*) Théoriquement, le matériau argileux, contenant des ions OH^- , ne peut en toute rigueur, être en équilibre sous pression de vapeur d'eau nulle; toutefois, il reste stable jusqu'à des pressions très faibles qui constitueront, dans notre cas, un état de référence pratique.

$$\left. \begin{array}{l} c : \text{nombre de constituants indépendants} = 2 \\ \varphi : \text{nombre de phases} = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow v = 2$$

C'est à dire que si on se fixe deux paramètres de l'équilibre, les autres sont déterminés.

La condition d'équilibre d'un système s'écrit en exprimant que sa variation d'enthalpie libre est minimale : $d(\Delta G) = 0$ (1)

D'autre part, dans tout équilibre, une grandeur intégrale X et les grandeurs partielles \bar{X}_i sont reliées par la relation suivante :

si m_i est la masse de l'espèce i :

$$\Delta X = X - X^0 = \sum_i m_i \Delta \bar{X}_i = \sum_i m_i (\bar{X}_i - \bar{X}_i^0) \quad (2)$$

On en déduit la relation de GIBBS DUHEM :

$$\sum_i m_i d(\Delta \bar{X}_i) = 0 \quad (3)$$

Remarque : Dans le cas où l'état standard de l'espèce i est un état dans lequel i est pur on aura évidemment : $\bar{X}_i^0 = X_i^0$ (le symbole X_i^0 se rapportant pour l'unité de masse.)

N.B. : Dans ce qui suit, toutes les grandeurs partielles seront ramenées à l'unité de masse (gramme) ; ce seront donc des grandeurs partielles massiques (ou spécifiques) et non des grandeurs partielles molaires, comme il est courant de le faire.

Ce choix est guidé par le fait que l'expression d'une masse d'argile est bien plus suggestive que celle d'une mole.

IV.B.1.3. Application à l'adsorption moléculaire

IV.B.1.3.1. Enthalpies libres partielles massiques d'adsorption

Les variations de l'enthalpie libre partielle massique $\Delta \bar{G}_w$ de l'eau seront déterminées à l'aide des isothermes d'adsorption :

$$\frac{m_w}{m_a} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad , \text{ au moyen de la relation bien}$$

$$\text{connue : } \Delta \bar{G}_w = \frac{R}{M} \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (4)$$

M : masse molaire de $H_2O = 18 \text{ g}$

Connaissant $\Delta \bar{G}_w$, on pourra en déduire $\Delta \bar{G}_a$ par la relation de GIBBS - DUHEM :

En effet :

$$m_w \cdot d(\Delta \bar{G}_w) + m_a \cdot d(\Delta \bar{G}_a) = 0$$

$$\text{ou : } \Delta \bar{G}_a = - \frac{R}{M} T \int_0^P \frac{m_w}{m_a} \cdot d \left[\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) \right] \quad (5)$$

Cette quantité peut être déterminée en calculant l'aire sous l'isotherme d'adsorption tracée dans des coordonnées semi-logarithmiques :

$$\frac{m_w}{m_a} = f(\ln(P/P_o))$$

IV.B.1.3.2. Enthalpies partielles massiques d'adsorption

Pour déterminer $\Delta \bar{H}_w$ et $\Delta \bar{H}_a$ il suffira de connaître la courbe $\Delta H = f \left(\frac{m_w}{m_a} \right)$

Pour cela, on emploiera un réseau d'isotères d'adsorption ($P = f(T)$). Pour une isotère, l'équilibre peut être considéré comme univariant et la loi de CLAPEYRON s'applique :

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) \right]}{d \left[\frac{1}{T} \right]} = - \frac{\Delta H}{R/M} \quad (6)$$

On portera donc $\ln(P)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ et la mesure de la pente de cette courbe nous donnera ΔH qui est la chaleur nécessaire pour faire passer un gramme d'eau de la phase adsorbée à l'état gazeux, c'est à dire $-\Delta \bar{H}_w$. On pourra alors calculer $\Delta \bar{H}_a$ par la relation de GIBBS DUHEM, comme pour $\Delta \bar{G}_a$.

IV.B.1.3.3. Entropies partielles massiques d'adsorption

On les calculera par les équations :

$$\Delta \bar{S}_w = \frac{\Delta \bar{H}_w - \Delta \bar{G}_w}{T} \quad (7)$$

et
$$\Delta \bar{S}_a = \frac{\Delta \bar{H}_a - \Delta \bar{G}_a}{T} \quad (7bis)$$

Remarque : L'entropie de la réaction peut aussi se déterminer en traçant l'isostère

$\frac{m_w}{m_a} = C^{te}$ dans le système de coordonnées $\ln(P) = f\left(\frac{1}{T}\right)$; en effet :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \frac{R}{M} \cdot \ln(P)$$

$$d'où : \ln(P) = \frac{M}{R} \left[\frac{\Delta H}{T} - \Delta S \right] \quad (8)$$

ΔS est donc au facteur $-\frac{M}{R}$ près, l'ordonnée à l'origine de l'isostère.

- Connaissant $\Delta \bar{S}_w$, on peut calculer $\Delta \bar{S}_a$ et donc ΔS .

IV.B.1.4. Utilisation de la méthode B.E.T.

Nous rappellerons simplement la relation théorique de la méthode B.E.T. :

$$\left(\frac{m}{m_1}\right)_w = \frac{C \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + \frac{P}{P_0} (C - 1)\right]} \quad (9)$$

où : m_1 : est la masse d'eau fixée sur l'argile si celle-ci était recouverte entièrement par une seule couche monomoléculaire.

m : est la masse d'eau fixée sur l'argile en plusieurs couche sous la pression réduite $\frac{P}{P_0}$.

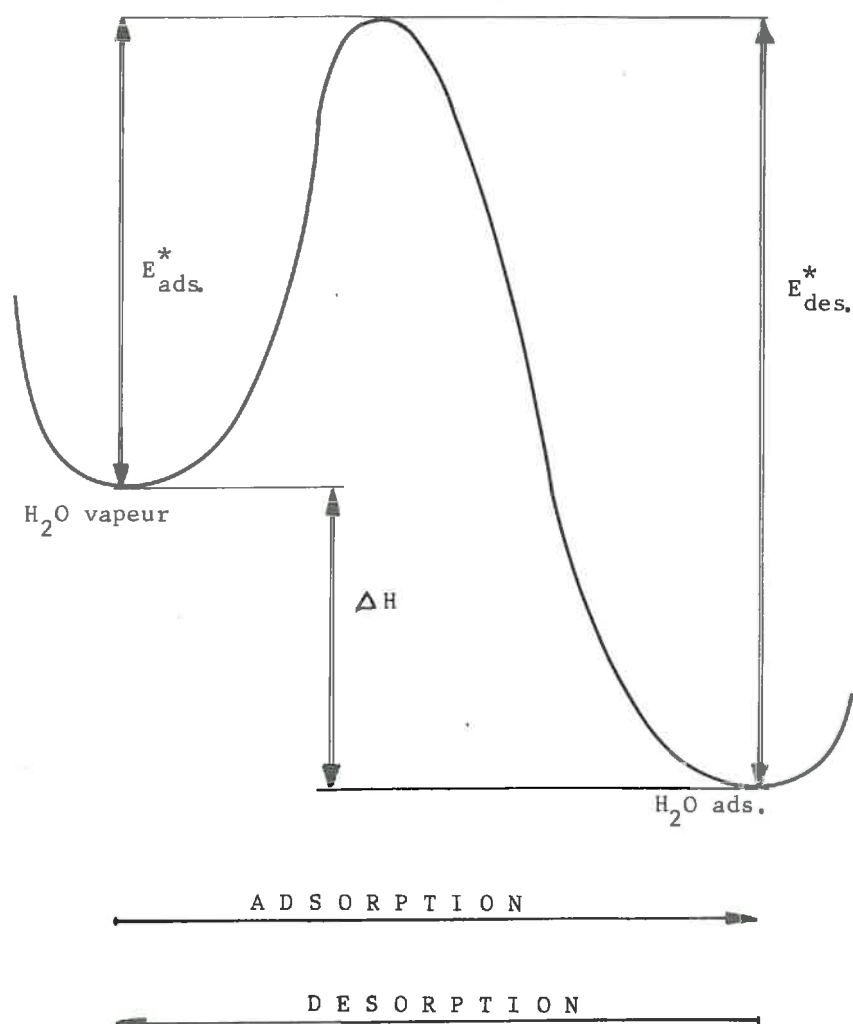


Figure 49 : Chemin énergétique suivi par une molécule d'eau lors de son adsorption ou de sa désorption .

- . C : est une constante du phénomène faisant intervenir la différence entre la chaleur d'adsorption de la première couche et la chaleur de vaporisation de l'eau libre.

$$C = \exp \left[\frac{\Delta H_1 - \Delta H_v}{RT} \right] \quad (10)$$

N.B. : On détermine C par le tracé expérimental d'isothermes d'adsorption.

IV. B.1.5. Energies d'activation d'adsorption

IV.B.1.5.1. Rappels:

La vitesse d'un processus dépend de l'énergie d'activation, c'est à dire de la barrière d'énergie que doivent franchir les entités physico-chimiques participant au phénomène (schéma, figure 49).

L'expression générale de la vitesse d'une transformation $A + B + \dots \rightleftharpoons C\dots$ s'écrit :

$$V_T = k_T f ((A), (B), \dots)$$

où $\left\{ \begin{array}{l} k_T \text{ est la constante de vitesse ne dépendant que de } T \\ (A), (B) \dots, \text{ les concentrations des divers constituants } A, B \dots \end{array} \right.$

Selon la loi d'ARRHENIUS :

$$k_T = A \exp - \frac{E^*}{\frac{RT}{M}} \quad E^* : \text{énergie d'activation massique (rapportée à une molécule d'eau).}$$

Pour un même degré d'avancement de la réaction à deux températures différentes on aura :

$$\frac{V_{T_1}}{V_{T_2}} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \exp \left[- \frac{E^*}{\frac{R}{M}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (11)$$

si nous supposons E^* indépendant de la température.

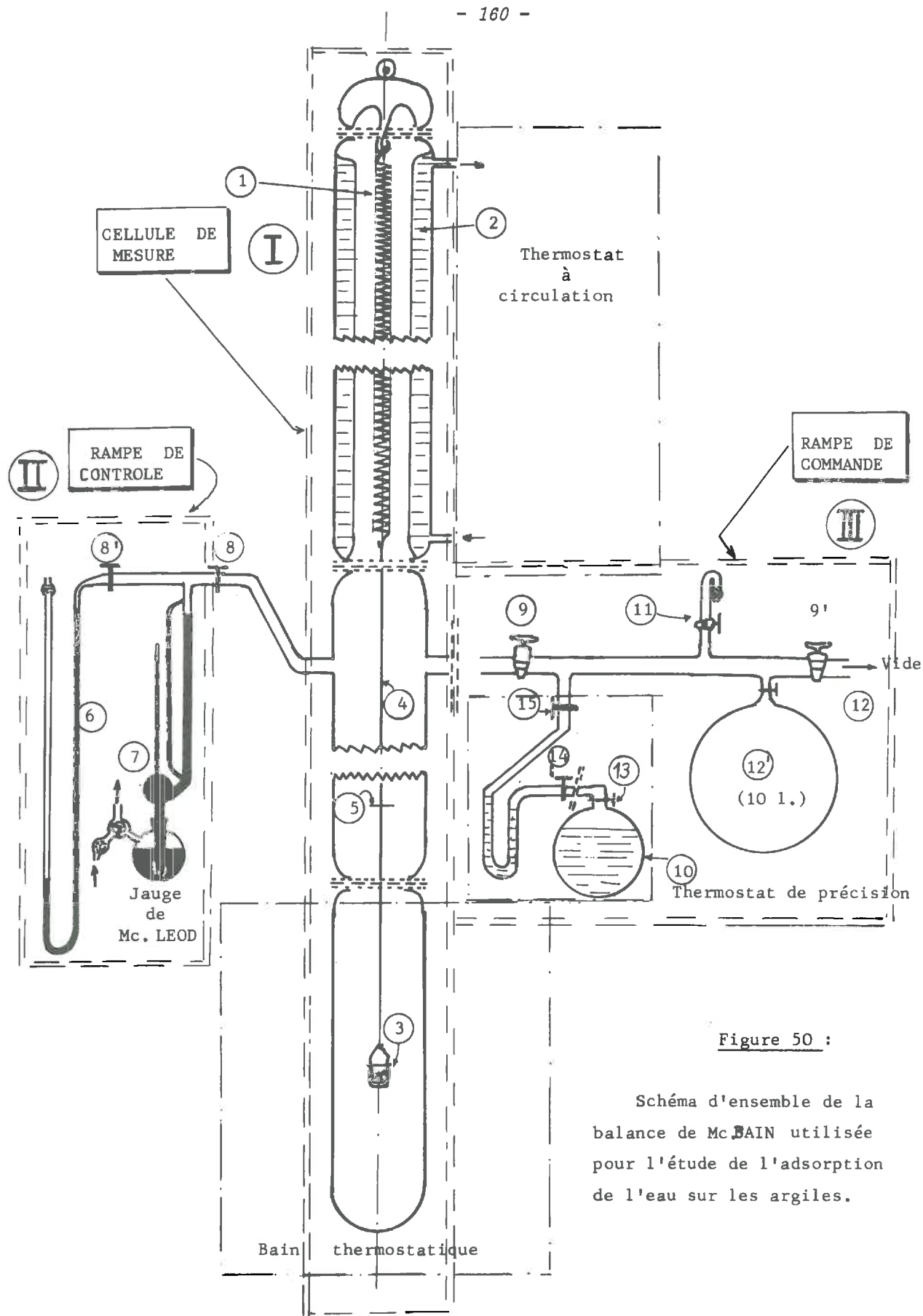


Figure 50 :

Schéma d'ensemble de la balance de Mc. BAIN utilisée pour l'étude de l'adsorption de l'eau sur les argiles.

IV.B.1.5.2. Application à l'adsorption

En étudiant la cinétique de l'adsorption de l'eau sur une argile à différentes températures et pour le même degré d'avancement (c'est à dire pour m_w/m_a donné, on peut tracer la courbe :

$$\log V_T = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

qui doit être théoriquement une droite dont la pente est $-\frac{E_{ads}^*}{R}$

On peut ainsi déterminer l'énergie d'activation pour chaque degré d'avancement et porter ensuite :

$$E_{ads}^* = f\left(\frac{m_w}{m_a}\right)$$

En faisant de même pour la désorption, on peut avoir :

$$E_{des}^* = f\left(\frac{m_w}{m_a}\right)$$

et, comme d'après le schéma 49, $E_{ads}^* = E_{des}^* - \Delta H$, on pourra comparer les valeurs de ΔH obtenues par l'équation (6) (paragraphe I.3.2.) et celles obtenues à partir de mesures cinétiques.

De plus, l'énergie d'activation de désorption joue un rôle particulier dans la mobilité d'une molécule d'eau à l'état correspondant.

IV.B.2. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE (schéma figure 50)

Nous utilisons une thermobalance type Mc. BAIN en verre pyrex comprenant:

- Une colonne contenant un ressort spiral en silice.
- Une rampe de contrôle de pression.
- Un ensemble de réserves fixant les conditions d'adsorption.

IV.B.2.1. Colonne

Elle renferme le ressort en quartz ① thermostaté au moyen d'une circulation d'eau dans une double enveloppe ② ; la température de cette eau est maintenue à 50°C grâce à un thermostat à circulation (commande de régulation assurée par thermomètre à contacts). A ce ressort est suspendue la nacelle porte échantillon en pyrex ③ par le moyen d'une tige de quartz ④ sur laquelle on a placé un repère ⑤ (brin de tungstène: $\varnothing = 5/100$ mm, collé horizontalement) de façon à permettre la mesure, à l'aide d'un cathétomètre au $\frac{1}{50}$ mm, des déplacements verticaux de l'équipage mobile. La température de l'échantillon est fixée par un bain thermostatique précis (thermomètre à contacts).

IV.B.2.2. Rampe de contrôle de pression

Elle sert uniquement à contrôler la pression résiduelle régnant dans l'enceinte lors du dégazage de l'échantillon et lors des essais d'étanchéité effectués après le montage de la colonne. Elle se compose d'un manomètre à mercure (tube en U ⑥) et d'une jauge de Mc. LEOD ⑦ pouvant être isolés par un robinet ⑧ du reste de l'appareil.

IV.B.2.3. Ensemble de réserves

Il est connecté à la cellule de mesure par un robinet ⑨.

En amont de ce robinet se trouvent : - La réserve d'eau permutée 10.

- Une prise d'air 11 pour "casser" le vide.

- Une prise de vide 12 ainsi qu'une "réserve de vide" 12' de 10 l solidaire de la rampe et reliée à une pompe à palettes à deux étages.

La réserve d'eau permutée est noyée dans un thermostat de précision (à $\pm 1/50$ °C) et une série de robinets 13, 14 et 15 permettent les manoeuvres lors du dégazage de cette eau, puis la mise en communication avec la cellule de mesure.

Cette réserve d'eau constitue la "paroi froide" et sa température fixe la pression de vapeur dans toute l'enceinte (pression de vapeur saturante); cette température doit toujours être inférieure à celle de toute autre partie de l'appareil et notamment de l'échantillon. Il est possible, à cet effet, de refroidir le bain du thermostat (par un système de circulation du bain - même dans une enceinte frigorifi-

que) jusqu'aux environs de 0°C ($P_{H_2O} = 4.579$ mm Hg) pour permettre d'effectuer des essais à température ordinaire au niveau de l'échantillon.

IV.B.3. MANIPULATIONS

IV.B.3.1. Étalonnages et Préparations

IV.B.3.1.1. Étalonnage du ressort

Nous avons effectué cet étalonnage dans l'air à 20 et 50°C à l'aide de poids de précision (cf. figure 51). Pour tenir compte de l'éventuelle correction de poussée d'ARCHIMEDE, nous avons ensuite étudié l'influence de la pression résiduelle sur l'équipage mobile. On a pour cela étudié les variations d'allongement du ressort, nacelle vide (essai à blanc) sous différentes pressions de vapeur d'eau. L'erreur relative maximale commise, si on ne fait aucune correction, est de l'ordre de 2.10^{-3} ; or, l'incertitude due à la visée du repère par le cathétomètre au $\frac{1}{50}$ ème de mm est trois fois plus grande.

On peut donc négliger cette correction et on a finalement adopté la courbe d'étalonnage dans l'air de la figure page 164, supposant que, dans le domaine de pressions où l'on travaille, la constante de proportionnalité du ressort n'est pas modifiée.

IV.B.3.1.2. Les valeurs des pressions saturantes de vapeur d'eau qui ont été adoptées (fonction de la température de la "paroi froide") sont celles que d'après le "HANDBOOK of CHEMISTRY & PHYSICS (54^e ed) (80), page D.92 ; nous reproduisons ici (tableau IX, page 165) ce document.

IV.B.3.1.3. Préparation de l'échantillon

L'échantillon d'argile, avant d'être pesé et placé dans la nacelle, a séjourné 48 h sous une cloche à vide (vide primaire) en présence de pentoxyde de diphosphore P_2O_5 . Il est donc relativement bien desséché ; il doit ensuite être dégazé, ce qui se fait en même temps que le dégazage de la cellule elle même.

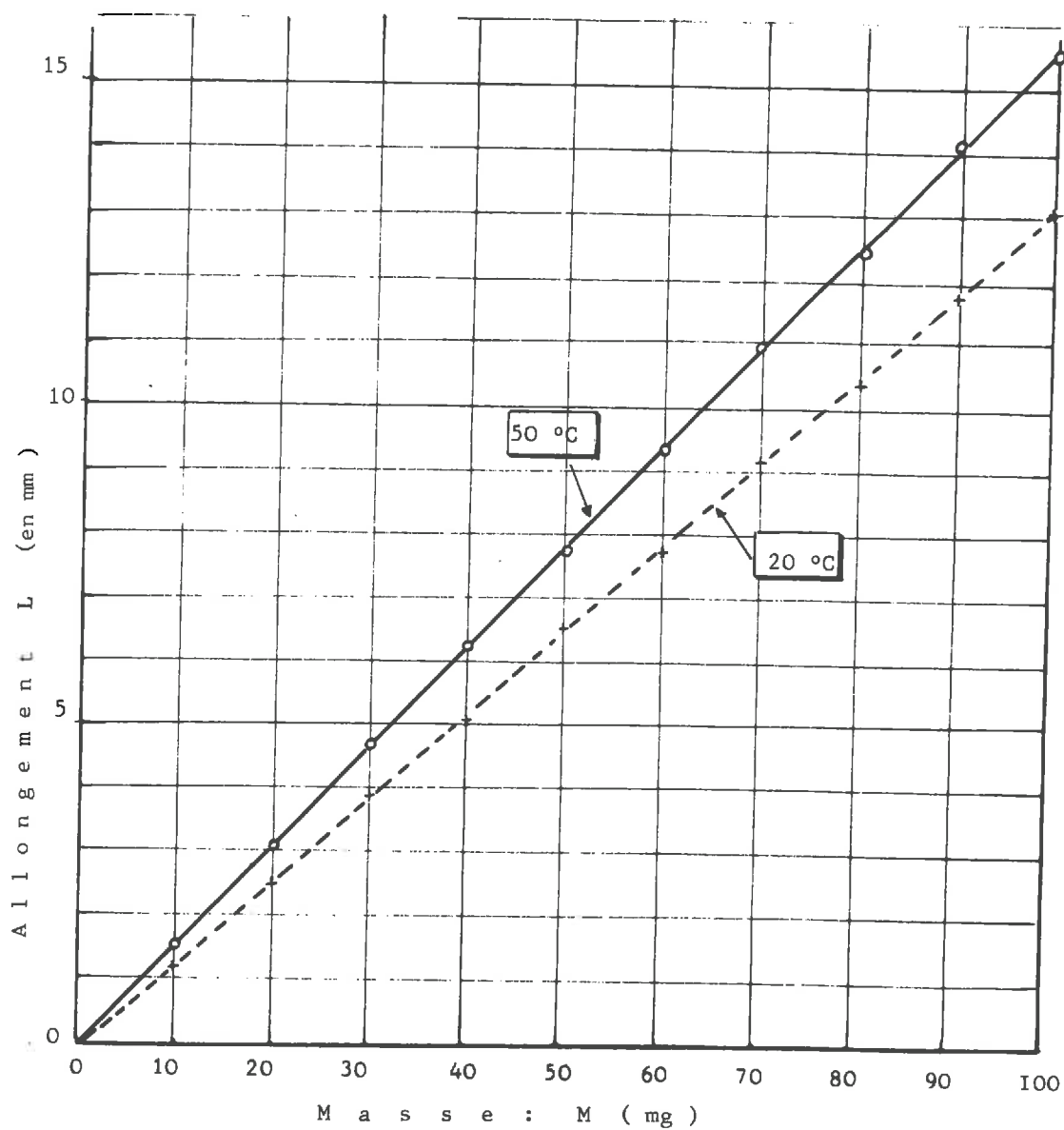


Figure 51 : Courbes d'étalonnage du ressort en quartz de la balance de Mc.BAIN à 20 °C et 50 °C ; mesures faites dans l'air.

$$\begin{array}{c}
 \text{masse} \swarrow M = k_{\text{st}} L \searrow \text{allongement} \quad (\text{à } t \text{ } ^\circ\text{C}) \\
 \text{on a : } k_{50^\circ\text{C}} = 6.49 \text{ mg } \text{mm}^{-1}
 \end{array}$$

T A B L E A U IX

PRESSION DE VAPEUR SATURANTE DE L'EAU
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (de - 15°C à 101°C)

(d'après (80))

Temp. °C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	Temp. °C	0.0	0.2	0.4
-15	1.436	1.414	1.390	1.368	1.345	42	61.50	62.14	62.80
-14	1.560	1.534	1.511	1.485	1.460	43	64.80	65.48	66.16
-13	1.691	1.665	1.637	1.611	1.585	44	68.26	68.97	69.69
-12	1.834	1.804	1.776	1.748	1.720	45	71.88	72.62	73.36
-11	1.987	1.955	1.924	1.893	1.863	46	75.65	76.43	77.21
-10	2.149	2.116	2.084	2.050	2.018	47	79.60	80.41	81.23
-9	2.326	2.289	2.254	2.219	2.184	48	83.71	84.56	85.42
-8	2.514	2.475	2.437	2.399	2.362	49	88.02	88.90	89.79
-7	2.715	2.674	2.633	2.593	2.553	50	92.51	93.5	94.4
-6	2.931	2.887	2.843	2.800	2.757	51	97.20	98.2	99.1
-5	3.163	3.115	3.069	3.022	2.976	52	102.09	103.1	104.1
-4	3.410	3.359	3.309	3.259	3.211	53	107.20	108.2	109.3
-3	3.673	3.620	3.567	3.514	3.461	54	112.51	113.6	114.7
-2	3.956	3.898	3.841	3.785	3.730	55	118.04	119.1	120.3
-1	4.258	4.196	4.135	4.075	4.016	56	123.80	125.0	126.2
0	4.579	4.513	4.448	4.385	4.320	57	129.82	131.0	132.3
0	4.579	4.647	4.715	4.785	4.855	58	136.08	137.3	138.5
1	4.926	4.998	5.070	5.144	5.219	59	142.60	143.9	145.2
2	5.294	5.370	5.447	5.525	5.605	60	149.38	150.7	152.1
3	5.685	5.766	5.848	5.931	6.015	61	156.43	157.8	159.3
4	6.101	6.187	6.274	6.363	6.453	62	163.77	165.2	166.8
5	6.543	6.635	6.728	6.822	6.917	63	171.38	172.9	174.5
6	7.013	7.111	7.209	7.309	7.411	64	179.31	180.9	182.5
7	7.513	7.617	7.722	7.828	7.936	65	187.54	189.2	190.9
8	8.045	8.155	8.267	8.380	8.494	66	196.09	197.8	199.5
9	8.609	8.727	8.845	8.965	9.086	67	204.96	206.8	208.6
10	9.209	9.333	9.458	9.585	9.714	68	214.17	216.0	218.0
11	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380	69	223.73	225.7	227.7
12	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085	70	233.7	235.7	237.7
13	11.231	11.379	11.528	11.680	11.833	71	243.9	246.0	248.2
14	11.987	12.144	12.302	12.462	12.624	72	254.6	256.8	259.0
15	12.788	12.953	13.121	13.290	13.461	73	265.7	268.0	270.2
16	13.634	13.809	13.987	14.166	14.347	74	277.2	279.4	281.8
17	14.530	14.715	14.903	15.092	15.284	75	289.1	291.5	294.0
18	15.477	15.673	15.871	16.071	16.272	76	301.4	303.8	306.4
19	16.477	16.685	16.894	17.105	17.319	77	314.1	316.6	319.2
20	17.535	17.753	17.974	18.197	18.422	78	327.3	330.0	332.8
21	18.650	18.880	19.113	19.349	19.587	79	341.0	343.8	346.6
22	19.827	20.070	20.316	20.565	20.815	80	355.1	358.0	361.0
23	21.068	21.324	21.583	21.845	22.110	81	369.7	372.6	375.6
24	22.377	22.648	22.922	23.198	23.476	82	384.9	388.0	391.2
25	23.756	24.039	24.326	24.617	24.912	83	400.6	403.8	407.0
26	25.209	25.509	25.812	26.117	26.426	84	416.8	420.2	423.6
27	26.739	27.055	27.374	27.696	28.021	85	433.6	437.0	440.4
28	28.349	28.680	29.015	29.354	29.697	86	450.9	454.4	458.0
29	30.043	30.392	30.745	31.102	31.461	87	468.7	472.4	476.0
30	31.824	32.191	32.561	32.934	33.312	88	487.1	491.0	494.7
31	33.695	34.082	34.471	34.864	35.261	89	506.1	510.0	513.9
32	35.663	36.068	36.477	36.891	37.308	90	525.76	529.77	533.80
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.457	91	546.05	550.18	554.35
34	39.898	40.344	40.796	41.251	41.710	92	566.99	571.26	575.55
35	42.175	42.644	43.117	43.595	44.078	93	588.60	593.00	597.43
36	44.563	45.054	45.549	46.050	46.556	94	610.90	615.44	620.01
37	47.067	47.582	48.102	48.627	49.157	95	633.90	638.59	643.30
38	49.692	50.231	50.774	51.323	51.879	96	657.62	662.45	667.31
39	52.442	53.009	53.580	54.156	54.737	97	682.07	687.04	692.05
40	55.324	55.91	56.51	57.11	57.72	98	707.27	712.40	717.56
41	58.34	58.96	59.58	60.22	60.86	99	733.24	738.53	743.85
						100	760.00	765.45	770.93
						101	787.57	793.18	798.82

Les robinets (15) et (11) étant fermés on établit lentement le vide dans l'enceinte (par réglage progressif du lest d'air de la pompe à palettes) jusqu'à atteindre un vide meilleur que 2.10^{-3} , mesuré à la jauge de Mc LEOD. A ce moment, on ferme le robinet (8) pour isoler la rampe de contrôle de la cellule (risque de contamination par vapeur de mercure) et on élève progressivement la température de l'échantillon de la température ambiante à 95°C. On laisse dégazer pendant 24 h.

IV.B.3.1.4. Dégazage de l'eau permutée

Nous avons utilisé de l'eau permutée (désionisée) comme réserve d'adsorbat. Cette eau doit être dégazée. Pour cela, le ballon-réserve muni d'un robinet (14) (50 cm^3) est placé dans le bac "freezer" (-15°C) d'un appareil frigorifique et relié à une unité de pompage (10 mm Hg) ; on effectue deux ou trois cycles de gel-ébullition sous ce même vide. On remonte ensuite la réserve d'eau à sa place sur la rampe de commande.

IV.B.3.2. Conduite d'une manipulation

IV.B.3.2.1. Tracé d'une isotherme

Après la phase de dégazage, on règle la température de l'échantillon à la valeur désirée (comprise entre la température minimale de la réserve d'eau et 95°C.

a) Adsorption. La température de l'eau étant réglée au plus bas possible (réfrigération), on met la réserve d'eau en communication avec l'enceinte de mesure. Après avoir attendu que l'équilibre soit réalisé, on augmente par paliers la température de l'eau, donc sa pression dans l'enceinte et on note les variations de masse correspondantes de l'échantillon à chaque étape d'équilibre.

b) Désorption. On règle cette fois la température de l'eau de façon qu'elle soit égale à celle de l'échantillon, puis, après avoir mis en communi-

cation l'eau et la cellule de mesure, on attend que l'équilibre soit réalisé^{*}. Ensuite, on abaisse par paliers la température de l'eau de façon à provoquer la désorption et on note les variations de masse correspondantes entre chaque palier d'équilibre.

IV.B.3.2.2. Tracé d'une isobare

Cette manipulation se fait en réglant une fois pour toutes la température de la réserve d'eau, donc en imposant sa pression ($\theta_w \ll 95^\circ \text{C}$).

a) Adsorption. La température de départ est choisie la plus haute possible pour l'échantillon (95°C) et on l'abaisse par paliers jusqu'à celle de l'eau après avoir attendu, chaque fois, que l'équilibre se soit réalisé.

b) Désorption. La température initiale de l'échantillon est égale à celle de l'eau et on augmente celle de l'échantillon toujours avec les mêmes précautions.

$$\text{En somme:} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \theta_a = C^{te} & : \text{ isotherme} \\ \theta_w = C^{te} & : \text{ isobare} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{ll} \theta_w \nearrow & : \text{ adsorption} \\ \theta_w \searrow & : \text{ désorption} \\ \theta_a \nearrow & : \text{ désorption} \\ \theta_a \searrow & : \text{ adsorption} \end{array} \right.$$

A partir de ces données expérimentales, on pourra tracer les courbes isothermes (masse constante).

IV.B.3.2.3. Tracé des courbes cinétiques d'adsorption-désorption

Le véritable tracé se fera sous pression constante ($\theta_w = C^{te}$) et à diverses températures en partant d'un état bien déterminé; le plus souvent, cet état sera

^{*} Si, pour une manipulation d'adsorption, le premier équilibre est assez vite atteint, sous $P/P_0 \ll 1$ (environ 2 à 3 heures), pour une manipulation de désorption, ($P/P_0 \neq 1$) il faut attendre, selon les argiles, jusqu'à 48 heures pour obtenir la saturation préalable; en fait, on portera l'eau à une température légèrement supérieure à celle de l'argile (environ 5°C) pendant un temps variant entre 5 et 10 minutes.

l'argile sèche (pour l'adsorption) à laquelle on imposera au temps $t = 0$, la pression P/P_0 , instantanément.

Pour la désorption, nous partirons de l'état d'équilibre obtenu lorsqu'on met le matériau et l'eau à la même température ($P/P_0 = 1$), on fermera ensuite le robinet établissant cette communication (15); puis, on refroidit l'eau dans sa réserve jusqu'à la température correspondant à la pression de vapeur saturante désirée; enfin, on ouvre à nouveau le robinet (15) au temps qui sera noté $t = 0$.

IV.C. RESULTATS EXPERIMENTAUX . INTERPRETATIONS

IV.C.1. Résultats et calculs thermodynamiques

IV.C.2. Résultats et calculs de cinétique

IV.C.3. Commentaires sur les résultats obtenus

IV.C.4. Conclusions

IV.C.1. RESULTATS ET CALCULS THERMODYNAMIQUES

IV.C.1.1. Données expérimentales brutes

Nous avons effectué des essais d'adsorption de vapeur d'eau sur trois argiles types:*

kaolinite - Na⁺
illite - Na⁺
bentonite - Na⁺ **

IV.C.1.1.1. Isothermes d'adsorption

Pour chacune de ces trois argiles, nous avons tracé les isothermes correspondant aux températures d'échantillon suivantes:

θ_a	=	27 °C	soit	300 °K
		57 °C	"	330 °K
		87 °C	"	360 °K

Les tableaux X , XI , XII représentent les résultats obtenus.

IV.C.1.1.2. Isobares d'adsorption

(tableaux XIII, XIV, XV, XVI, XVII)

De même, des essais sous $P_{H_2O} = C^{te}$ ont été effectués aux valeurs suivantes:

P_{H_2O}	=	4.6 mm Hg	soit	θ_w	=	0 °C
		17.5 "	"	"		20 °C
		55.3 "	"	"		40 °C
		149.4 "	"	"		60 °C
		355.1 "	"	"		80 °C

Nous avons ainsi pu tracer pour chaque type d'argile , le réseau de courbes expérimentales (isothermes et isobares: figures 52 à 54).

* La préparation des argiles par échanges ioniques a été effectuée suivant la technique décrite au chapitre III.B de cette IIème Partie.

** Pour l'interprétation des résultats relatifs à la bentonite, il faudra être très prudent du fait qu'elle représente le cas particulier des argiles gonflantes.

ADSORPTION ISOTHERME DE VAPEUR D'EAU A 27 °C ($P_o = 26.74 \text{ mm Hg}$)

θ_w (°C)	T_w (°K)	P/P_o	$-\log_{10}(P/P_o)$	T e n e u r e n e a u : $W\% = m_w/m_a \times 100$		
				KAOLINITE- Na^+	ILLITE- Na^+	BENTONITE- Na^+
0	273	0.171	0.767	2.43	6.81	7.94
5	278	0.245	0.611	4.24	7.82	9.44
10	283	0.345	0.462	5.20	9.55 (?)	10.09
15	288	0.478	0.321	6.52	9.72	12.24
20	293	0.656	0.183	7.85	10.87	24.46
22	295	0.742	0.130	8.80	12.58	30.65
24	297	0.836	0.078	10.86	18.17	32.09
25	298	0.888	0.052	11.61	27.96 (?)	34.43
26	299	0.943	0.025	15.38	33.61	39.82
27	300	1.000	0.000	-	-	-

T A B L E A U X I

ADSORPTION ISOTHERME DE VAPEUR D'EAU A 57 °C ($P_o = 129.8 \text{ mm Hg}$)

θ_w (°C)	T_w (°K)	P/P_o	$-\log_{10}(P/P_o)$	Teneur en eau: $W\% = m_w/m_a \times 100$		
				KAOLINITE- Na^+	ILITE- Na^+	BENTONITE- Na^+
0	273	0.035	1.456	0.41	2.36	4.0
10	283	0.071	1.149	0.93	3.07	4.23
20	293	0.135	0.870	1.81	3.78	4.81
30	303	0.246	0.609	2.65	4.41	5.36
40	313	0.426	0.371	3.32	5.12	6.41
45	318	0.555	0.256	3.82	5.14
50	323	0.714	0.146	4.55	6.18	12.62
52	325	0.788	0.103	4.85	7.23	20.53
54	327	0.868	0.061	6.82	12.09	22.00
55	328	0.911	0.040	8.31	15.83	24.45
56	329	0.956	0.020	12.43	25.28	36.15
57	330	1.000	0.000	-	-	-

ADSORPTION ISOTHERME DE VAPEUR D'EAU A 87 °C ($P_0 = 468.7 \text{ mm Hg}$)

θ_w (°C)	T (°K)	P/P ₀	$-\log_{10}(P/P_0)$	T e n e u r e n e a u : W% = $\frac{m}{m_w} \times 100$	
				KAOLINITE-Na ⁺	ILLITE-Na ⁺ BENTONITE-Na ⁺
0	273	0.010	2.000	< 0.2	< 0.2 0.45
10	283	0.019	1.721	< 0.2	0.25 0.90
20	293	0.037	1.432	0.31	0.60 1.20
30	303	0.068	1.167	0.43	0.82 1.63
40	313	0.118	0.928	0.52	1.23 2.55
50	323	0.198	0.703	0.70	1.45 3.09
60	333	0.314	0.503	1.19	1.77 3.48
70	343	0.485	0.314	1.41	2.43 4.00
80	353	0.758	0.120	2.26	3.06 8.42
82	355	0.822	0.085	2.63	3.94 12.45
85	358	0.925	0.034	7.64	10.34 13.96
86	359	0.980	0.009	17.77	19.31 24.53
87	360	1.000	0.000	-	- -

T A B L E A U XIII

ADSORPTION ISOBARE DE VAPEUR D'EAU SOUS $P_0 = 4.6 \text{ mm Hg}$ ($\theta_w = 0^\circ \text{C}$)

θ_a ($^\circ \text{C}$)	T_a ($^\circ \text{K}$)	P/P_0	$-\log_{10}(P/P_0)$	Teneur en eau: W% = $\frac{m}{w} \times 100$	
				KAOLINITE- Na^+	ILLITE- Na^+ BENTONITE- Na^+
95	368	0.007	2.142	< 0.2	< 0.2
90	363	0.009	2.061	< 0.2	0.40
80	353	0.013	1.891	< 0.2	0.50
70	343	0.020	1.710	0.41	0.98
60	333	0.031	1.513	0.49	1.52
50	323	0.049	1.305	0.83	2.98
40	313	0.083	1.082	1.46	4.10
30	303	0.144	0.842	1.97	5.82
20	293	0.261	0.582	4.68	8.93
10	283	0.497	0.303	8.81	11.82
5	278	0.700	0.154	13.04	16.53
3	276	0.805	0.093	15.63	25.20
2	275	0.865	0.062	17.96	31.86
1	274	0.930	0.031	21.87	40.23
0	273	1.000	0.000	-	-

> 50%

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ADSORPTION ISOBARE DE VAPEUR D'EAU SOUS $P_o = 17.5 \text{ mm. Hg}$ ($\theta_w = 20^\circ \text{C}$)

$\theta_a (^\circ \text{C})$	$T_a (^\circ \text{K})$	P/P_o	$-\log_{10}(P/P_o)$	Teneur en eau: $WZ = m_w/m_a \times 100$		
				KAOLINITE- Na^+	ILLITE- Na^+	BENTONITE- Na^+
95	368	0.028	1.558	< 0.2	0.24	1.09
90	363	0.033	1.478	0.30	0.26	1.52
80	353	0.049	1.307	0.91	1.09	2.18
70	343	0.075	1.125	1.39	2.10	2.91
60	333	0.117	0.931	1.78	2.96	3.98
50	323	0.190	0.722	2.41	4.58	5.43
40	313	0.317	0.498	3.56	5.72	7.38
30	303	0.551	0.258	6.00	8.87	12.71
25	298	0.738	0.132	9.41	14.32	32.08
23	296	0.832	0.079	11.24	19.78	36.10
22	295	0.884	0.052	13.34	24.50	40.09 (?)
21	294	0.940	0.027	18.07	32.30	48.00
20	293	1.000	0.000	-	-	-

T A B L E A U XV

ADSORPTION ISOBARE DE VAPEUR D'EAU SOUS $P_o = 55.3 \text{ mm Hg}$ ($\theta_u = 40^\circ \text{C}$)

$\theta_a (^\circ \text{C})$	$T_a (^\circ \text{K})$	P/P_o	$-\log_{10}(P/P_o)$	Teneur en eau: $W\% = \frac{m}{m_a} \times 100$		
				KAOLINITE- Na^+	ILLITE- Na^+	BENTONITE- Na^+
95	368	0.087	1.059	< 0.2	0.32	1.21
90	363	0.105	0.978	< 0.2	0.92	1.43
80	353	0.156	0.807	1.2	1.48	3.00
70	343	0.237	0.625	1.72	2.19	4.08
60	333	0.370	0.430	2.56	3.98	4.81
50	323	0.598	0.224	4.74	5.95	9.56
45	318	0.770	0.113	7.03	8.97	24.32
43	316	0.854	0.067	8.97	14.82	28.48
42	315	0.900	0.045	10.40	18.75	29.89
41	314	0.948	0.023	13.82	28.58	# 50%
40	313	1.000	0.000	-	-	-

ADSORPTION ISOBARE DE VAPEUR D'EAU SOUS $P_o = 149.4 \text{ mm Hg}$ ($\theta_w = 60^\circ \text{C}$)

θ_a ($^\circ \text{C}$)	T_a ($^\circ \text{K}$)	P/P_o	$-\log_{10}(P/P_o)$	Teneur en eau: $w\% = m_w/m_a \times 100$		
				KAOLINITE- Na^+	ILLITE- Na^+	BENTONITE- Na^+
95	368	0.236	0.628	0.51	0.64	2.24
90	363	0.284	0.546	0.72	1.18	2.81
85	358	0.345	0.462	1.21	2.08	3.95
80	353	0.421	0.376	1.72	3.04	4.20
75	348	0.517	0.286	2.15	3.08	5.63
70	343	0.639	0.194	3.34	3.96	8.00 (?)
65	338	0.797	0.098	4.19	5.61	18.51
63	336	0.872	0.059	5.80	9.54	21.52
62	335	0.912	0.040	6.20	13.00 (?)	23.39
61	334	0.955	0.020	10.96	20.80	32.00
60	333	1.000	0.000	-	-	-

T A B L E A U XVII

ADSORPTION ISOBARE DE VAPEUR D'EAU SOUS $P_o = 355.1 \text{ mm Hg}$ ($\theta_u = 80^\circ \text{C}$)

$\theta_a (^\circ \text{C})$	$T_a (^\circ \text{K})$	P/P_o	$-\log_{10}(P/P_o)$	Teneur en eau: $W\% = \frac{m_w}{m_a} \times 100$		
				KAOLINITE- Na^+	ILLITE- Na^+	BENTONITE- Na^+
95	368	0.560	0.251	0.4	0.3	3.75
93	366	0.603	0.219	0.72	0.86	4.52
91	364	0.650	0.187	1.34	0.98 (?)	5.22
89	362	0.702	0.154	1.56	1.83	6.38
87	360	0.758	0.120	2.13	2.41	9.32
85	358	0.819	0.086	2.63	4.13	12.87
83	356	0.886	0.053	4.73	8.69	14.07
82	355	0.923	0.034	6.49	11.40	15.38
81	354	0.961	0.017	11.22	16.70 (?)	29.34
80	353	1.000	0.000	-	-	-

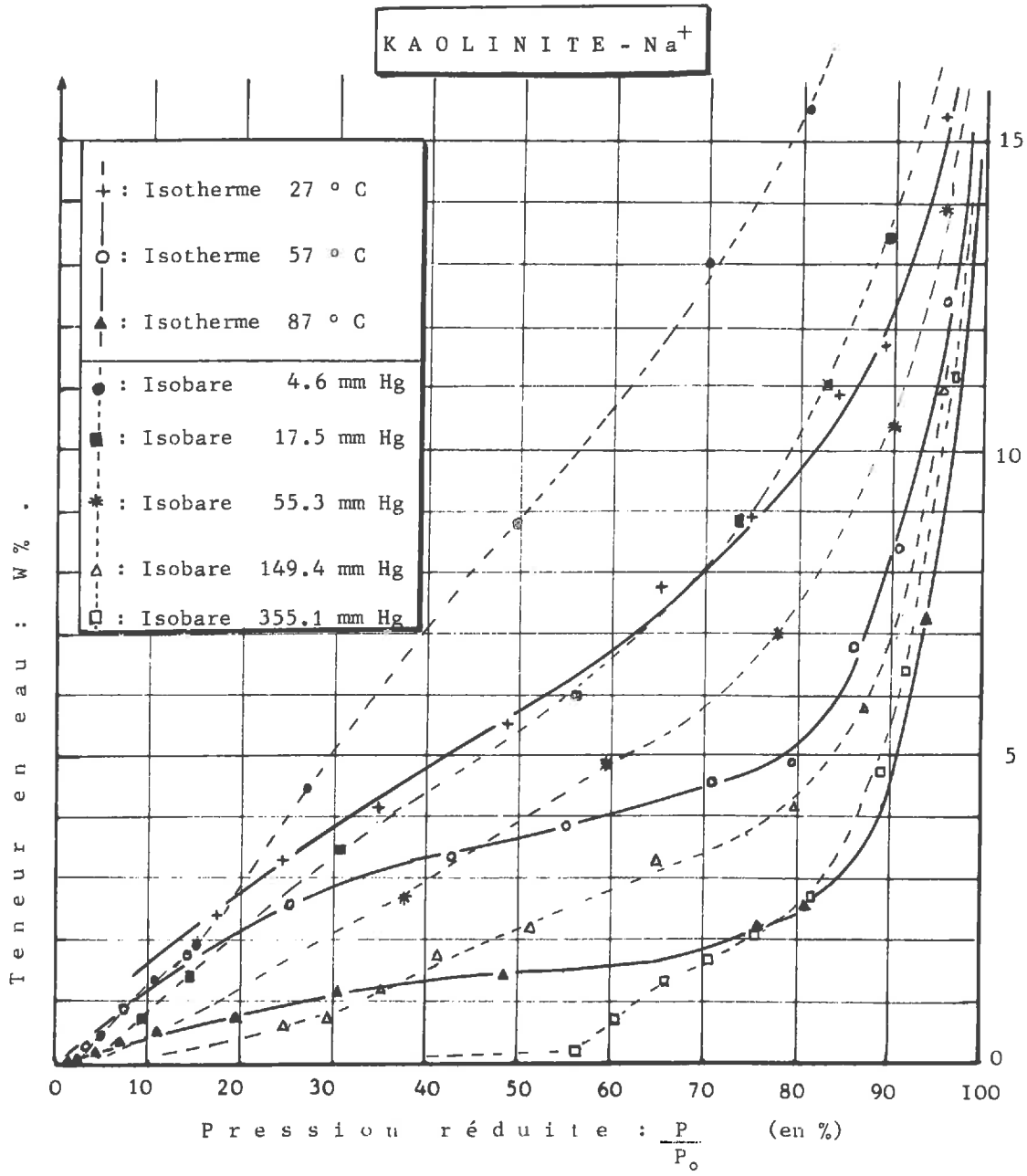


Figure 52 : Réseaux d'isothermes et d'isobares d'adsorption de la vapeur d'eau sur une kaolinite-Na⁺.

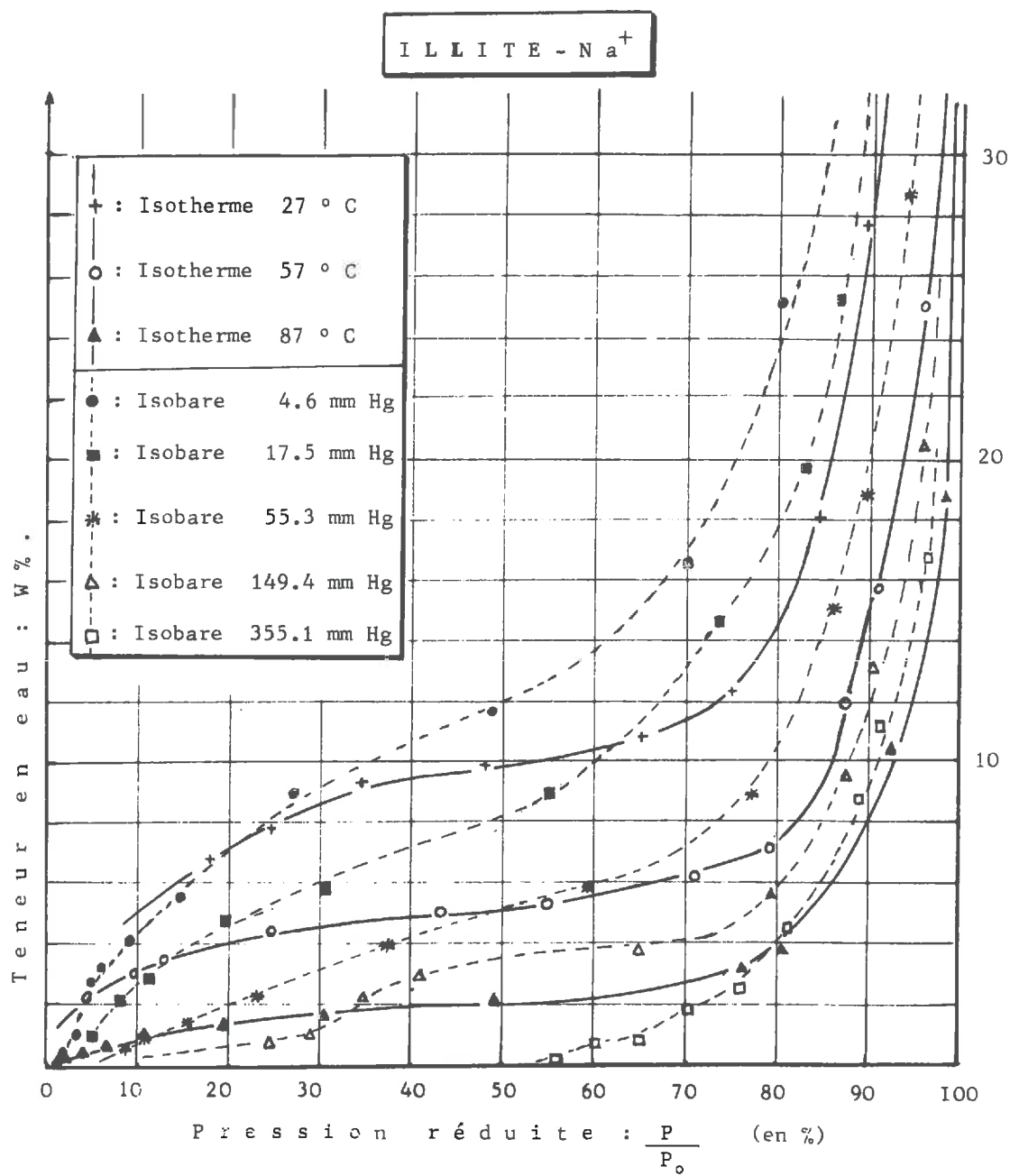


Figure 53 : Réseaux d'isothermes et d'isobares d'adsorption de la vapeur d'eau sur une illite-Na⁺.

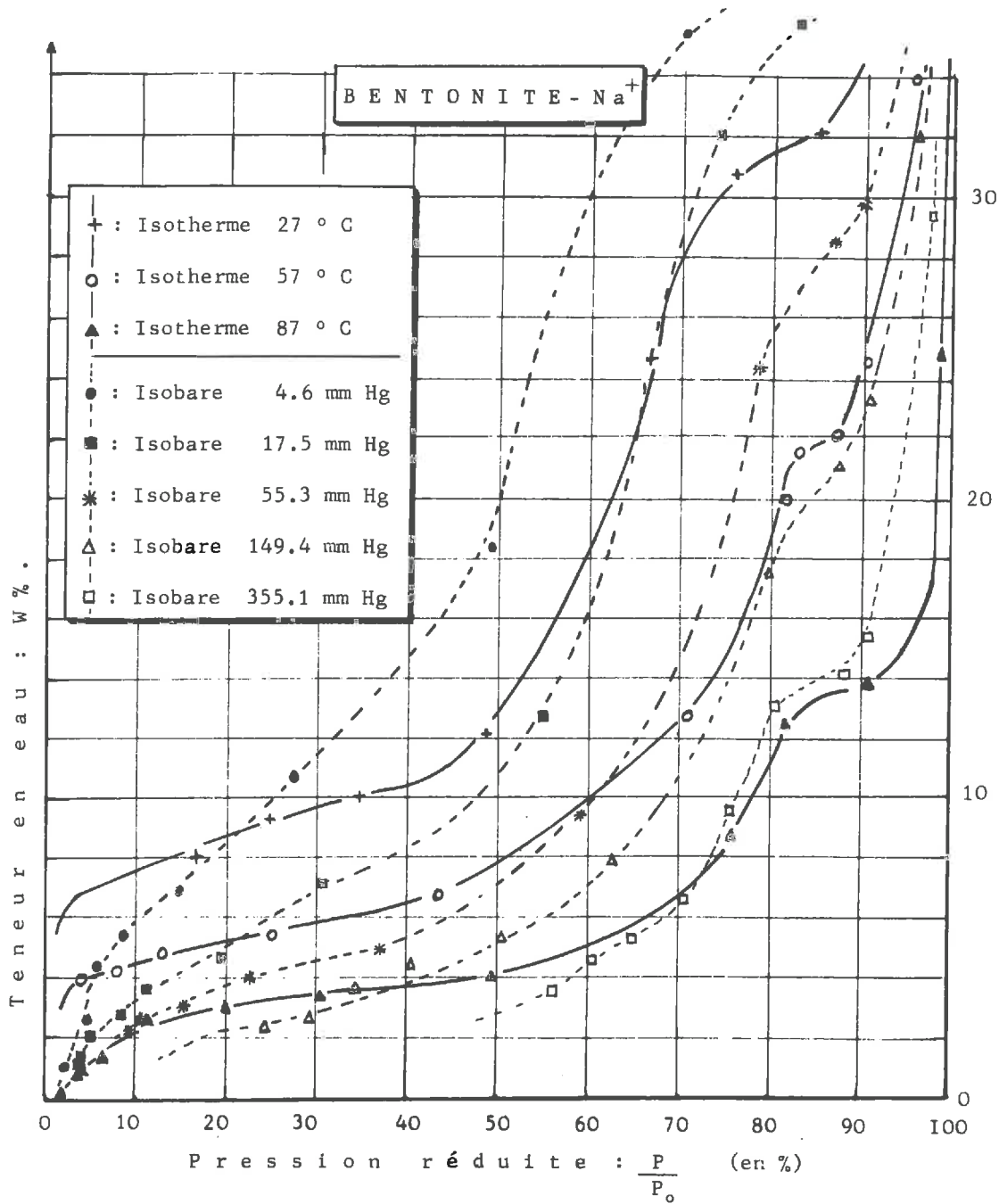


Figure 54 : Réseaux d'isothermes et d'isobares d'adsorption de la vapeur d'eau sur une bentonite-Na⁺.

IV.C.1.2 Résultats thermodynamiques

IV.C.1.2.1. Enthalpies libres partielles massiques

d'adsorption: $\Delta\bar{G}_w$ & $\Delta\bar{G}_a$

En employant les méthodes de calculs thermodynamiques exposées dans le chapitre précédent, nous avons calculé $\Delta\bar{G}_w$ et $\Delta\bar{G}_a$ en fonction de W%, la teneur en eau, pour chaque type d'argile, (figures 55 à 58).

N. B. : a)- Toutes les grandeurs thermodynamiques ont été rapportées à une température standard de 300 °K (27 °C) , en tenant compte de la correction due aux termes $T \cdot \Delta\bar{S}_w = T(\bar{S}_w - S_w^\circ)$.

Ces corrections sont faites à l'aide des tables de valeurs des fonctions thermodynamiques de l'eau (80).

b)- Pour calculer $\Delta\bar{G}_a$, nous avons utilisé la méthode des trapèzes corrigée pour évaluer l'intégrale intervenant lors de l'application de la relation de GIBBS-DUHEM (forme différentielle).

IV.C.1.2.2. Détermination de $\Delta\bar{H}_w$ & $\Delta\bar{S}_w$ à partir du tracé des isostères d'adsorption

IV.C.1.2.2.1. Tracé des isostères: A partir des courbes expérimentales, nous pouvons tracer les courbes isostères dans le système de coordonnées $(\log P, \frac{1}{T})$ pour en déduire, comme nous l'avons exposé, les valeurs de $\Delta\bar{H}_w$ et de $\Delta\bar{S}_w$ (formule (8), chapitre précédent).

Nous avons choisi les valeurs: W = 0.5 %
 1 "
 5 "
 10 "
 20 "

Remarque: Le tracé des isostères (figures 59 à 61) montre encore une fois que la bentonite est toujours " l'élément perturbateur " d'une série d'argiles; en effet, pour les deux autres argiles, les points expérimentaux s'alignent à peu près correctement, pour une même teneur en eau; la bentonite, elle, donne des points tels qu'il est impossible de tracer des isostères rectilignes. Cela prouve que ΔH varie avec la température de manière non négligeable dans ce cas. Nous verrons plus loin (IV.C.3) comment on peut interpréter ce phénomène.

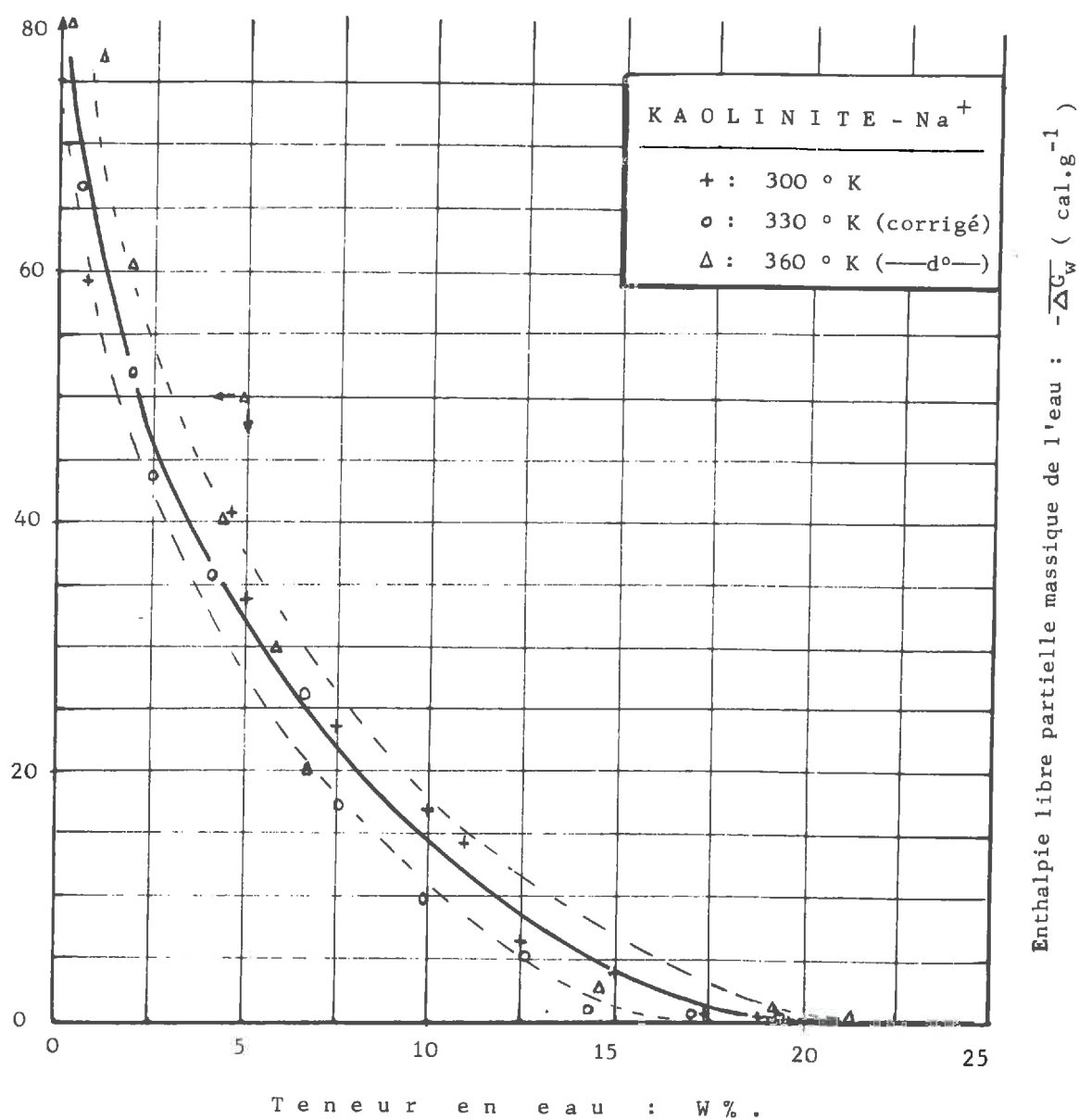


Figure 55 : Enthalpie libre partielle massique de l'eau en fonction de la teneur en eau d'une kaolinite-Na⁺.

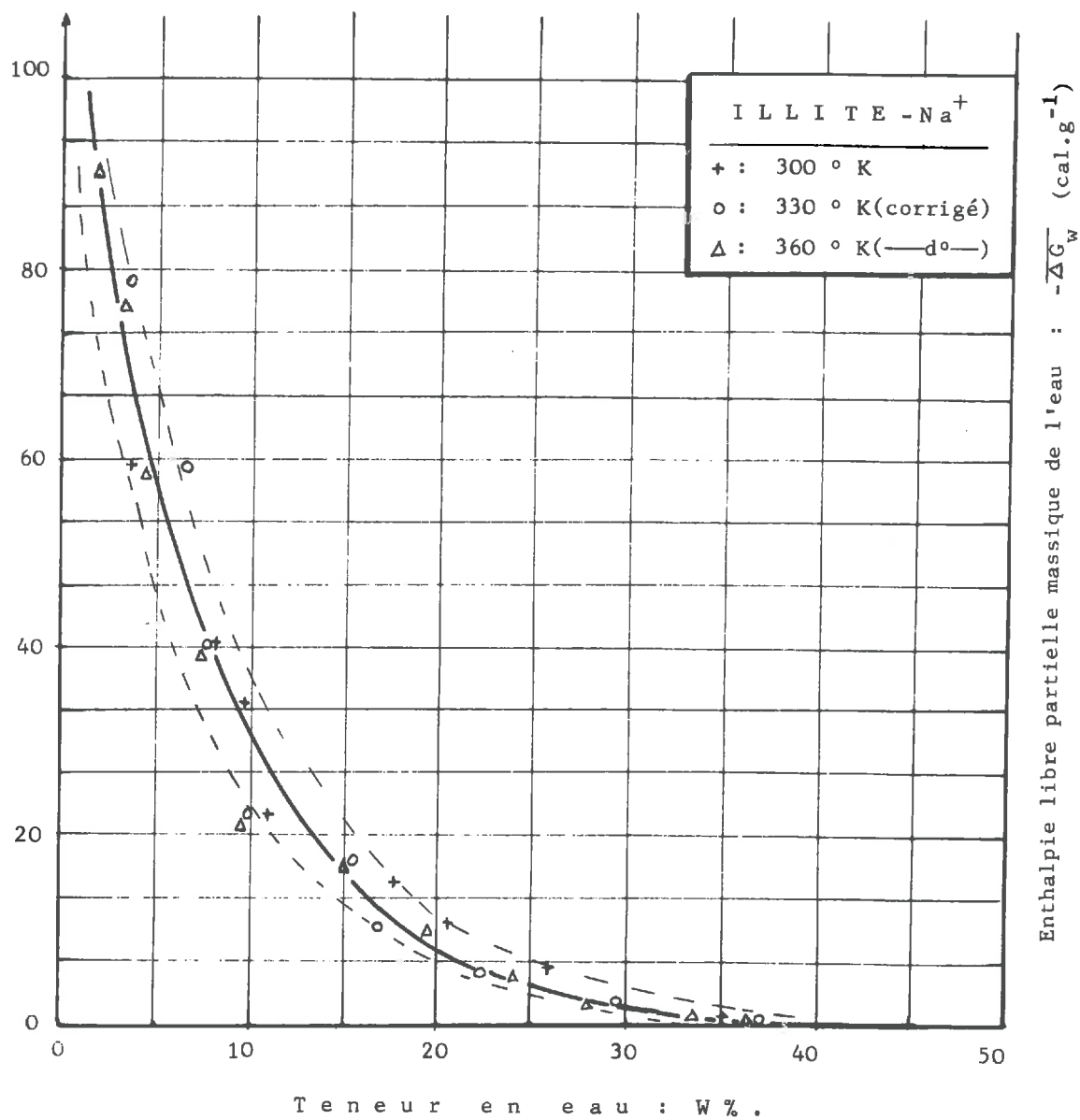


Figure 56 : Enthalpie libre partielle massique de l'eau en fonction de la teneur en eau d'une illite-Na⁺.

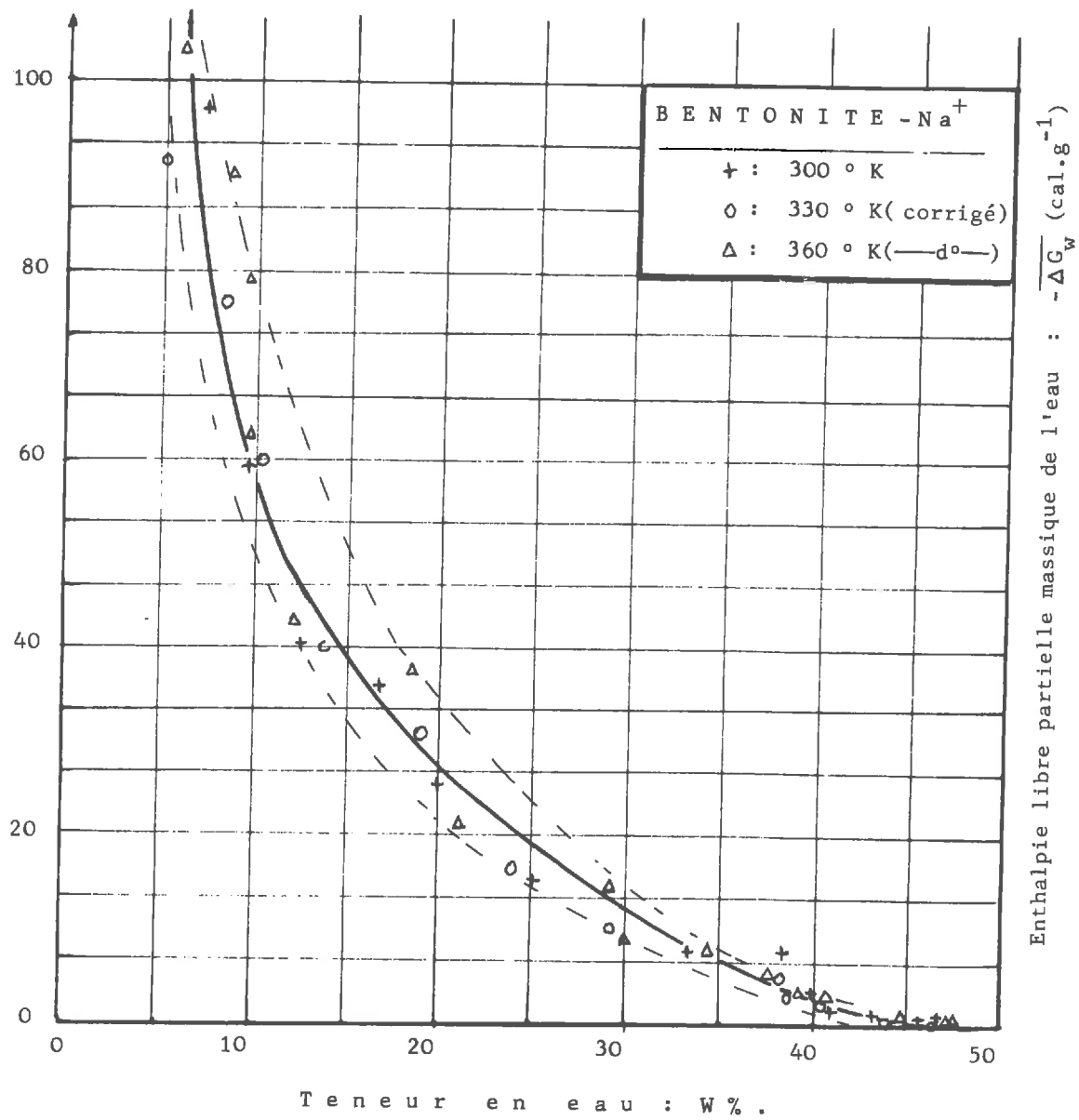


Figure 57 : Enthalpie libre partielle massique de l'eau en fonction de la teneur en eau d'une bentonite-Na⁺.

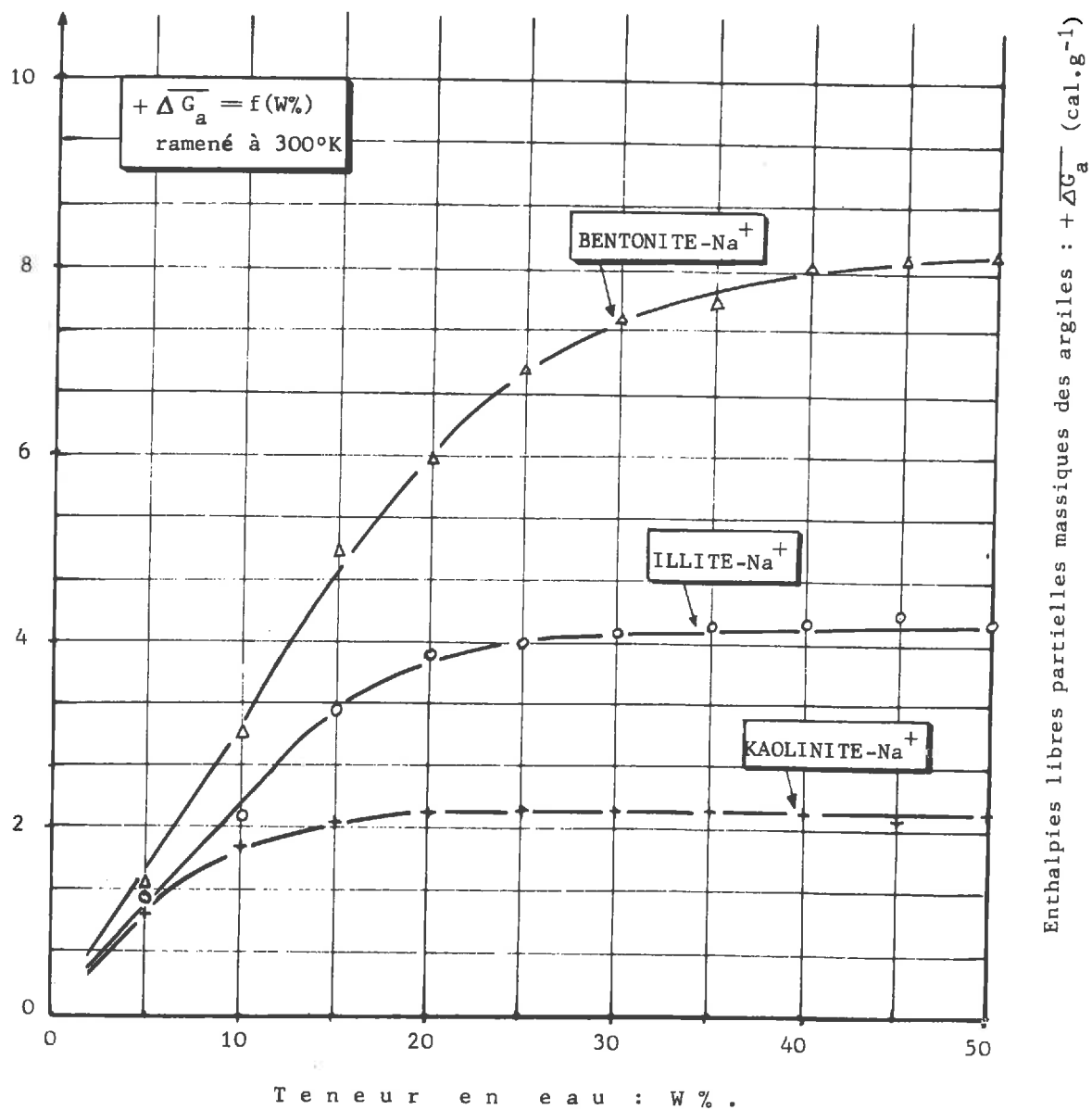


Figure 58 : Enthalpies libres partielles massiques de trois argiles-Na⁺ en fonction de leur teneur en eau .

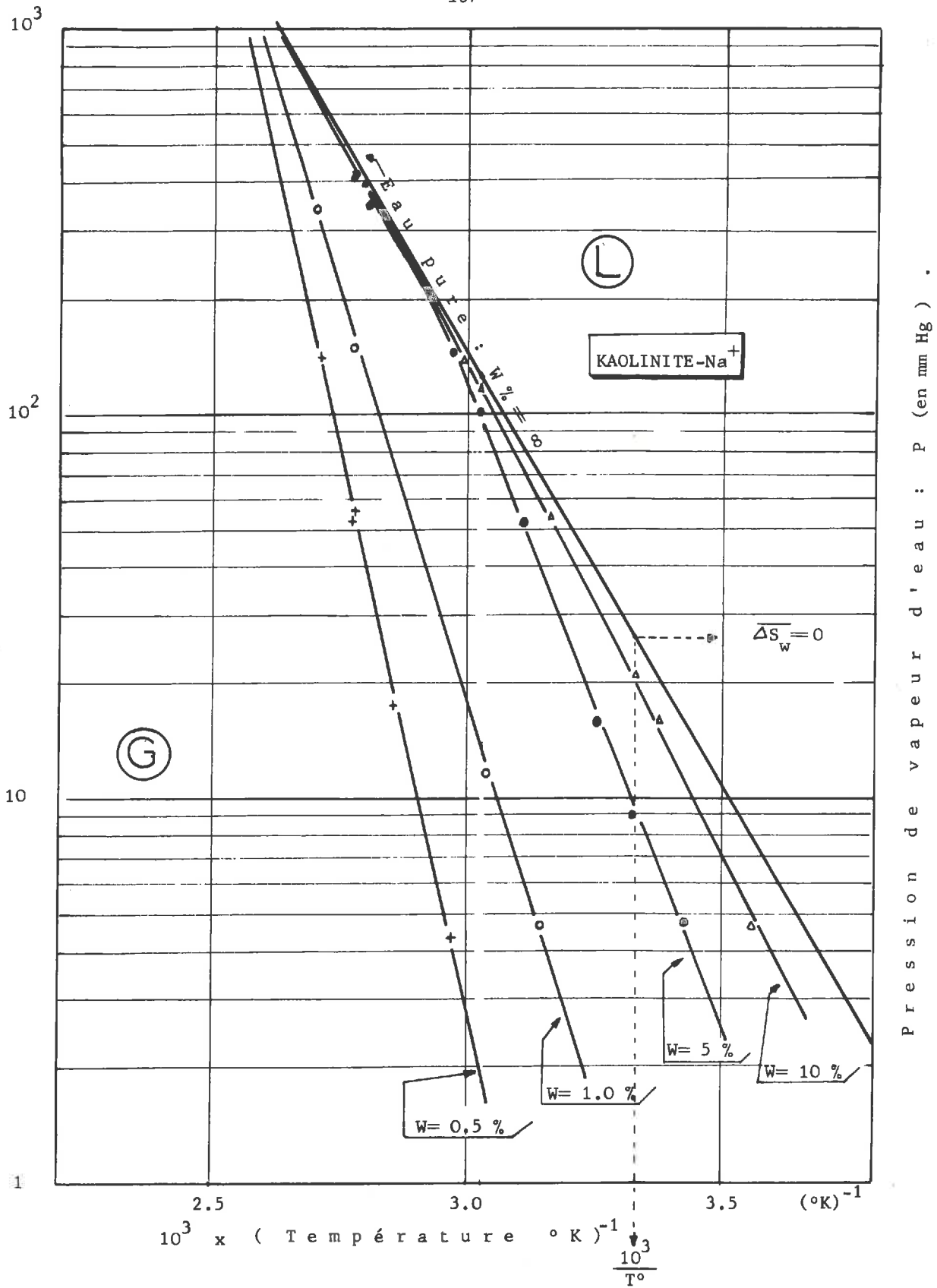


Figure 59 : Isostère d'adsorption de vapeur d'eau sur une kaolinite- Na^+ .

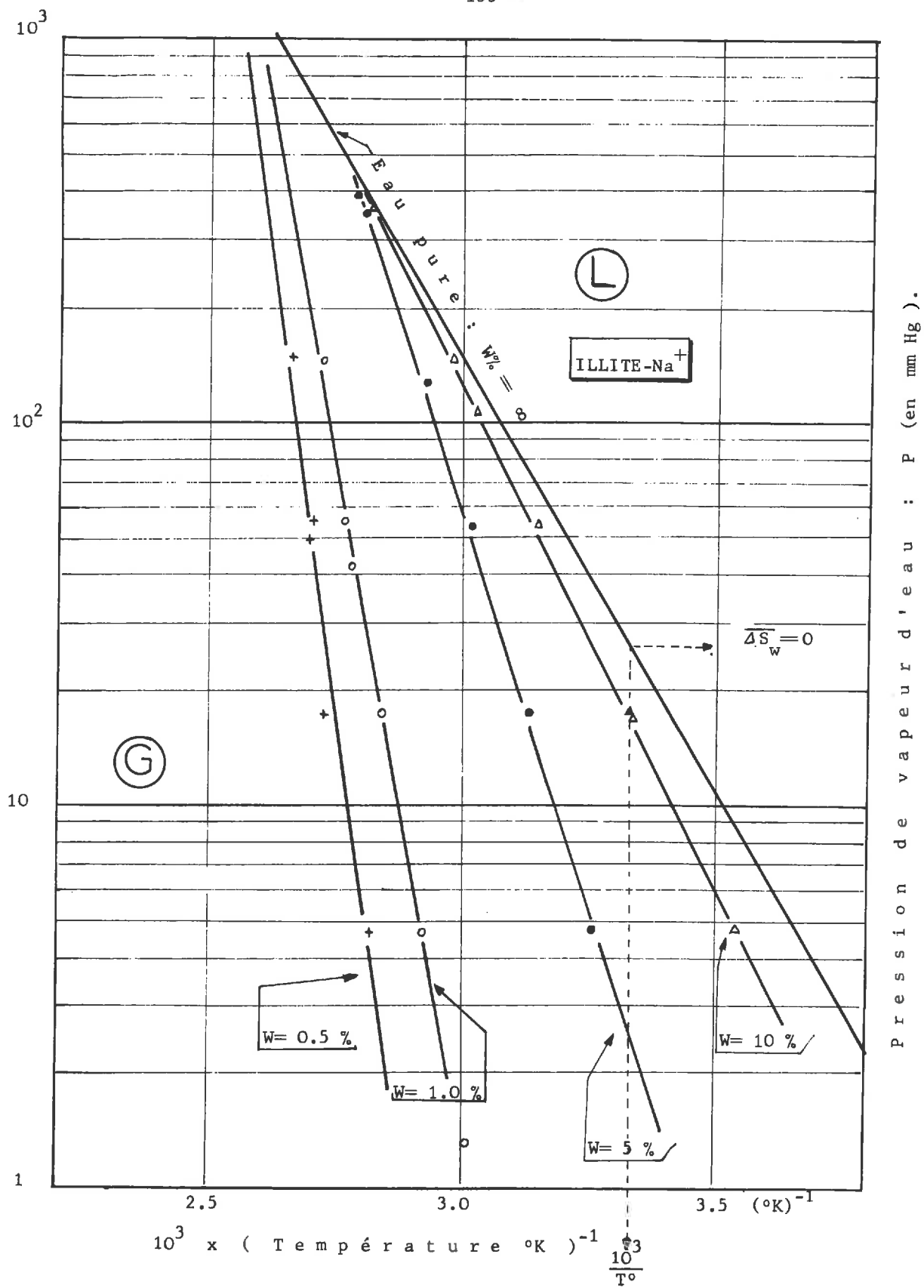


Figure 60 : Isostère d'adsorption de vapeur d'eau sur une illite-Na⁺.

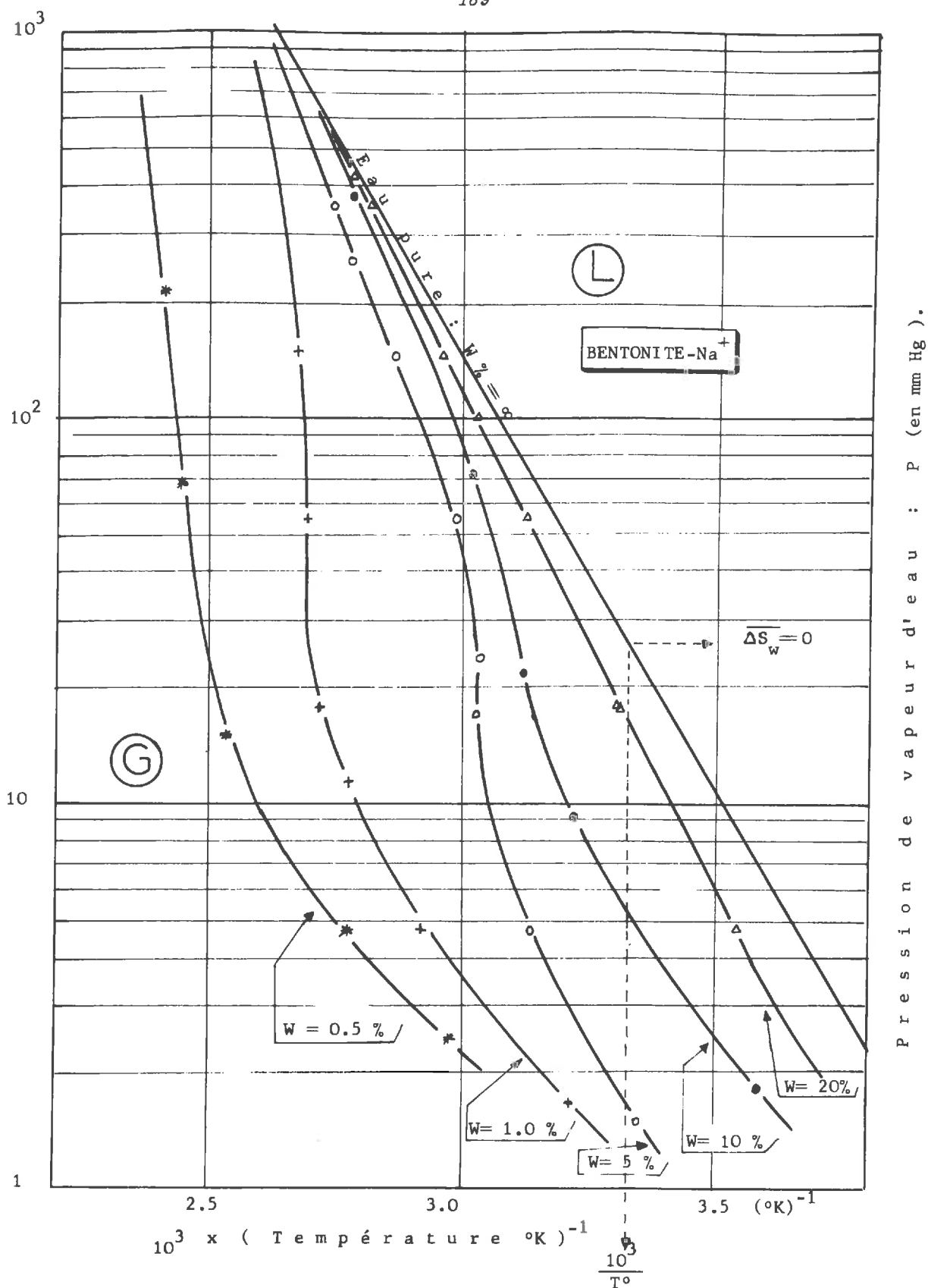


Figure 61 : Isostère d'adsorption de vapeur d'eau sur une bentonite-Na⁺.

III.C.1.2.2.2. Evaluation des Enthalpie et Entropie partielles massiques

$\Delta \bar{H}_w$ & $\Delta \bar{S}_w$ En calculant graphiquement les pentes de chaque isostère, nous pouvons tracer les variations de $\Delta \bar{H}_w$ en fonction de W % (figure 62). Ces variations sont monotones pour l'illite et la kaolinite. Pour la bentonite, la difficulté notée en remarque ci-dessus nous a obligé à tracer plusieurs courbes (à plusieurs températures). au lieu de tout ramener à la température standard $T = 300^\circ K$:

On constate alors que la variation de $\Delta \bar{H}_w$ n'est plus monotone: * bilan
* différent; on peut interpréter ce fait en envisageant la superposition de deux phénomènes ce qui n'est pas étonnant puisque la bentonite est une argile gonflante et qu'une partie de l'enthalpie d'adsorption peut être utilisée pour "activer" le gonflement cristallin d'où un minimum de $\Delta \bar{H}_w$; le maximum s'interpréterait alors par la restitution d'une certaine quantité de chaleur due à la solvation des ions échangeables qui se trouvaient en position interfeuillet.

Au lieu d'obtenir $\Delta \bar{S}_w$ par l'estimation de l'ordonnée à l'origine des courbes isostères nous avons employé la formule (7) (B.I.3.3 de ce chapitre).

On obtient alors les courbes de la figure 63 : $\Delta \bar{S}_w = f(W \%)$, où l'on a également reporté les points obtenus par la méthode des isotères.

N.B. : On constate que le tracé de ces courbes n'est qu'approximatif puisqu'il est entaché des incertitudes dues aux paramètres $\Delta \bar{H}_w$ et $\Delta \bar{G}_w$; son seul intérêt est d'ordre qualitatif : il montre, en particulier, que l'entropie partielle massique de l'eau $\Delta \bar{S}_w$, dans tous les cas peut changer de signe (état standard : eau libre $S_w^\circ = 0$ à $300^\circ K$) quand la teneur en eau varie, cela reflète des états d'organisation des molécules d'eau différents selon cette teneur.

Conscients de cette incertitude, nous n'avons pas tracé les courbes $\Delta \bar{H}_a$ & $\Delta \bar{S}_a$ en fonction de W % car elles nécessitent une intégration graphique. Nous avons simplement retenu les résultats suivants découlant directement de l'expression différentielle de la relation de GIBBS-DUHEM: chaque fois qu'une courbe représentant une grandeur partielle de l'eau présentera un extrémum, la courbe correspondante relative à l'argile en présentera également un; si \bar{X}_w est maximum, \bar{X}_a est minimum et vice-versa, puisque:

$$m_a d(\Delta \bar{X}_a) = m_w d(\Delta \bar{X}_w)$$

Ainsi, pour la bentonite, $\Delta \bar{H}_a$ passera par un maximum puis par un minimum avant de tendre vers une limite au fur et à mesure que W % croît.

Pour ce qui est de $\Delta \bar{S}_a$ nous aurons le même genre de variations pour les trois argiles.

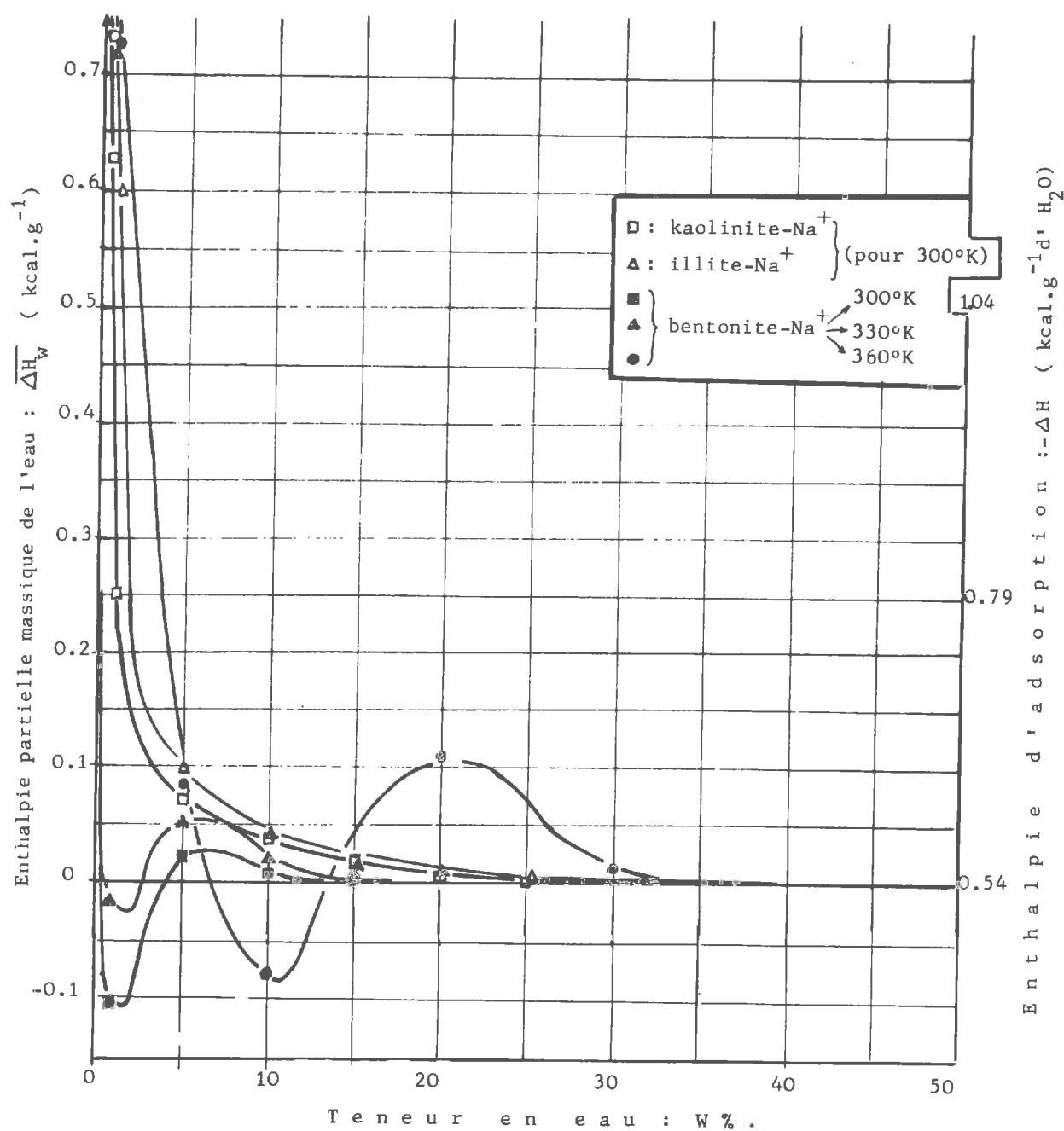


Figure 62 : Enthalpies partielles massiques de l'eau adsorbée sur trois argiles-types (kaolinite, illite & bentonite).

Enthalpie d'adsorption ramenée à 1 gramme d'eau.

N.B.: Pour la bentonite (points expérimentaux noirs), on n'a pu ramener les calculs à une température unique (300°K, par exemple) comme pour les deux autres argiles; cf. texte.

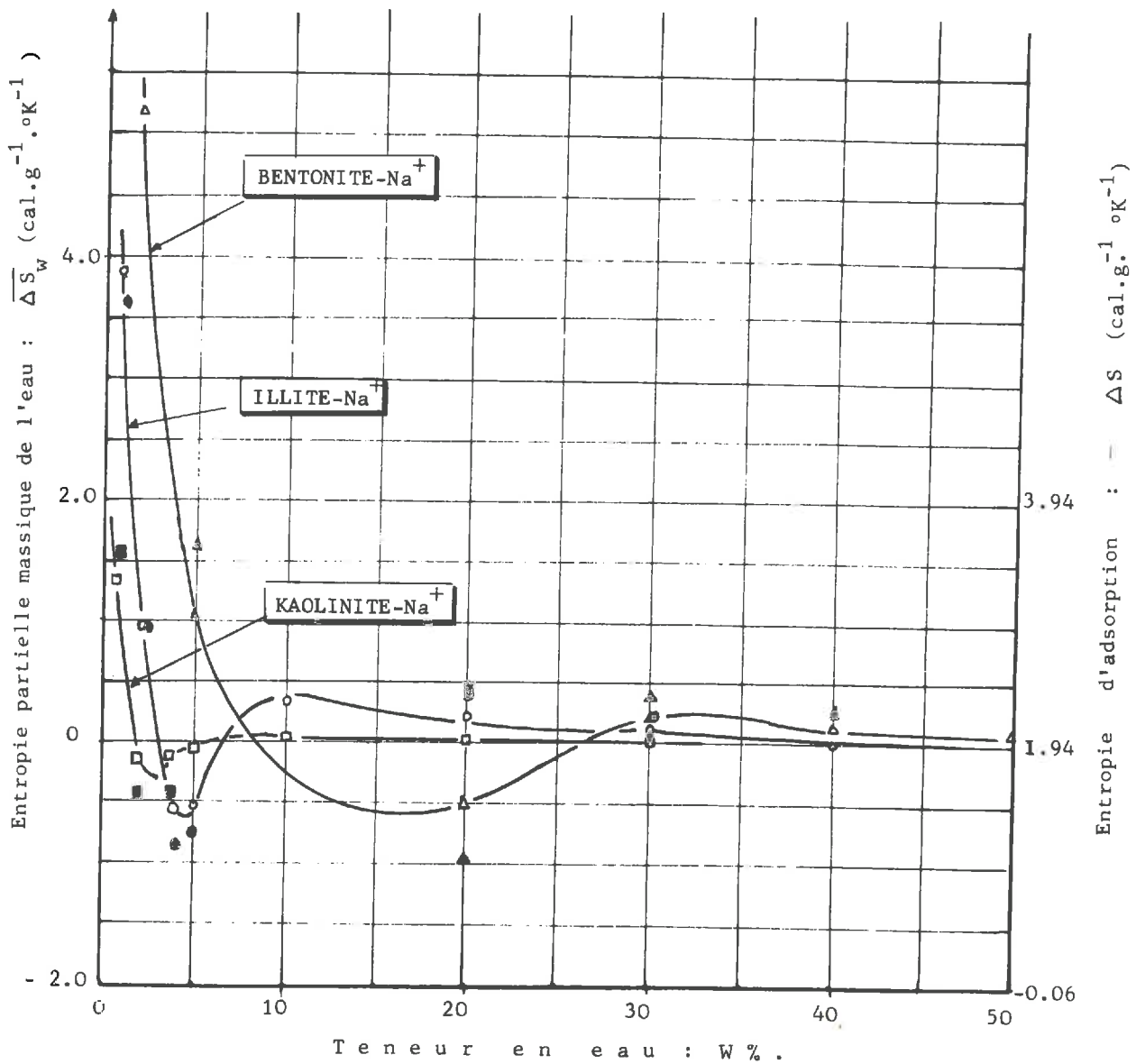


Figure 63 : Entropies partielles massiques de l'eau adsorbée sur trois argiles-types (kaolinite, illite & bentonite) .

Entropie d'adsorption ramenée à 1gramme d'eau.

N.B.: Les points noirs correspondent à la détermination de ΔS_w par le moyen des courbes isostères; les signes (carrés, cercles ou triangles) représentant toujours le même type d'argile.

IV.C.1.2.3. Résultats complémentaires provenant de la
théorie du B.E.T.

L'équation (9) page 157 , peut se mettre sous la forme :

$$\frac{P/P_o}{W\% (1 - P/P_o)} = \frac{1}{W_1\% C} + \frac{C - 1}{W_1\% C} \cdot P/P_o$$

Si nous portons donc l'expression du premier membre de cette équation en fonction de P/Po, on devrait obtenir une droite ; on peut alors déterminer W₁%, teneur en eau nécessaire pour recouvrir par une seule couche moléculaire l'aire offerte par un gramme d'argile.

C, dont nous avons donné la signification et l'expression plus haut (formule (10) page 159), peut également être déterminé graphiquement au moyen de cette méthode.

Remarque :

Les droites théoriques dépendent de la température par leur terme C ; quelle que soit T, les droites correspondantes se couperont en un point d'abscisse P/Po = 1 et d'ordonnée $\frac{1}{W_1\%}$.

Les graphiques des figures 64 et 65 représentent ces droites pour la kaolinite et l'illite, ils permettent le calcul des deux paramètres W₁% et C.

Le Tableau XVIII regroupe les résultats que l'on obtient ; pour la bentonite, il n'est pas possible de déterminer avec certitude la partie rectiligne des courbes.

TABLEAU XVIII : PARAMETRES OBTENUS PAR LA METHODE DU B . E . T .

Matériau	KAOLINITE			ILLITE		
Température (°K)	300	330	360	300	330	360
W ₁ %	19.7	20.4	21.7	11.5	12	12.3
(ΔH ₁ - ΔH) calg. ⁻¹	810	790	780	920	890	840

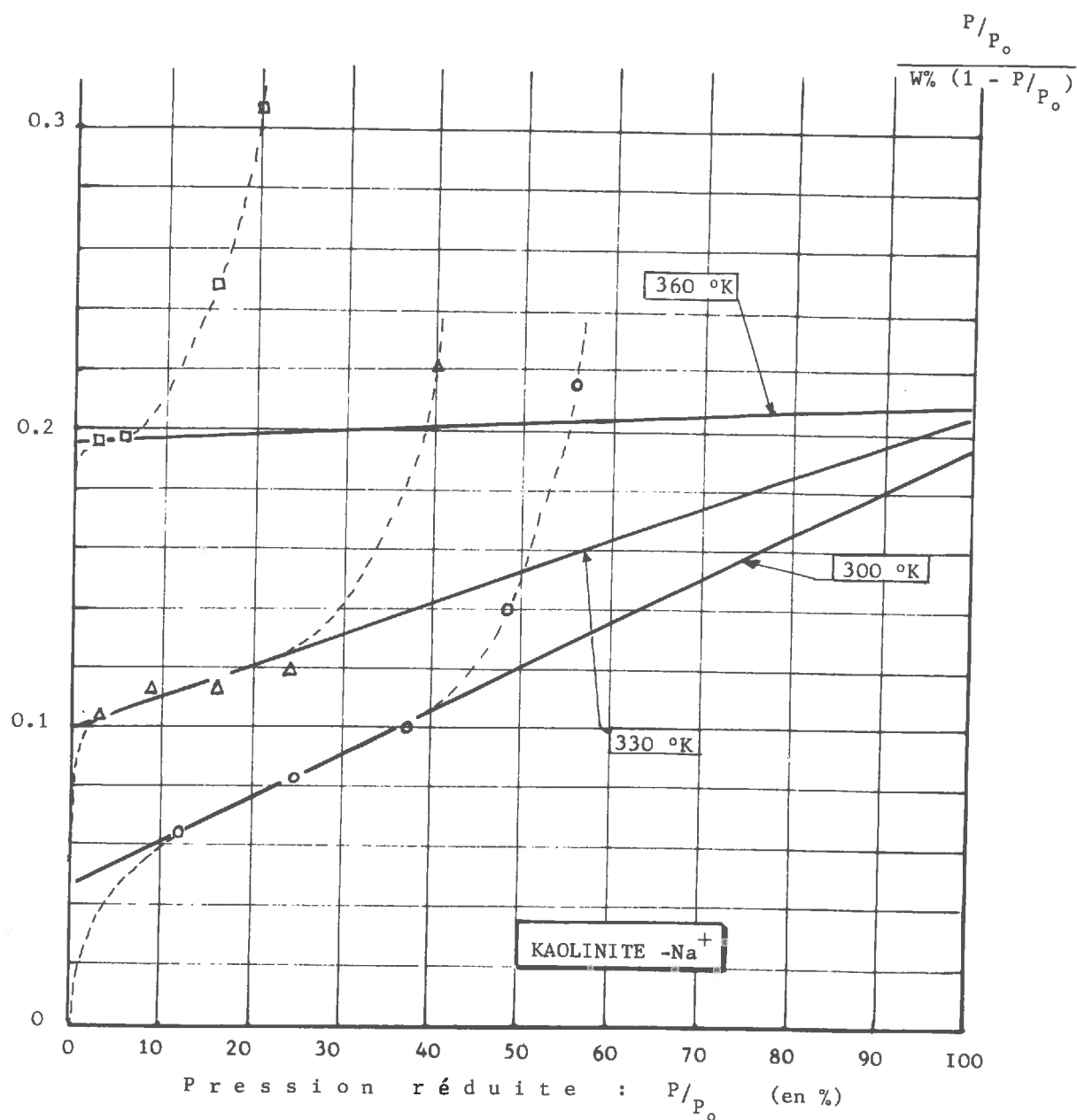


Figure 64 : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur une kaolinite-Na⁺ tracées dans les coordonnées du B. E. T. , soit:

$$\frac{P/P_0}{W\% (1 - P/P_0)} \text{ en fonction de } P/P_0$$

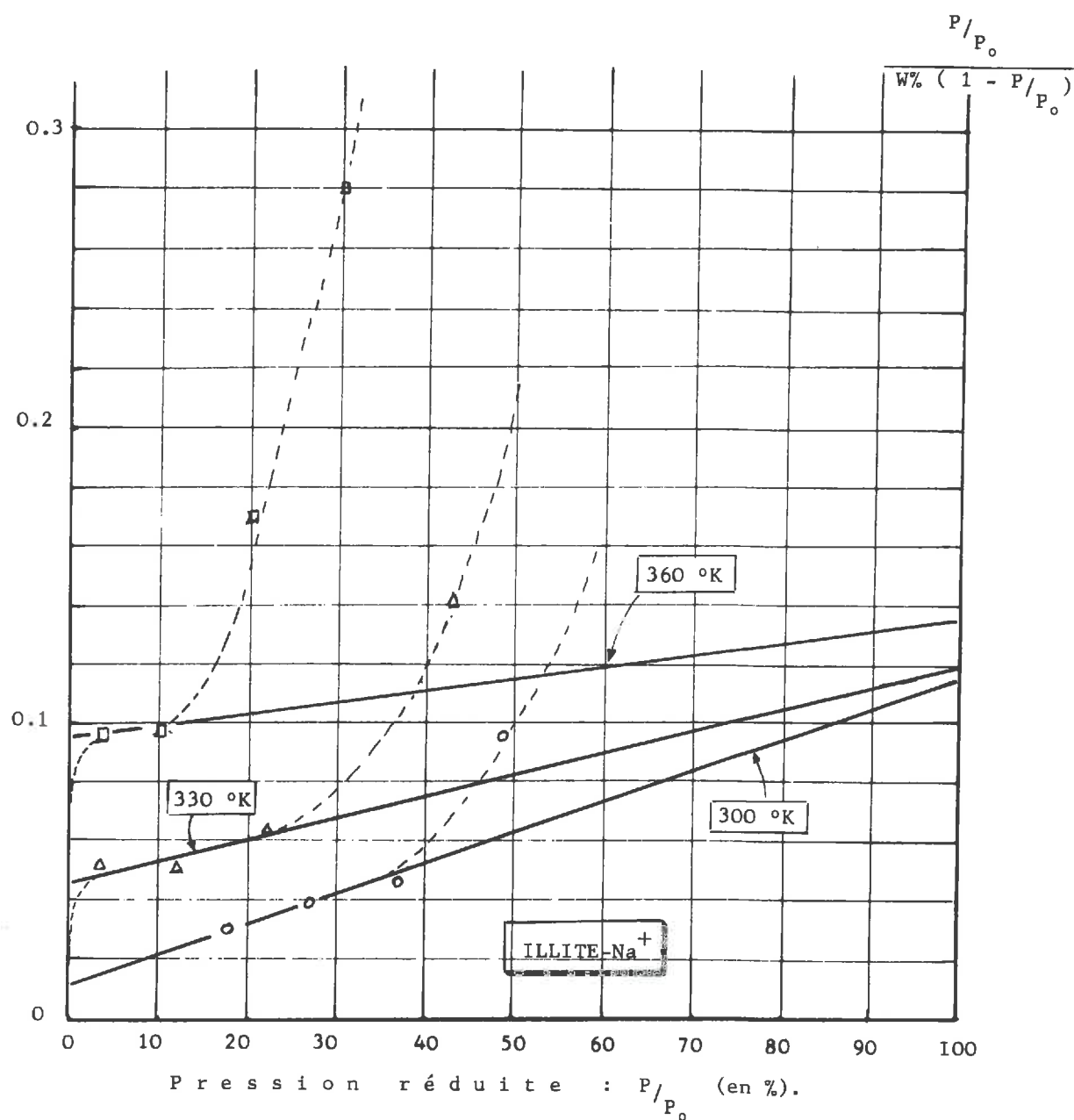


Figure 65 : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sur une illite- Na^+ tracées dans les coordonnées du B. E. T. , soit :

$$\frac{P/P_0}{W\% (1 - P/P_0)} \text{ en fonction de } P/P_0 .$$

IV.C.2. RESULTATS ET CALCULS DE CINETIQUE

Partant de l'argile sèche, nous imposons une pression de vapeur d'eau réduite P/P_0 égale à l'unité ; c'est à dire que nous égalons les températures de l'échantillon et la réserve d'eau. Nous mesurons alors les variations de masses de l'échantillon en fonction du temps.

IV.C.2.1. Résultats expérimentaux

Nous avons regroupé les résultats obtenus dans les tableaux XIX, XX et XXI et les figures 66, 67 et 68. Ces tableaux indiquent les degrés d'avancement

$\eta = \frac{W_t}{W_\infty}$ de l'adsorption sur chaque type d'argile en fonction du temps et les figures représentent les courbes différentielles $\frac{\Delta \eta}{\Delta t}$ en fonction de η .

IV.C.2.2. Détermination des énergies d'activation d'adsorption

Les résultats expérimentaux ci-dessus étant relatifs à trois adsorptions isothermes (300, 330 et 360°K), nous pourrions tracer les courbes :

$$\log \frac{\Delta \eta}{\Delta t} = f \left(\frac{1}{T} \right)$$

qui nous permettent d'obtenir graphiquement une estimation de l'énergie d'activation d'adsorption E_{ads}^* . (cf B.1.5.2 de ce chapitre) pour un degré d'avancement donné, c'est à dire une teneur en eau choisie.

Les courbes des figures 69 à 71 représentent, pour chaque type d'argile, et pour différentes teneurs en eau, les variations de $\log(\frac{\Delta \eta}{\Delta t})$ en fonction de $\frac{1}{T}$; on en déduit les courbes :

$$E_{ads}^* = f(W\%) \quad (\text{figure 72})$$

IV.C.2.3. Détermination des énergies d'activation de désorption

Nous avons vu (schéma de la page 158) que :

$$E_{dés.}^* = E_{ads.}^* + \Delta H$$

Les valeurs de $E_{ads.}^*$ déterminées ci-dessus permettent de tracer les courbes qui

donnent $E_{\text{dés.}}^*$ en fonction de la teneur en eau pour chaque matériau (figure 73).

N. B. : le tracé de la courbe relative à la bentonite est tout à fait arbitraire entre 1 et 5% de teneur en eau pour les mêmes raisons déjà signalées à propos de la mesure de $\Delta \bar{H}_w$; néanmoins, le sens de variations reste qualitativement valable.

T A B L E A U XIX

CINETIQUE DE L'ADSORPTION ISOTHERME A 27 °C ($P/P_o = 1$)

$$T_a = 300 \text{ } ^\circ K \ ; \ T_w = 300 \text{ } ^\circ K$$

Temps (h)	KAOLINITE- Na^+	ILLITE- Na^+	BENTONITE- Na^+
0	0	0	0
0.5	5	9.5	4
1	10	18	6
2.5	14	41	11
5	42	66	24
7.5	63	85	48
10	82	93	73
20	91	98	95
30	# 100	# 100	# 100

N. B. : les chiffres représentent le degré d'avancement η de l'adsorption en %
(de même pour les tableaux suivants)

T A B L E A U XX

CINETIQUE DE L'ADSORPTION ISOTHERME A 57 °C (P/P₀ = 1)

$$T_a = 330 \text{ } ^\circ\text{K} = T_w$$

Temps (h)	KAOLINITE-Na ⁺	ILLITE-Na ⁺	BENTONITE-Na ⁺
0	0	0	0
0.5	9	13	5
1	17	24	7
2.5	35	50	15
5	60	76	46
7.5	84	90	78
10	95	97	94
20	99	# 100	99
30	# 100	100	# 100

T A B L E A U XXI

CINETIQUE DE L'ADSORPTION ISOTHERME A 87 °C (P/P₀ = 1)

$$T_a = 360 \text{ } ^\circ\text{K} = T_w$$

Temps (h)	KAOLINITE-Na ⁺	ILLITE-Na ⁺	BENTONITE-Na ⁺
0	0	0	0
0.5	12	17	6
1	23	31	8
2.5	50	58	18
5	80	83	58
7.5	95	97	93
10	97	99	97
20	# 100	# 100	# 100
30	100	100	100

(cf N. B. page précédente, au bas du tableau XIX)

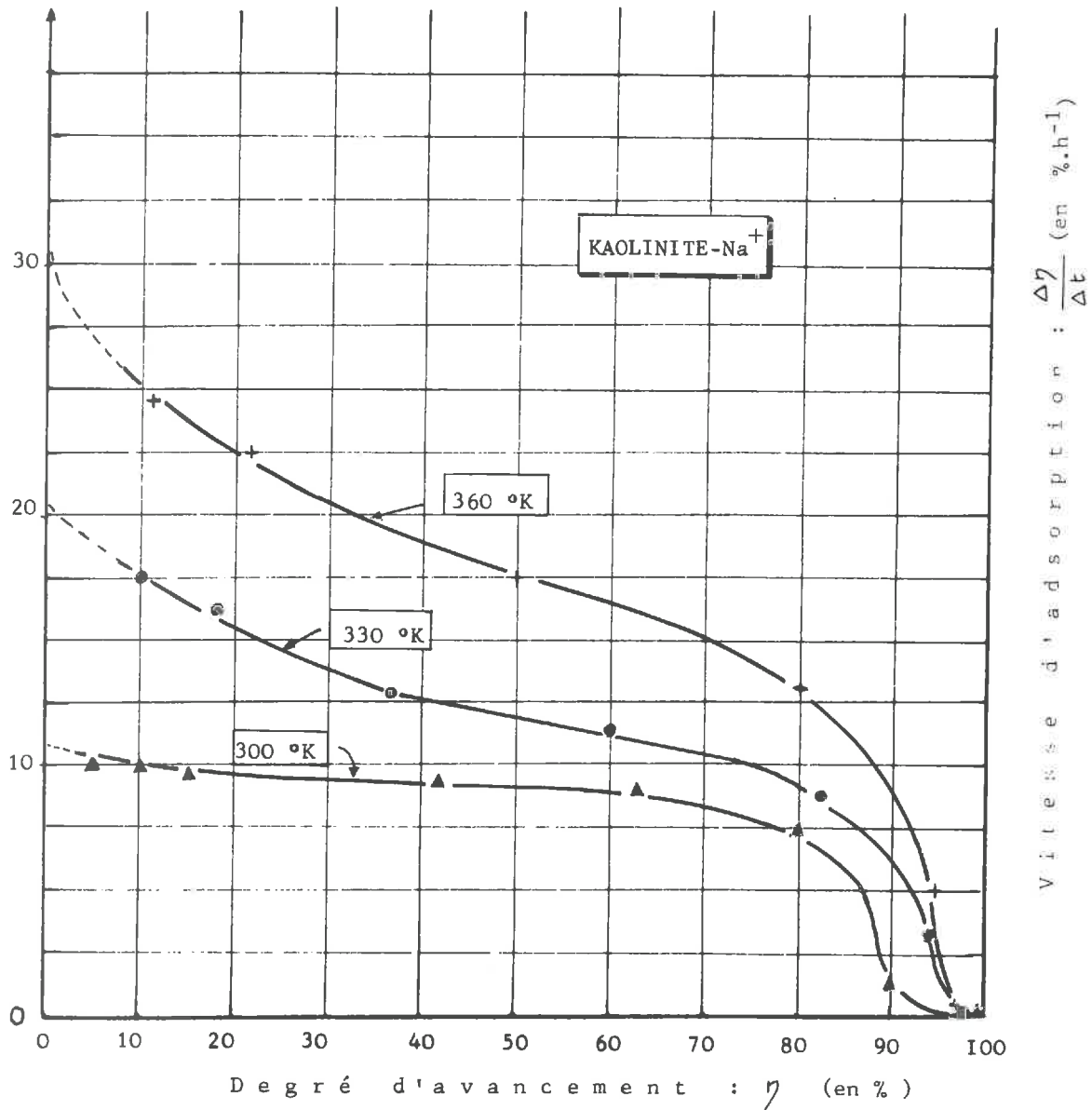


Figure 66 : Cinétique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une kaolinite- Na^+ ;
Courbes différentielles : $\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = f(\gamma)$.

$$\left(\gamma = \frac{W_t}{W_\infty} \cdot 10^2 \right)$$

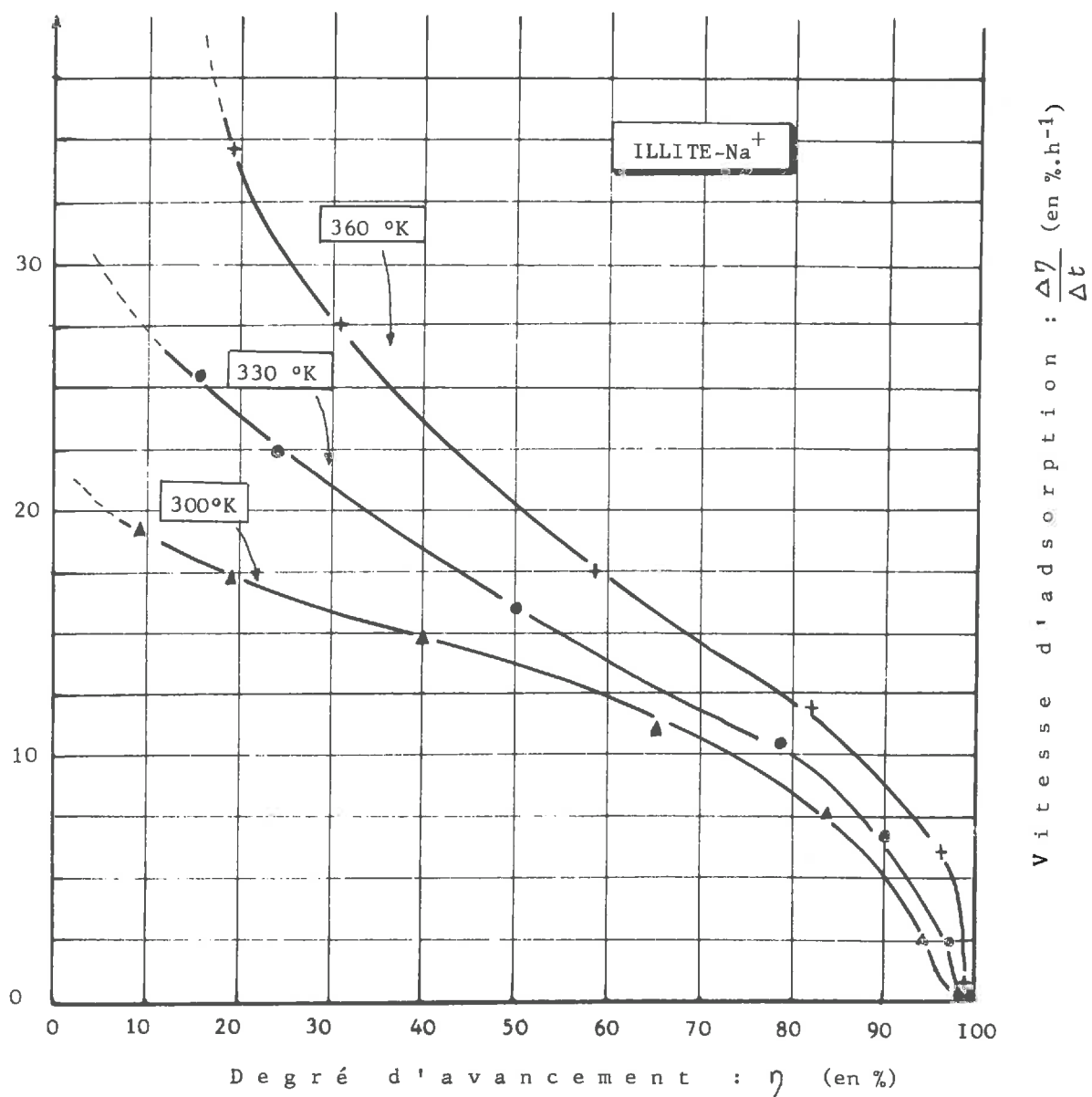


Figure 67 : Cinétique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une illite-Na⁺

Courbes différentielles : $\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = f(\eta)$.

$$\left(\eta = \frac{W_t}{W_\infty} \cdot 10^4 \right)$$

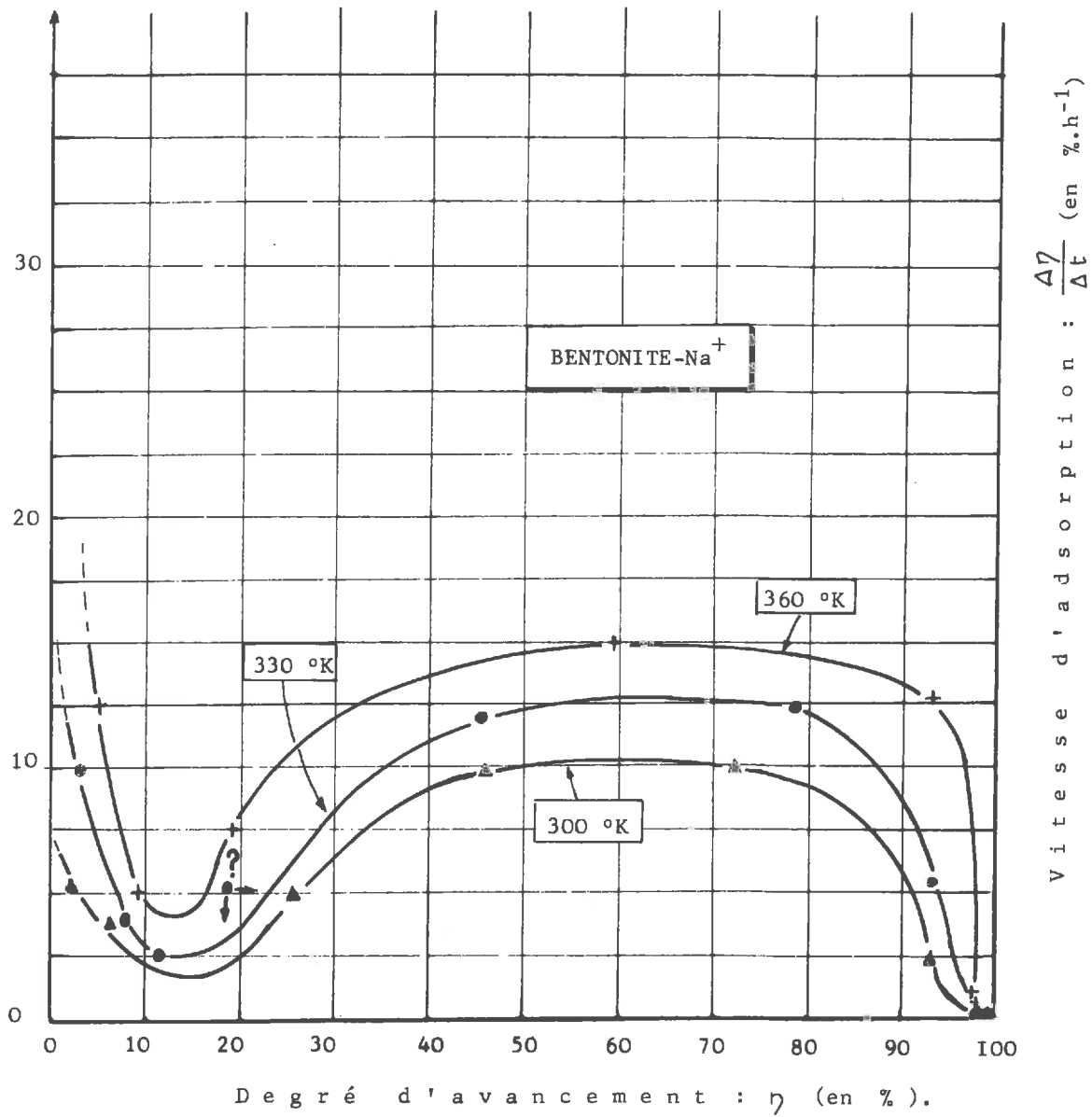


Figure 68 : Cinétique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une bentonite- Na^+

Courbes différentielles : $\frac{\Delta\eta}{\Delta t} = f(\eta)$.

$$\left(\eta = \frac{W_t}{W_\infty} \cdot 10^2 \right)$$

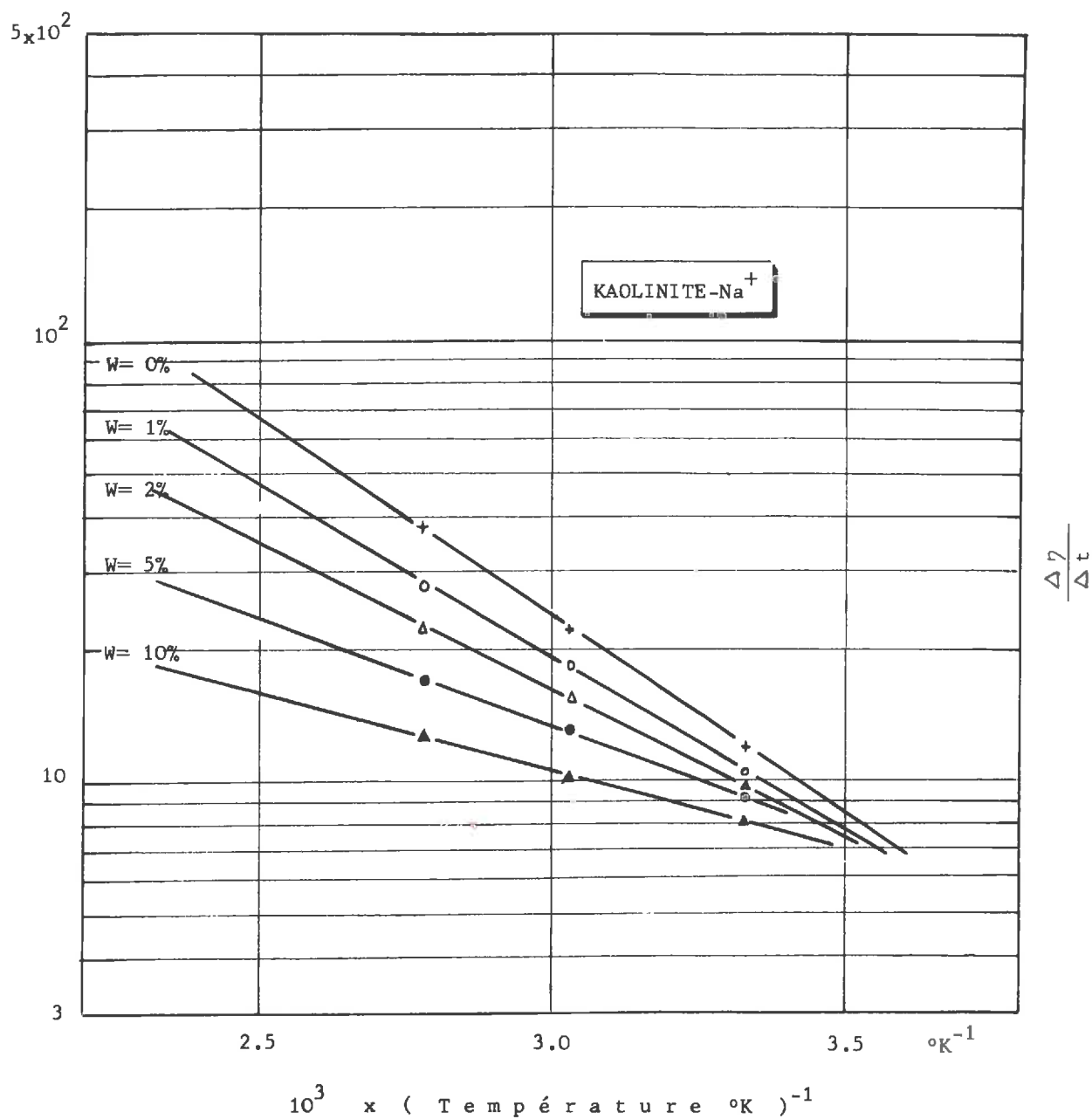


Figure 69 : Cinétique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une kaolinite-Na⁺

Courbes $\log \frac{\Delta p}{\Delta t} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

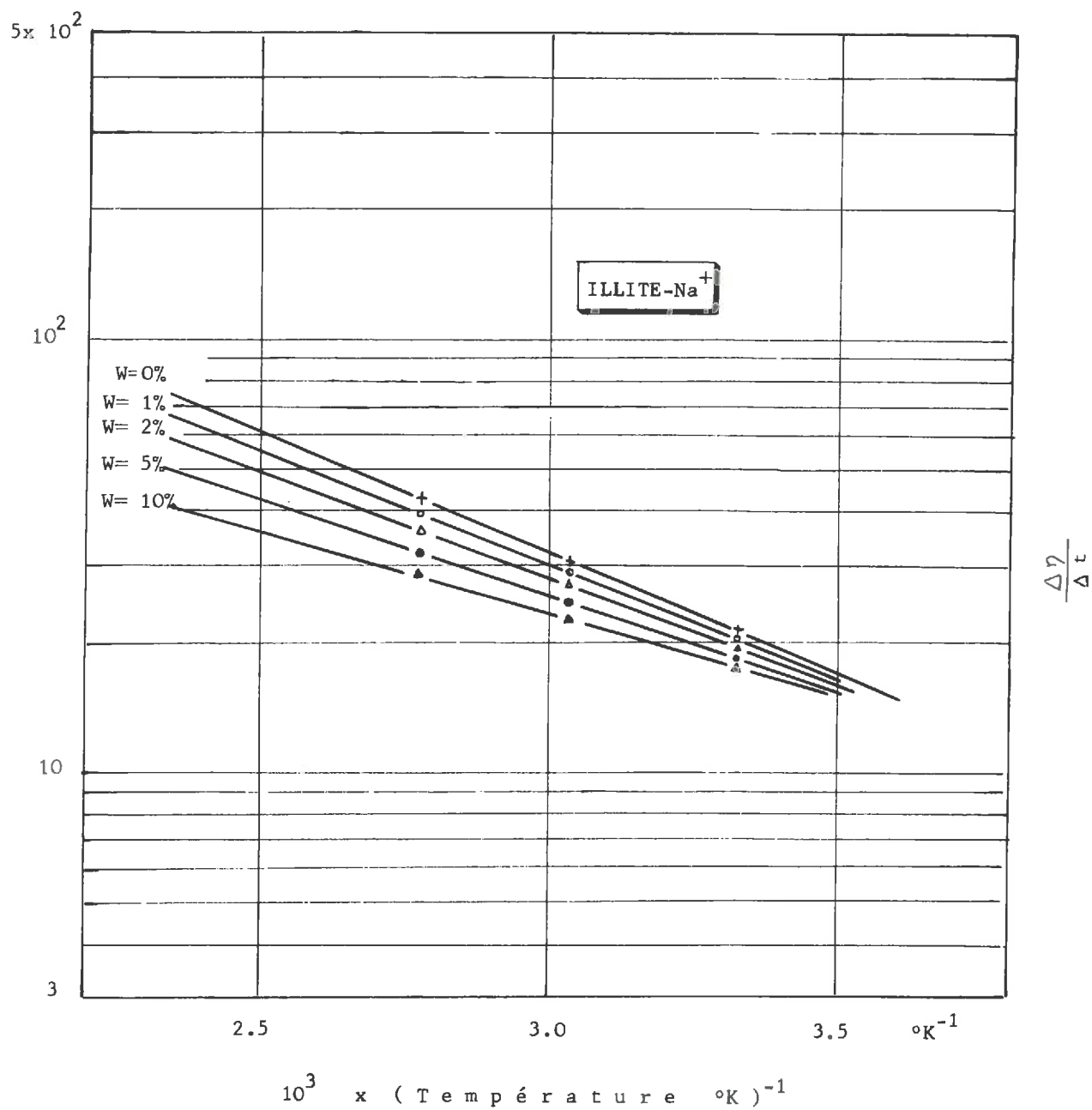


Figure 70 : Cinétique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une illite-Na⁺

Courbes $\log \frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

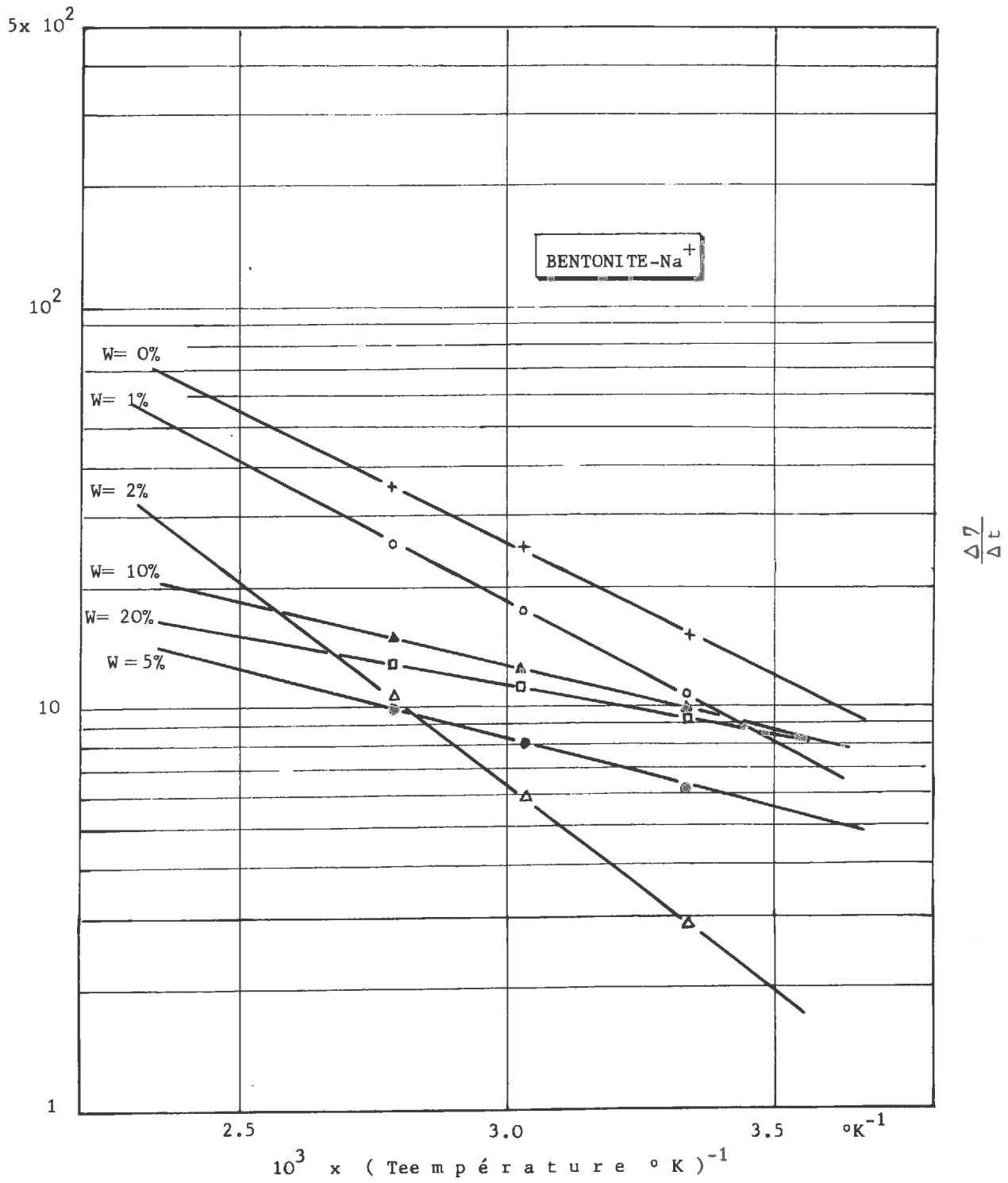


Figure 71 : Cinétique de l'adsorption de vapeur d'eau sur une bentonite-Na⁺

Courbes $\log \frac{\Delta T}{\Delta t} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

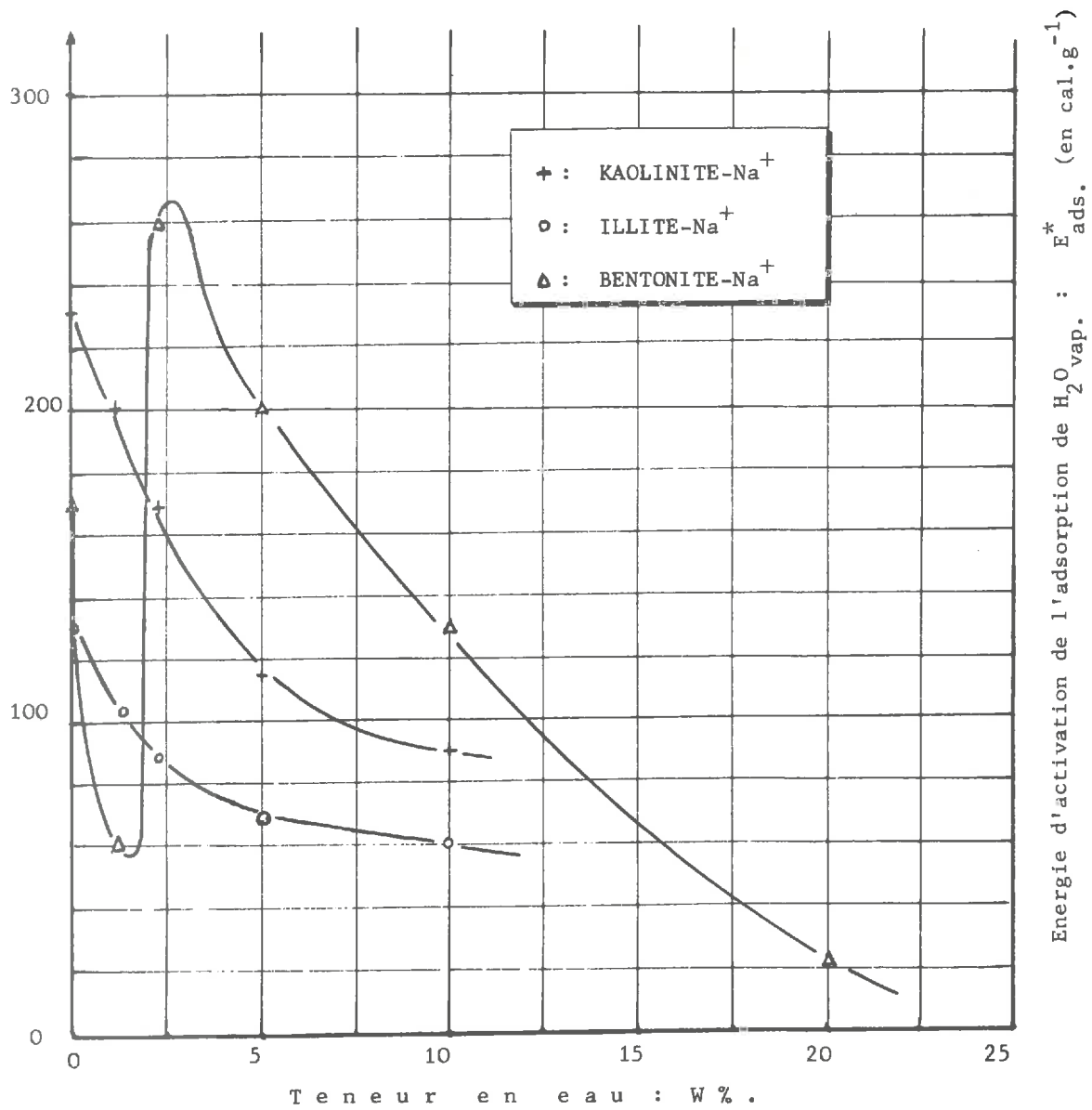


Figure 72 : Energie d'activation de l'adsorption de la vapeur d'eau sur les trois argiles types en fonction de leur teneur en eau .

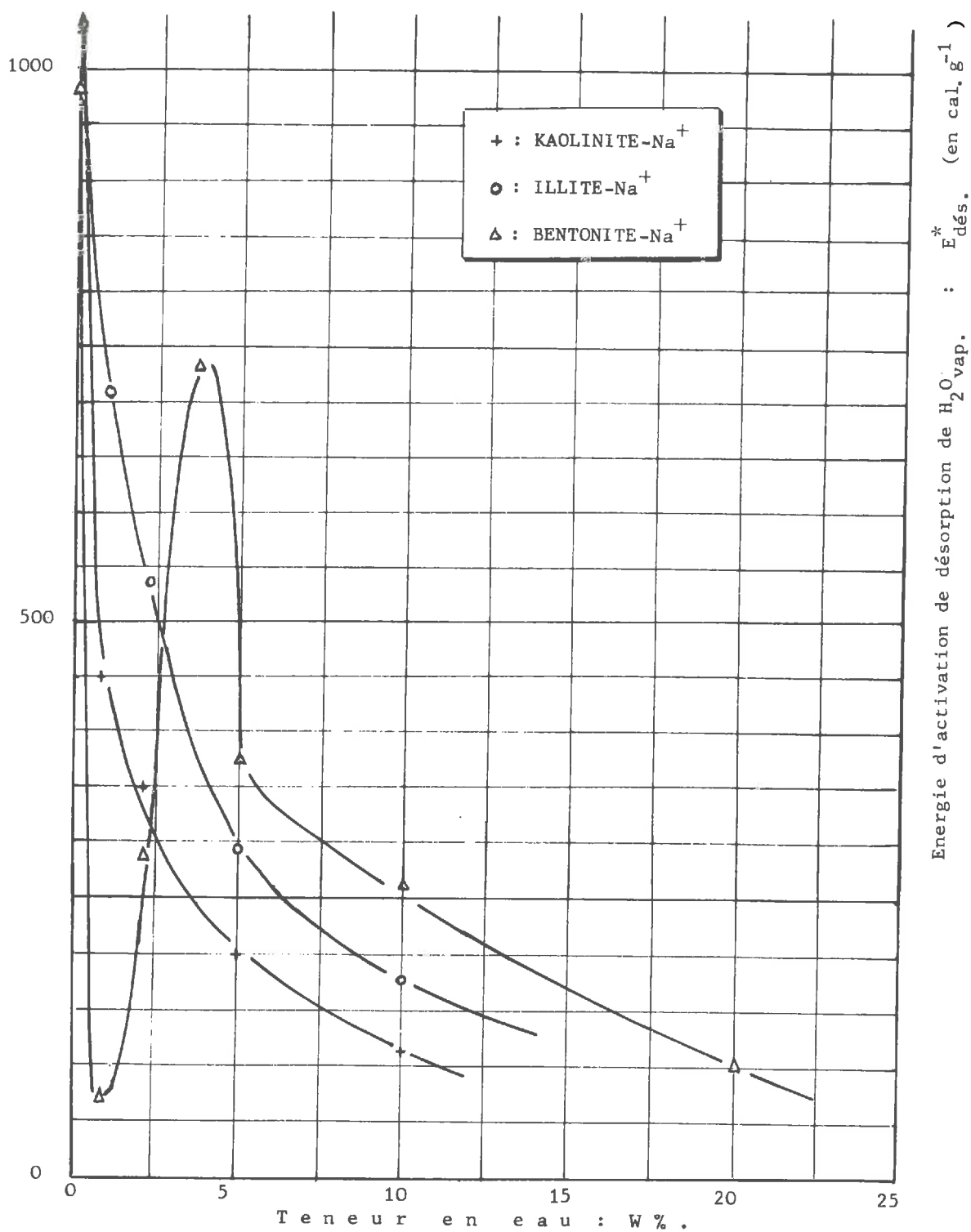


Figure 73 : Energie d'activation de désorption de la vapeur d'eau sur les trois argiles types en fonction de leur teneur en eau.

IV.C.3. COMMENTAIRES SUR LES RESULTATS OBTENUS

IV.C.3.1. Remarques générales

Les résultats que nous venons de présenter conduisent aux remarques suivantes :

- Il existe une certaine ressemblance entre la kaolinite et l'illite puisque les grandeurs qui s'y rattachent ont des variations semblables en fonction des divers paramètres; quant à la bentonite, elle constitue toujours un cas particulier; par exemple, les isothermes d'adsorption, du type classique d'une adsorption en multicouches pour les deux premières argiles, laissent prévoir, pour la bentonite, une sorte de composé d'adsorption relativement défini et assez stable ("marche"); de même, les courbes $\Delta \bar{H}_w = f(W\%)$ présentent une allure tout à fait différente selon qu'il s'agit de bentonite ou des deux autres argiles.

- L'étude des grandeurs partielles de l'eau, comme $\Delta \bar{G}_w$ et $\Delta \bar{H}_w$, en fonction de la teneur en eau $W\%$, montre qu'elles tendent vers zéro (l'état standard étant l'eau en équilibre avec sa vapeur, à l'état pur) pour des valeurs de $W\%$ comprises entre $W_p\%$ et $W_L\%$ qui sont les teneurs en eau correspondant respectivement aux limites de plasticité et de liquidité.

- L'étude de $\Delta \bar{S}_w = f(W\%)$ peut fournir des renseignements sur l'état de l'eau adsorbée à diverses teneurs en eau; c'est pratiquement le seul cas où les variations de la grandeur considérée sont analogues pour les trois matériaux. Le minimum de $\Delta \bar{S}_w$ indique un degré d'ordre plus élevé dans l'arrangement des molécules d'eau que dans celui de l'eau "libre" ($\Delta \bar{S}_w < 0$). Ce degré d'ordre intervient lorsque la première couche d'eau a entièrement recouvert l'aire offerte par le solide et ses cations échangeables^(*). Le maximum positif de $\Delta \bar{S}_w$ indique que dans les couches suivantes, l'eau se comporte comme un fluide dont les molécules sont disposées encore moins uniformément que dans l'eau libre (on a parlé (MARTIN) de gaz bidimensionnel); on peut l'expliquer par le fait que les couches suivantes, moins influencées par la charge électrique de l'argile que par celle des cations échan-

(*)

Il semble certain que les toutes premières molécules d'eau viennent se fixer sur les cations; après cette "solvatation" particulière, l'eau se répartit sur la surface du solide de façon à constituer la première couche monomoléculaire.

geables, vont se former d'abord au niveau de ces derniers, puis, non plus combler l'aire couche par couche, mais s'adsorber de façon plus irrégulière (figure 74). Les teneurs en eau correspondant à ces extremums dépendent évidemment de facteurs tels que surface spécifique, capacité d'échange, etc...

Compte tenu des caractéristiques de chacune des argiles utilisées, il n'est pas étonnant que ces teneurs en eau croissent dans l'ordre suivant:

kaolinite ----> illite ----> bentonite

IV.C.3.2. Energies d'activation de désorption

La courbe de la figure 73 nous permet les constatations suivantes :

- La valeur de $E_{dés.}^*$ pour $W = 0\%$ est sensiblement la même pour les trois types d'argiles (qui ont, rappelons-le, le même cation échangeable: Na^+). Cela signifie que pour toutes les argiles à cation échangeable identique le début de l'hydratation est identique, l'énergie d'activation de la désorption des toutes premières molécules d'eau étant de l'ordre de 10^3 cal.g^{-1} ; comme les seuls sites communs que toutes ces argiles offrent à l'adsorption initiale sont, d'une part, les cations échangeables et, d'autre part, les bords des feuillets, il apparaît que ce sont les premiers sites occupés; ainsi, pour les argiles gonflantes, le mécanisme de l'hydratation est confirmé : il se forme une première couche d'eau extérieure au feuillet avant que le gonflement cristallin n'ait lieu; à la désorption, le contraire peut se produire, c'est à dire que les dernières molécules d'eau à quitter l'argile ne sont pas obligatoirement celles qui se trouvaient initialement les premières adsorbées. Pour qu'il n'y ait pas une certaine contradiction dans ce raisonnement, rappelons que nous avons mesuré $E_{ads.}^*$ et calculé, par différence, $E_{dés.}^*$; il serait intéressant de faire le processus inverse de façon à comparer les valeurs et à essayer d'y voir une explication aux hystérésis d'adsorption-désorption.

- Lorsque $W\%$ croît, la variation de $E_{dés.}^*$ a une allure qui dépend du type d'argile, en particulier de son caractère gonflant ou non. Pour les argiles non gonflantes, nous avons une décroissance monotone alors que pour celles qui sont gonflantes, nous rencontrons, après une brusque décroissance, une remontée vers un maximum (vers 3 à 5%); or, entre 0 et 5%, se situe la teneur en eau approximative d'une argile gonflante ayant admis de l'eau entre ses divers feuillets élémentaires en une seule couche monomoléculaire (cf études radiocristallographiques des variations de d_{001} en fonction de $W\%$). Il est évident qu'il est plus difficile de désorber l'eau inter-feuillet que l'eau de la première couche superficielle (aire externe).

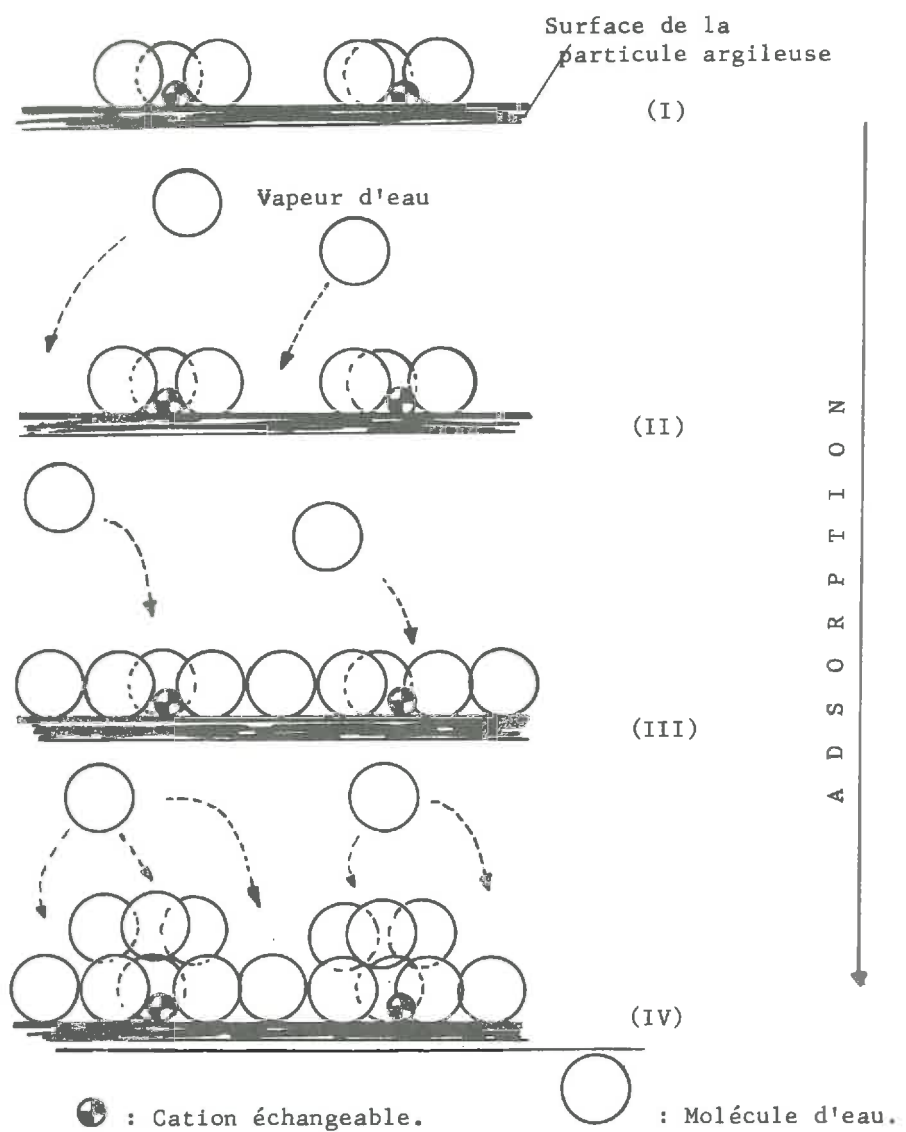


Figure 74 : Mécanisme du recouvrement de la surface d'une particule argileuse par des molécules d'eau (plusieurs couches).

C'est ce qui justifie l'apparition de ce maximum; ensuite, les variations de $E_{dés.}^*$ deviennent semblables pour toutes les argiles.

IV.C.4. CONCLUSIONS

La valeur de $E_{dés.}^*$ fournit une évaluation quantitative de la facilité ou non (selon que cette valeur est faible ou élevée) avec laquelle une molécule d'eau peut être arrachée d'un site d'adsorption qu'elle occupe à un instant donné; on peut aussi dire que c'est une mesure de la barrière d'énergie l'empêchant de "sauter" sur un autre site (équivalent ou non) du point de vue énergétique; la figure 75 illustre cette interprétation. Selon la définition classique d'une énergie d'activation, c'est donc l'énergie minimum que doit acquérir une molécule d'eau (par activation thermique ou action extérieure) pour pouvoir se déplacer parmi ses semblables. Dans l'eau libre, en l'absence de toute force extérieure, c'est une propriété isotrope; par contre dans l'argile, où il existe un champ électrique dû aux particules, la propriété n'est plus isotrope; si on applique une force, au sens large (gradient d'une fonction scalaire quelconque), "a fortiori" la diffusivité de l'eau n'est pas isotrope. Les molécules d'eau qui "répondront" à la sollicitation extérieure seront celles qui posséderont une énergie supérieure à l'intensité de cette barrière d'énergie.

L'évaluation de $E_{dés.}^*$ constitue donc une étape indispensable pour l'interprétation des propriétés mécaniques des systèmes eau+argile en fonction de leur teneur en eau.

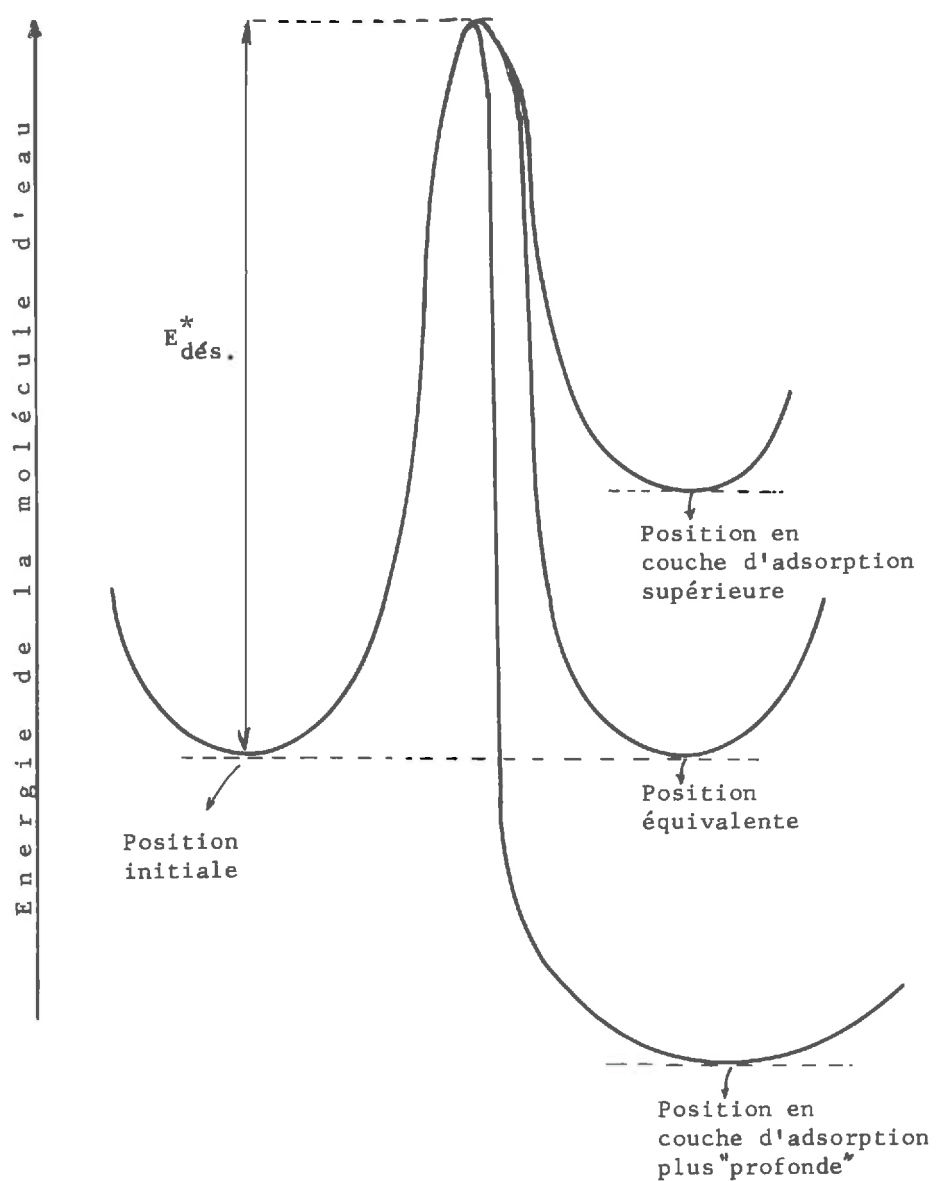


Figure 75 : Diverses possibilités de "sauts" d'un site d'adsorption sur d'autres sites.

T R O I S I E M E P A R T I E

THEORIE PHYSICO-CHIMIQUE DES PROPRIETES MECANIQUES
DES ARGILES

CHAPITRE I : IDEES DIRECTRICES

CHAPITRE II : CONSIDERATIONS ET CALCULS THEORIQUES

CHAPITRE III : INTERPRETATION DE CERTAINES PROPRIETES DES
SYSTEMES "EAU + ARGILE"

C H A P I T R E I

I D E E S D I R E C T R I C E S

I.1. - *Insuffisance des théories actuelles.*

I.2. - *Modèle physico-chimique des systèmes
"eau + argile" .*

I.3. - *Déformation d'un matériau. Activation
de mouvement .*

I.4. - *Activation de mouvement et état physique.*

C'est pour une triple raison que nous avons été amené à tenter de développer une théorie physico-chimique des propriétés mécaniques des argiles :

- L'insuffisante portée des théories actuelles.
- La composition chimique exceptionnelle des systèmes eau-argile qui permet l'utilisation de modèles très simples.
- Le fait que la déformation de la matière corresponde à un processus tout à fait assimilable aux processus de diffusion.

Cette théorie, comme on le verra, fait appel à des notions très générales et peut donc s'étendre à tout matériau (cf. Physique du Solide).

I.1. L'INSUFFISANCE DES THEORIES ACTUELLES

Bien qu'elles aient apporté d'importants renseignements sur les systèmes argileux, nous avons vu, dans les Parties précédentes de ce travail, que les théories physico-chimiques actuellement utilisées pour les argiles, ne pouvaient décrire de façon complète leur comportement mécanique.

C'est ainsi que la théorie de la double couche électrochimique a bien permis de prévoir d'une manière approchée les critères de floculation des suspensions argileuses, le gonflement de certaines argiles, leurs propriétés d'échange cationique, mais elle renseigne peu sur les grandeurs mécaniques proprement dites liées à ces phénomènes physico-chimiques ; tout au plus, peut-on déduire quelques prévisions en extrapolant au cas de matériaux naturels certaines propriétés de modèles simples mais rarement rencontrés dans la réalité.

De même, la théorie de l'adsorption moléculaire n'est utile en elle-même que qualitativement pour interpréter les propriétés mécaniques aux faibles teneurs en eau.

En somme, ces deux théories se complètent bien en recouvrant toute la gamme des teneurs en eau (des suspensions au produit argileux pratiquement sec), mais n'offrent à leurs utilisateurs que la possibilité de faire des prévisions très approximatives sur les propriétés mécaniques. Il était donc souhaitable de tenter d'introduire une théorie à caractère unitaire.

I.2. MODELE PHYSICO-CHIMIQUE DES SYSTEMES EAU-ARGILE

Pour développer une théorie, il faut le plus souvent choisir un modèle qu'il est avantageux de prendre simple dans un premier temps et de compléter ensuite par l'élimination progressive des hypothèses simplificatrices de façon à se rapprocher de plus en plus du modèle réel.

Dans le cas des systèmes eau - argile, la présence majoritaire dans chacune des phases (argile, eau adsorbée, eau libre ...) de l'élément oxygène et sa taille nous conduira naturellement à choisir un modèle représenté par un ensemble de sphères rigides (73) entre lesquelles existent des interactions que nous traduirons en termes énergétiques; nous préciserons plus loin les relations existant entre de telles sphères.

I.3. DEFORMATION DE LA MATIERE. NOTION D'ACTIVATION DE MOUVEMENT

Qu'un corps soit sous l'état solide, liquide ou gazeux, il est susceptible de subir des déformations sous l'action de forces extérieures; de manière générale, si nous l'assimilons à un ensemble de sphères et si nous excluons le cas de la déformation élastique, toute déformation peut se traduire par un déplacement, ou mieux, un réarrangement, dans un tel ensemble; en effet, au moins une sphère sera passée d'un site qu'elle occupait initialement sur un autre site.

Pour traiter ce problème, on peut associer à l'idée de déplacement la notion de diffusion (diffusion propre sans forces externes, diffusion forcée si il y a des forces externes); les vitesses de déformation peuvent alors être calculées de la même manière qu'en chimie-physique on calcule des vitesses de diffusion ou de réaction (thermodynamique statistique); on introduit dans ce cas la notion d'énergie d'activation du phénomène (notée E^*) qui est la barrière énergétique que doit franchir l'espèce diffusante ou réagissante .

De la même façon, nous introduirons dans nos calculs la notion d'énergie d'activation de mouvement.

En l'absence de toute force extérieure, la hauteur de cette barrière énergétique ne dépend que du degré de liberté de l'unité mobile et la probabilité de mouvement, par unité de temps, s'écrit: (81), (82)

$$p \propto \nu \exp\left(\frac{-E^*}{kT}\right)$$

ν est la fréquence de vibration de l'unité sur le site qu'elle occupe.

Il est évident que l'unité pourra d'autant moins diffuser que E^* est plus élevé puisque la valeur de E^* représente le surcroît momentané d'énergie que doit acquérir cette unité pour se "libérer des liens" qui la retiennent sur un site donné.

I.4. ACTIVATION DE MOUVEMENT ET ETAT PHYSIQUE

L'état physique d'un corps est relié à cette probabilité de saut par le rapport $\frac{E^*}{kT}$. On peut, approximativement, établir le classement suivant:

Etat physique	E^*/kT
Solide	$\gg 1$
Liquide	≈ 1
Gaz	$\ll 1$

(cf. figure 76, page 218)

La principale difficulté vient de l'évaluation de E^* , l'énergie d'activation.

Ces considérations sont valables quel que soit l'état physique du corps considéré; toutefois, si la notion de site, donc de durée de vie sur un site donné, est facilement concevable pour les solides, elle le devient de moins en moins lorsqu'on passe au cas des liquides, puis des gaz; on la remplace par celle de chocs entre espèces diffusantes qui définissent en quelque sorte un site instantané et on introduit donc une notion somme toute complémentaire de celle de durée de vie sur un site, celle de durée de libre parcours moyen entre deux chocs.

L'état physique du corps considéré peut être caractérisé alors par le rapport de la durée de vie t_v sur un site donné (au sens large), au temps moyen de translation d'une position à une autre, t_t .

Etat physique	t_v/t_t
Solide	$\gg 1$
Liquide	≈ 1
Gaz	$\ll 1$

Nous voyons déjà qu'il pourra être utile d'introduire, ce qu'on appelle en thermodynamique statistique, des systèmes de vibrateurs et de translateurs.

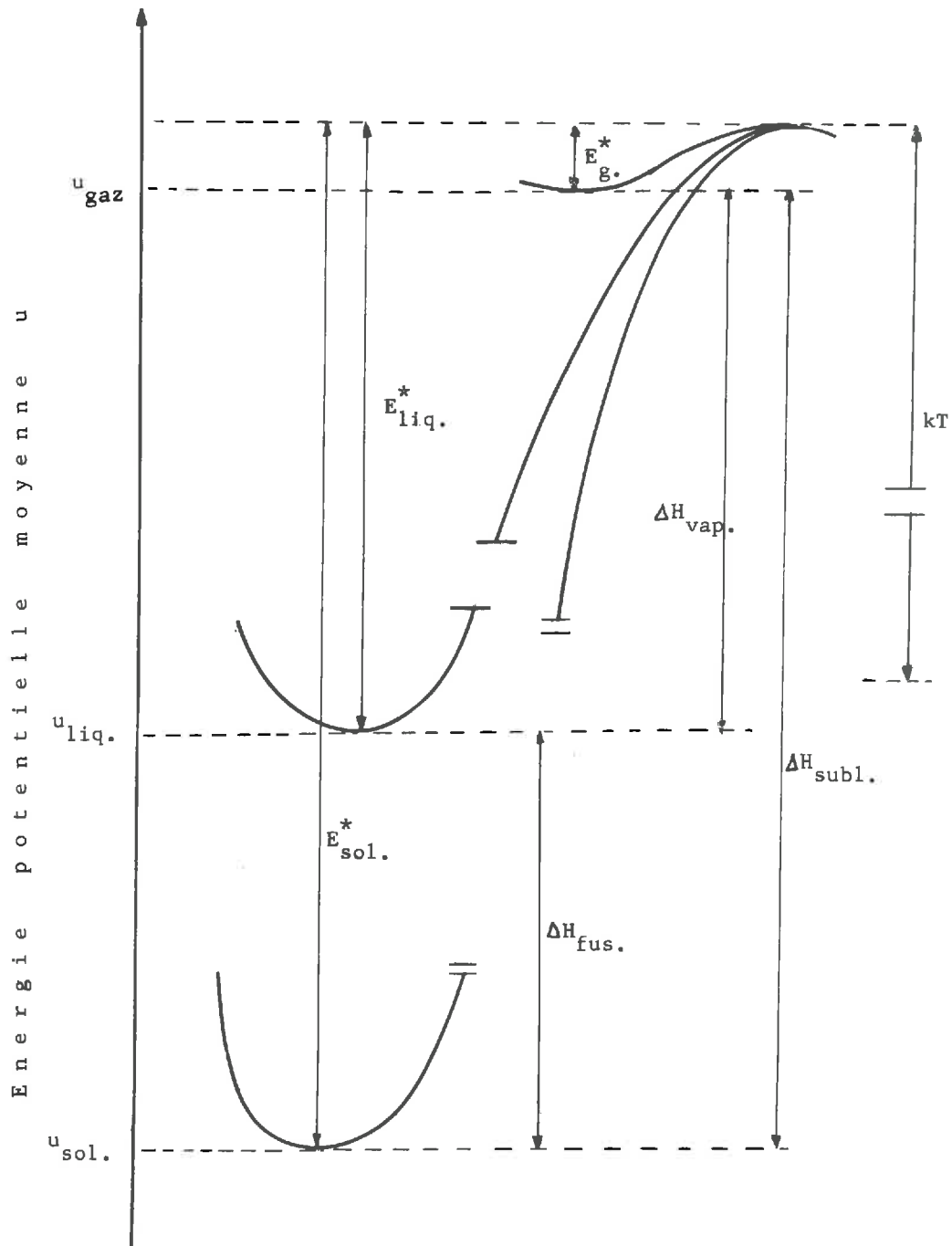


Figure 76 : Niveaux d'énergie potentielle et états physiques.

CHAPITRE II

CONSIDERATIONS ET CALCULS THEORIQUES

II.A.- Application directe de la thermodynamique statistique.

II.B.- Théorie de l'activation de mouvement.

II.A. APPLICATION DIRECTE DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

II.A.1. Considérations préliminaires

*II.A.2. Représentation thermodynamique des
divers états de l'eau.*

II.A.3. Application à l'eau dans les argiles

Nous allons tenter d'introduire les méthodes de calcul de thermodynamique utilisées en Chimie-Physique dans l'étude du comportement des systèmes "eau+ argile".

Les idées exposées ci-dessous ne constituent pas un développement complet des considérations du Chapitre I, mais plutôt le point de départ d'études qui seraient souhaitables d'entreprendre pour éclaircir certains points de la rhéologie des systèmes argileux.

II.A.1. CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES

II.A.1.1. L'hypothèse de base et le choix de l'entité fondamentale

La principale hypothèse consiste à admettre que les propriétés (physiques ou mécaniques) des systèmes "eau + argile" ne dépendent que de l'état physico-chimique de l'eau qui s'y trouve.

D'autre part, le choix de l'entité de base à laquelle nous allons appliquer les calculs thermodynamiques résulte des remarques que nous avons déjà faites sur la composition et la structure particulières des argiles (Ière Partie, I & II; IIIème Partie, I.2). En effet, les plans cristallographiques limitant la phase solide sont constitués d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle dont l'arrangement est du type hexagonal (compact ou non : cf. figures 2 & 3); si l'on suppose, d'une part, que l'argile est homoionique H^+ , que, d'autre part, sa solubilité dans l'eau est nulle, la phase comprise entre les limites du cristal d'argile et l'interface eau-liquide/gaz (air ou vapeur d'eau) n'est constituée que d'oxygène et d'hydrogène sous différents états (H_2O , OH^- , H^+ , H_3O^+ , ...) en négligeant la solubilité de l'azote de l'air dans l'eau.

Sous cet aspect, les limites-mêmes de la phase solide peuvent indifféremment être considérées comme appartenant à l'argile ou à l'eau, d'autant plus qu'il existe une certaine analogie de structure qui n'est pas sans rapport avec la grande affinité des matériaux argileux pour l'eau.

Le choix de l'entité de base se trouve alors tout indiqué : il s'agira de l'élément oxygène dans n'importe laquelle des combinaisons possibles dans cette phase. Cet élément sera assimilé à une sphère rigide de rayon r et de masse m .

Il est évidemment fondamental de pouvoir évaluer le nombre total de telles sphères rapporté à l'unité de masse (1 g, par exemple) de matière sèche en fonction de la teneur en eau expérimentale de l'argile.

On sait que lorsqu'on fait une mesure de teneur en eau sur une argile humide, on n'obtient pas, après l'étuvage à 105 °C pendant 24 h., la masse sèche "vraie" de l'ar-

gile; on considère le plus souvent cette incertitude comme négligeable; en fait, nous diminuerons l'erreur commise en supposant que l'eau non déplacée correspond à une couche monomoléculaire d'adsorption.

Si N est le nombre total de molécules d'eau, $W_{\text{exp.}}$ la teneur en eau expérimentale (rapportée à un gramme d'argile "sèche") et S l'aire spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) on établit facilement la relation:

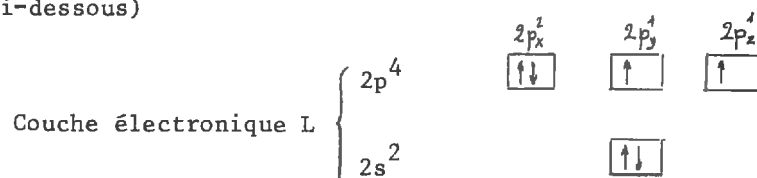
$$N = \left(\frac{N^\circ}{18} + \frac{S}{\pi r^2} \right) W_{\text{exp.}} + \frac{S}{\pi r^2} \quad (1)$$

où: - N° est le nombre d'AVOGADRO ($\# 6 \cdot 10^{23}$)
 - 18 représente la masse molaire de l'eau.

II.A.1.2. Rappels sur l'élément oxygène et la molécule d'eau

La structure électronique de l'élément oxygène dans l'état fondamental explique sa participation possible à deux liaisons covalentes normales et à une liaison de covalence dative, respectivement par les électrons $2p_y^1$, $2p_z^1$ et $2p_x^2$

(schéma ci-dessous)



(x,y et z étant les trois directions d'un repère orthogonal centré sur le noyau d'oxygène)

Un exemple de covalence dative est donné par la formation de l'ion oxonium H_3O^+ ; les deux liaisons concernant $2p_y^1$ et $2p_z^1$ sont formées et l'oxygène joue le rôle de donneur vis-à-vis du proton H^+ (accepteur). Il y a alors résonance entre les trois liaisons ainsi formées qui ne sont plus discernables; cela a pour effet de stabiliser l'entité H_3O^+ .

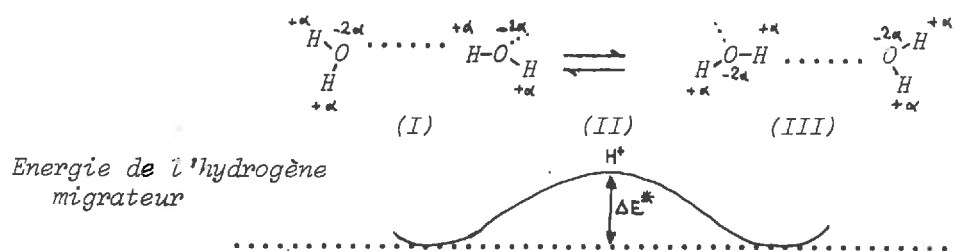
Lorsqu'une molécule d'eau est libre de toute interaction (vapeur à l'état de gaz parfait) elle est assimilable à un dipôle électrique de moment \vec{p} ($\# 1.85 \text{ D}$) puisque, du fait des électronégativités différentes de O & de H, la liaison covalente possède un caractère ionique partiel (C.I.P. $\# 39\%$); l'angle valenciel $\widehat{\text{HOH}}$ n'est pas 90° (angle originel entre p_y et p_z) mais 104° environ à cause des répulsions entre les noyaux d'hydrogène.

Le dipôle lié à la molécule d'eau gazeuse est susceptible de varier dans l'espace et dans le temps à cause des mouvements propres de la molécule: l'action d'un champ électrique sur un tel ensemble de dipôles est dans ces conditions peu pronon-

cée ($\epsilon \neq \epsilon_0$).

Par contre, quand les interactions entre les dipôles ne sont plus négligeables (augmentation de la pression, abaissement de la température: passages à l'état liquide puis solide), il existe un champ électrique local auquel est soumise une molécule de la part de ses voisines (les plus proches, tout au moins); c'est une des origines probables de la liaison hydrogène (85); l'effet de polarisation diélectrique est alors plus prononcé ($\epsilon \uparrow$) bien que le moment dipolaire \vec{p} ait dû fortement diminuer (FRENKEL (73) & KIRKWOOD (86)).

Remarque: On peut penser que la liaison hydrogène est une sorte d'équilibre dynamique entre les deux états extrêmes (I) & (III) qui sont équivalents (schéma):



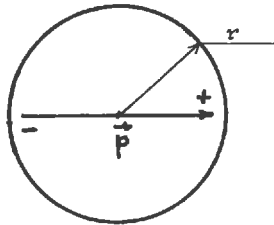
En faisant un calcul simple basé sur le fait que ΔE^* représente l'énergie d'ionisation totale de la liaison O-H compte tenu de son état partiellement ionisé, et si on admet que la valeur normale du pH de l'eau pure résulte d'un nombre moyen statistique d' H^+ à l'état (II) à chaque instant, on obtient une fréquence de passage de l'ordre de $10^{14} \cdot \text{s}^{-1}$ qui n'est pas déraisonnable (ordre de grandeur des fréquences de vibrations atomiques).

Enfin, lorsque le degré de liberté global de la molécule d'eau est assez bas (eau solide) pour que les translations soient pratiquement inexistantes, l'ensemble de telles molécules est considéré comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques (d'autant plus parfait que la température est plus basse); l'angle valenciel est proche de celui de la coordinence tétraédrique ($109^\circ 28'$) et la structure de la glace est analogue à celle du diamant (type blende); les oxygène occupent les sites cristallins du carbone, les hydrogène se situant "entre" les quatre plus proches voisins de chaque oxygène sur les directions tétraédriques; sur ces quatre hydrogène, deux en moyenne appartiennent à l'oxygène central, les deux autres formant avec lui des liaisons hydrogène; on peut même dire que la cohésion de la glace est assurée par ces quatre hydrogène de manière homogène tout comme, à un degré supérieur, les ions Si^{4+} et Al^{3+} assurent la cohésion des cristaux argileux, ou même, comme les électrons assurent celle des métaux (la différence étant ici qu'il n'existe pas de proton rigoureusement libre).

En conclusion, à l'entité de base définie plus haut (sphère rigide), il faut attacher un dipôle électrique de moment \vec{p} .

II.A.2. REPRESENTATION THERMODYNAMIQUE DES DIVERS ETATS DE L'EAU

Nous allons tout d'abord définir les mouvements possibles de l'entité de base que nous nous sommes fixée et que l'on peut représenter par le schéma suivant:



Nous supposons:

- des déplacements "internes" consistant en des rotations de l'entité sur elle-même; cette rotation peut être:
 - "liée", c'est à dire que le dipôle oscille autour d'une direction moyenne.
 - "libre", c'est à dire que le dipôle effectue des révolutions autour de son centre.
- des déplacements "externes" effectifs par rapport à un site consistant en des mouvements:
 - de vibration autour de ce site.
 - de translation sur un libre parcours moyen δ .

II.A.2.1. Hypothèses de calculs

Chaque entité possède alors trois degrés de liberté "internes" et trois degrés de liberté "externes" (selon x, y et z, les trois directions d'un repère orthogonal quelconque, pour chacune des deux sortes de degrés de liberté).

Degrés de liberté internes:

Lorsque l'énergie d'un degré de liberté interne est inférieure à un certain seuil \bar{u} , les niveaux d'énergie accessibles sont ceux d'un rotateur oscillant à axe fixe (rotation liée); dans le cas contraire, les niveaux accessibles sont ceux d'un rotateur à axe non fixe (rotation libre).

Degrés de liberté externes:

Lorsque l'énergie d'un degré de liberté externe est inférieure à un autre seuil d'énergie ϵ , les niveaux d'énergie accessibles sont ceux d'un vibreur linéaire sur un site fixe; dans le cas contraire, ce sont ceux d'un translateur sur un libre parcours moyen δ .

Pour traiter par le calcul un tel ensemble de sphères, nous reprendrons l'idée utilisée par HICTER (87) dans son étude sur les propriétés des métaux et alliages binaires liquides et nous généraliserons les écritures mathématiques des lois obtenues.

Remarques sur les seuils d'énergie \bar{u} & ϵ :

D'après ce que l'on sait sur la molécule d'eau, une estimation numérique de la valeur de ces seuils peut être envisagée.

- Ainsi, on peut supposer que \bar{u} est l'énergie nécessaire pour qu'une molécule d'eau (dipôle) puisse tourner librement dans le champ électrique local \vec{E} dû aux autres dipôles (et qui n'est jamais nul dans un milieu polaire); l'angle valenciel étant voisin de $109^\circ 28'$, la libre rotation aura lieu lorsque le niveau d'énergie sera au moins égal à l'énergie potentielle nécessaire pour obtenir une amplitude d'oscillation de la rotation liée supérieure ou égale à $\frac{109^\circ 28'}{2}$ soit $54^\circ 44'$; dans ce cas, on aura:

$$\bar{u} \approx p.E (1 - \cos 54^\circ 44') \approx 0.423 p.E$$

pour évaluer l'ordre de grandeur de \bar{u} , nous prendrons pour E la valeur du champ créé par un seul dipôle situé à la distance 2r, soit:

$$E \approx \frac{p}{8r^3}$$

on obtient ainsi: $\bar{u} \approx 6 \cdot 10^{-23}$ cal./d° de liberté.

or, vers 300° K , la valeur de kT est de l'ordre de 10^{-21} cal., donc la libre rotation est assurée à cette température où l'eau est normalement liquide.

- En ce qui concerne la valeur de l'autre seuil ϵ qui est liée à la diffusivité et à la viscosité, il faudrait connaître l'énergie totale d'interaction entre une sphère et ses plus proches voisines; son évaluation est délicate. Cependant, nous avons vu (IIème Partie, Chap. IV) qu'il est possible de déterminer expérimentalement l'écart existant entre les valeurs de ϵ pour de l'eau adsorbée et pour de l'eau libre.

II.A.2.2. Résultats généraux des calculs thermodynamiques

II.A.2.2.1. Fonctions de partition:

Quel que soit le type de statistique utilisé, la fonction de partition Z d'un degré de liberté pour un mouvement bien défini s'écrit:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{u_i}{kT}\right) \quad (2)$$

où: i est un indice repérant les divers niveaux d'énergie,
 g_i , le poids statistique de l'état énergétique au niveau d'énergie u_i .

1°) Degrés de liberté internes:

a) Rotation-oscillation:

La fréquence de ce mouvement peut

s' écrire:

$$\nu_r = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{P \cdot E}{I} \right)^{1/2}$$

I : moment d'inertie de la sphère par rapport à un diamètre, $I = \frac{2}{5}mr^2$.

Les niveaux d'énergie accessibles sont:

$$u_r = h\nu_r \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

avec: h , constante de PLANCK; $h = 6.62 \cdot 10^{-27}$ C.G.S.
 $n = 0, 1, 2, \dots, \bar{n}$.
 $u_r \ll \bar{u}$

Le nombre de ces niveaux est limité: $\bar{n} \ll \frac{\bar{u}}{h\nu_r} - \frac{1}{2}$

La fonction de partition, pour un degré de liberté de rotation-oscillation, s'écrit alors:

$$Z_r = \frac{kT}{h\nu_r} \left[\exp\left(-\frac{h\nu_r}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\bar{u}}{kT}\right) \right] \quad (3)$$

(le poids statistique g_i étant, ici, égal à 1, (6))

Remarque: si la température est assez haute pour que $h\nu_r$ soit petit devant kT , on obtient l'écriture de la fonction de partition dans l'approximation "hautes températures" du modèle d'EINSTEIN :

$$Z_r = \frac{kT}{h\nu_r} \left(1 - \exp\left(-\frac{\bar{u}}{kT}\right) \right) \quad (3')$$

b) Rotation libre: Dans ce cas, l'énergie des niveaux s'écrit:

$$u_R = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} + \bar{u}$$

avec: $j = 0, 1, 2, \dots, \infty$.

et la fonction de partition s'écrit, pour un degré de liberté, ($g_i = 2j+1$) :

$$Z_R = \frac{8\pi^2 I}{h^2} \exp\left(-\frac{\bar{u}}{kT}\right) \quad (4)$$

Une entité peut présenter, pour chaque degré de liberté interne, l'une ou l'autre de ces fonctions de partition.

2°) Degrés de liberté externes:

a) Vibration: Les niveaux d'énergie accessibles sont:

$$u_v = h\nu_v \left(q + \frac{1}{2}\right)$$

avec: $q = 0, 1, 2, \dots, \bar{q}$.

$$u_v \leq \epsilon$$

Le nombre des niveaux est limité: $\bar{q} \leq \frac{\epsilon}{h\nu_v} - \frac{1}{2}$

La fonction de partition, pour un degré de liberté de vibration, s'écrit:

$$Z_v = \frac{kT}{h\nu_v} \exp\left(-\frac{h\nu_v}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (5)$$

(g_i est égal à 1, (6))

Remarque: Ici aussi l'approximation "hautes températures" nous donne une forme plus simple :

$$Z_v = \frac{kT}{h\nu_v} \left(1 - \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)\right) \quad (5')$$

b) Translation: Les niveaux d'énergie accessibles sont:

$$u_t = \frac{h^2}{8m} \frac{s^2}{\delta^2} + \epsilon$$

avec: $s = 0, 1, 2, \dots, \infty$.

La fonction de partition d'un degré de liberté de translation s'écrit, avec $g_i = 1$:

$$Z_t = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h^2} \cdot \delta \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (6)$$

Une entité peut présenter, pour chaque degré de liberté externe, l'une ou l'autre de ces deux dernières fonctions de partition .

3°) Fonction de partition d'une entité:

Suivant la façon dont sont répartis les degrés de liberté internes et externes, la fonction de partition Z_i d'une entité i s'écrit:

$$Z_i = Z_r^\alpha \cdot Z_R^\beta \cdot Z_v^a \cdot Z_t^b \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (7)$$

avec : α, β, a et b entiers positifs tels que:

$$\alpha + \beta = 3 \quad \text{et} \quad a + b = 3$$

ϕ , énergie potentielle d'équilibre de la position.

Remarques sur la fonction ϕ :

- a) $\phi(x, y, z) = C^{te}$ dans tout l'espace: cela signifie que les propriétés des N entités sont identiques en tout point et selon toutes les directions; les propriétés de la matière sont donc isotropes et ne dépendent que de la température (qui est obligatoirement homogène, sinon $\phi \neq C^{te}$). On pourra alors écrire les conditions d'équilibre thermodynamique (cf. II.A.2.2.2. plus loin).
- b) $\phi(x, y, z) \neq C^{te}$: il existe alors, en général, des lieux géométriques (surfaces ou courbes) où ϕ est constant; les propriétés de la matière ne sont plus isotropes et on doit alors faire des hypothèses sur le champ de forces existant c'est à dire sur les formes des équipotentielles et les valeurs de ϕ qui leur sont relatives. L'écriture des conditions d'équilibre est plus compliquée puisqu'il faudra, non seulement l'écrire sur l'équipotentielle, mais aussi entre les équipotentielles voisines (ϕ et $\phi \pm d\phi$). Ainsi, pour les systèmes "eau+argile", nous prendrons $\phi = C^{te}$ selon des couches planes parallèles à la surface de la particule argileuse (cf. II.A.3.)

4°) Fonction de partition générale:

Nous allons, tout d'abord supposer ϕ constant dans tout l'es-

pace et considérer l'ensemble des N entités comme un mélange idéal de plusieurs types d'entités discernables différant entre elles par les natures et les orientations de leurs 6 degrés de liberté (3 internes & 3 externes); on dénombre alors 64 types d'entités discernables (ce nombre correspondant à la somme des coefficients du développement de $(a+b)^3 \cdot (a+b)^3$).

La statistique de MAXWELL-BOLTZMANN leur est donc applicable et la fonction de partition globale s'écrit:

$$Z = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{64} (N_i)!} \cdot \prod_{i=1}^{64} (Z_i)^{N_i} \quad (8)$$

Z_i ayant la forme écrite dans la formule 7, page 228.

N_i étant le nombre d'entités du type i (i prenant les valeurs entières depuis 1, jusqu'à 64).

La connaissance de cette fonction Z permet le calcul de toutes les fonctions thermodynamiques, donc des conditions d'équilibre; elle permet aussi le calcul des coefficients d'auto-diffusion, donc de certaines propriétés comme la viscosité; le système est donc parfaitement défini et descriptible.

II.A.2.2.2. Conditions d'équilibre:

On écrit que les potentiels chimiques des entités de chaque type sont égaux en utilisant les équations classiques:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{ll} F = - kT \ln Z & : \text{énergie libre.} \\ \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} & : \text{potentiel chimique de i} \\ & (V \text{ est le volume}) \end{array} \right.$$

Le calcul de μ_i , à partir des formules 9 & 8, donne, en utilisant pour les factorielles le développement de STIRLING:

$$\mu_i = - kT \ln \frac{Z_i \cdot N}{N_i} \quad (9')$$

Il suffit alors d'égaliser les termes sous le signe "ln" puisque la température est

homogène ($\phi(x,y,z) = C^{te}$); il vient alors:

$$\frac{N_1}{Z_1} = \frac{N_2}{Z_2} = \dots = \frac{N_i}{Z_i} = \dots = \frac{N_{64}}{Z_{64}} = \frac{\sum_{i=1}^{64} N_i}{\sum_{i=1}^{64} Z_i} = \frac{N \cdot \exp(\phi/kT)}{(Z_r + Z_R)^3 \cdot (Z_v + Z_t)^3} \quad (10)$$

on sait donc calculer la fraction $\frac{N_i}{N}$ de la totalité des entités possédant une distribution donnée (en nature et orientation) des degrés de liberté:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{Z_r^{\alpha} \cdot Z_R^{\beta} \cdot Z_v^a \cdot Z_t^b}{(Z_r + Z_R)^3 \cdot (Z_v + Z_t)^3}$$

Cette fraction ne dépend pas, comme il fallait s'y attendre, de ϕ (supposé homogène) mais elle dépend de la valeur des seuils d'énergie \bar{u} et ξ et, bien sûr, de de la température.

Remarque importante: Toutes ces écritures sont relatives au cas le plus général en ce qui concerne les hypothèses faites sur les entités; il est évident que, selon ce que l'on cherche à étudier, on fera des hypothèses plus restrictives sur la discernabilité des entités et le calcul s'en trouvera allégé:

Exemple: Si on est amené à chercher les fractions N_i/N d'entités discernables seulement par la nature de leurs degrés de liberté, on ne dénombrera plus que 16 types différents (ce nombre correspondant au nombre de termes du développement de $(a+b)^3 \cdot (a+b)^3$); cela revient à regrouper certains types d'entités qu'il n'est plus nécessaire de discerner dans le but que l'on s'est fixé: nous verrons, à propos du calcul des coefficients d'auto-diffusion, un exemple du même genre.

II.A.2.2.3. Coefficients d'auto-diffusion; viscosité:

Si on cherche à calculer la fraction $\frac{N_i}{N}$ d'entités pouvant se déplacer selon la direction x , dans le sens $x > 0$, on calculera les contributions de chaque type de degré de liberté externes, soient:

$$\frac{N_v^x}{N} \quad \text{et} \quad \frac{N_t^x}{N}$$

comme les coefficients de diffusion, si le mélange est idéal, sont additifs, on aura:

$$D^x = D_v^x + D_t^x$$

Pour un déplacement δ , quelconque, le coefficient de diffusion propre est égal à :

$$D_v = P_{v(ou\ t)}^x \cdot \delta^2$$

où $P_{v(ou\ t)}^x$: probabilité, par unité de temps, de trouver une entité possédant un degré de liberté v (ou t) qui se déplace selon $x > 0$, sur une longueur δ .

Pour alléger les calculs nous modifierons les critères de discernabilité du cas général exposé ci-dessus : en effet, on ne s'intéresse maintenant qu'aux entités ayant au moins un degré de liberté de vibration selon x et à celle qui ont au moins un degré de liberté de translation selon x : il est évident, d'après la formule 10, que, pour α et β fixés, le nombre d'entités possédant un seul degré de liberté de vibration par exemple selon x est égal à celui des entités qui le posséderaient selon y ou selon z et chacun de ces nombres est égal au tiers du nombre total d'entités possédant un seul degré de liberté de vibration. grâce à ces considérations, il est assez facile de démontrer que les fonctions de partition relatives aux nombres N_v^x et N_t^x s'écrivent:

$$Z_v^x = (Z_r + Z_R)^3 \cdot Z_v (Z_v + Z_t)^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (= Z_v^y = Z_v^z)$$

$$\text{et} \quad Z_t^x = (Z_r + Z_R)^3 \cdot Z_t (Z_v + Z_t)^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (= Z_t^y = Z_t^z)$$

La probabilité P_v^x , pour la vibration, s'écrit :

$$P_v^x = \frac{N_v^x}{N} \cdot \gamma_v \quad (= P_v^y = P_v^z)$$

pour la translation ,

$$P_t^x = \frac{N_t^x}{N} \cdot v_t / \delta \quad (v_t \text{ est la vitesse de transl.})$$

$$(= P_t^y = P_t^z)$$

D'après la formule 10, nous pouvons calculer les fractions du nombre total des entités au moyen des fonctions de partition correspondantes; il vient alors, après simplifications:

$$P_v^x = \frac{Z_v \gamma_v}{Z_v + Z_t} \quad \text{et} \quad P_t^x = \frac{Z_t / \delta}{Z_v + Z_t} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

et on obtient, si on désigne par \bar{x}^2 , le carré moyen de l'amplitude de vibration,

$$D^x = \frac{1}{Z_v + Z_t} \left[\gamma_v \frac{Z_v}{2} \bar{x}^2 + \delta Z_t \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \right] \quad (= D^y = D^z) \quad (11)$$

Remarques: - le coefficient d'autodiffusion ne dépend que de la température et du seuil \mathcal{E} caractérisant les degrés de liberté externes; on serait donc amené à la conclusion que la diffusivité d'un liquide polaire et celle d'un liquide "simple" ne dépendent pas du seuil d'énergie des mouvements

internes; si celà est possible pour les liquides simples, où il n'y a pas de rotations liées, pour les liquides polaires, au contraire, il doit y avoir une influence qui n'apparaît pas ici du fait que nous avons supposé que les contributions ne provenaient que des degrés de liberté externes; il est donc normal que les termes Z_r et Z_R s'éliminent au cours des calculs.

- le facteur $\frac{1}{2}$, introduit dans l'expression de la contribution de la vibration dans la formule 11, provient du fait que, pendant le temps $1/\nu_v$, les déplacements selon $x > 0$ ou $x < 0$ sont équiprobables.
- dans le cas où \emptyset n'est pas constant dans tout l'espace, il interviendra dans le calcul et alors, sûrement: $D^x \neq D^y \neq D^z$.

A partir des coefficients d'autodiffusion, on peut calculer, selon la théorie cinétique des liquides ("*Heat motion in liquids & their mechanical properties*", Chap. IV (73)), les coefficients de viscosité.

II.A.3. APPLICATION A L'EAU DANS LES ARGILES

On peut reprendre toutes ces considérations et ces calculs en supposant que l'énergie potentielle d'équilibre \emptyset n'est pas homogène et, dans le cas qui nous intéresse, supposer qu'elle varie d'une couche à l'autre de l'eau du système "eau+argile" à partir de la première couche d'adsorption jusqu'à l'eau libre, c'est à dire en équilibre avec sa vapeur (sous des conditions de température et de pression bien établies); la présence de la particule d'argile, et du champ électrique qu'elle crée, perturbe alors les valeurs des seuils \bar{u} et ε : les répartitions des entités dépendront alors des variations des paramètres \emptyset , \bar{u} et ε en fonction de l'éloignement à la particule.

Si nous nous donnons "à priori" ou que nous puissions calculer à partir d'un modèle et de certaines hypothèses, les lois de variations de ces paramètres, nous pourrions alors décrire l'évolution de l'état et des propriétés physico-chimiques de l'eau depuis l'argile jusqu'à l'eau "libre": en somme, les propriétés des systèmes "eau+argile" en fonction de la teneur en eau.

Les quantités: $\Delta\emptyset$, $\Delta\bar{u}$ et $\Delta\varepsilon$ (représentant les variations des paramètres énergétiques correspondants, d'une couche à l'autre) vont intervenir dans les calculs de l'équilibre d'un tel système.

II.B. THEORIE DE L'ACTIVATION DE MOUVEMENT

II.B.1. La théorie.

II.B.2. Applications possibles.

II.B.1. - LA THEORIE

II.B.1.1. Démonstration de MITCHELL (88), (89)

Utilisant la notion d'énergie d'activation développée à l'origine par EYRING & LAIDLER ("The theory of rate process", Mc Grawhill, N-Y 1941) pour calculer les vitesses réactionnelles, J.K. MITCHELL a tenté de l'appliquer aux vitesses de déformations des matériaux argileux. Nous ne ferons pas cette démonstration que l'on trouvera sous forme détaillée aux références citées et également dans le mémoire de RUNACHER (57) et la thèse de MOORE (90).

La formule reliant la vitesse de déformation à la force appliquée, selon une direction x (cisaillement) s'écrit :

$$v = \frac{d(\Delta x)}{dt} = 2 \cdot \frac{kT}{h} \cdot (X) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{kT}\right) \cdot \text{sh} \frac{f \delta}{2 kT} \quad (12)$$

où les notations déjà rencontrées ont la même signification

et (X) : est une fonction dépendant du nombre d'espèces diffusantes et pouvant aussi dépendre du temps.

ΔE^* : est l'énergie d'activation de diffusion.

f : l'intensité de la force appliquée.

δ : le déplacement moyen entre deux positions d'équilibre.

Si $f\delta$ est petit devant kT : $v \approx \frac{(X)}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{kT}\right) \cdot f$ (12')

dans le cas contraire : $v \approx \frac{kT}{h} \cdot (X) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^* - f\delta}{kT}\right)$ (12'')

II.B.1.2. Démonstration générale par la thermodynamique statique

On suppose que la vitesse de déformation v suivant une direction x est représentable par le produit du nombre d'entités diffusant selon cette direction par le rayon des entités, r ; or, le flux de matière J^x est donné en toute rigueur par la 2ème loi de FICK modifiée :

$$J^x = - L^x (\text{grad } \mu)_x = - L^x \frac{d\mu}{dx}$$

μ étant le potentiel chimique de l'espèce diffusante.

En effet, le véritable "moteur" de la diffusion n'est pas le gradient de concentration mais celui du potentiel chimique ; L^x est le coefficient phénoménologique introduit par la Thermodynamique Irréversible ; il est différent de D^x , déterminé précédemment (II.A.2.). Dans certains cas, on sait relier J^x et D^x .

En utilisant les équations thermodynamiques et en ne s'attachant qu'aux mouvements externes dans une couche (II.A.3.), il vient :

$$J^x = - L^x \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial N^x} \right)_{N_j, T, V} = - L^x \cdot \frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{\partial F}{\partial N^x} \right) \cdot \frac{d\varepsilon}{dx}$$

N.B. $\frac{d\varepsilon}{dx}$ prend ici la signification suivante : puisque on agit mécaniquement sur le matériau, on "déforme" les barrières d'énergies d'activation et donc :

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = - f$$

En utilisant les expressions 8,9 et 9' du chapitre précédent, on aura :

$$v = J^x \cdot r = L^x \cdot kT \cdot \frac{d}{d\varepsilon} \left(\ln \frac{Z_N^x}{N^x} \right) \cdot f \cdot r$$

ici, les potentiels chimiques n'étant pas égaux, on ne peut écrire que

$\frac{Z_N^x}{N^x}$ est égal à $\sum_i Z_i$, mais il faut expliciter cette expression, ce qui ne peut

être réalisé sans de nouvelles hypothèses.

D'autre part, le coefficient L^x est différent selon le sens suivi sur la direction x :

$$L^x = (L_0^x \pm \frac{dL^x}{d\epsilon}) \quad (+ \text{ selon que le sens est celui de la force ou non}).$$

Si on sait relier (thermodynamique irréversible) L^x à D^x , le calcul permettrait de déterminer la forme de la fonction (X) , introduite par MITCHELL, par les termes D^x et $\frac{d}{d\epsilon} (\ln \frac{Z^x N}{N^x})$.

Si la sollicitation extérieure (donc ϵ) dépend du temps, il en est de même de la fonction (X) par l'intermédiaire des termes D^x et $\frac{d}{d\epsilon} (\ln \frac{Z^x N}{N^x})$. Comme cette fonction contient les fréquences de vibration (d'après la formule 11), on peut penser rendre compte ainsi de phénomènes de relaxation.

II.B.2. APPLICATIONS POSSIBLES

Pour tenter d'étayer l'application de la théorie d'EYRING aux systèmes argileux, MITCHELL a effectué de nombreux essais à température contrôlée qui lui ont permis de mesurer ΔE^* ; il introduit, en outre, l'intéressante notion de "nombre de liens" n par unité de surface qu'il définit comme le rapport de la contrainte macroscopique (contrainte de cisaillement, τ , par exemple) à la "force microscopique" s'appliquant effectivement sur chaque entité :

$$n = \frac{\tau}{f}$$

Cette notion suppose, implicitement, que tous les liens ont la même énergie d'activation nécessaire pour les rompre et que la rupture d'un seul lien correspond à la diffusion d'une seule entité sur une longueur r ; les résultats expérimentaux donnent alors les mêmes valeurs ΔE^* , qu'on ait affaire à un matériau argileux ou à un sable, qu'ils soient humides ou secs. Cela provient sûrement du fait qu'on n'a fait aucune hypothèse sur l'entité diffusante et son entourage.

Les hypothèses de la thermodynamique se présentent différemment : on répartit les liens en classes d'énergie et on peut alors exprimer quantitativement la fraction d'entités dont le déplacement est plus grand que r et celle qui subit seulement une déformation "élastique".

En somme, la théorie de l'activation de mouvement peut avoir deux aspects : celui de MITCHELL, basé sur la notion de liens élémentaires universels pouvant se trouver concentrés sur une entité diffusante, et celui de la thermodynamique statistique qui exploite la notion de plusieurs liens possédant des énergies différentes.

On comprend ainsi que les deux aspects conduisent à des formules analogues et que ce soit au niveau des interprétations et des conclusions en découlant que la différence puisse se faire sentir.

Du point de vue fondamental, nous pensons que cette théorie peut apporter encore beaucoup d'éclaircissements sur certains comportements des matériaux argileux. Du point de vue expérimental, elle fait intervenir beaucoup de paramètres et peut se prêter à de nombreuses expériences ; il serait bon, dans un Laboratoire de Mécanique, de développer celles-ci, ce qui conduirait sans doute à d'intéressants résultats sur les aspects fondamentaux de la rhéologie des systèmes "eau + argile".

C H A P I T R E III

INTERPRETATION DE QUELQUES PROPRIETES DES
SYSTEMES "EAU + ARGILE"

III.1. *Propriétés physiques de l'eau adsorbée*

III.2. *Propriétés mécaniques des systèmes
argileux; exemple d'étude possible.*

III.3. *Conclusions.*

III.1. PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EAU ADSORBEE.

Parmi les propriétés de l'eau dans les systèmes argileux, la densité, la constante diélectrique, et la viscosité (mobilité, diffusivité) ont fait l'objet de nombreuses publications souvent contradictoires.

III.1.1. La densité de l'eau adsorbée:

L'influence d'interactions assez fortes entre la particule argileuse et les entités oxygène définies plus haut, implique que l'eau adsorbée, tout en gardant la coordinence tétraédrique de l'eau liquide libre, aura une structure semi-rigide analogue à celle de la glace en même temps qu'une densité vraisemblablement plus faible du fait que certaines positions relatives des oxygène ne peuvent plus être occupées. Corrélativement, la mobilité de ces oxygène diminue, le champ électrique de la particule d'argile jouant un rôle analogue à un abaissement de température.

On pourrait essayer de calculer la densité de l'eau adsorbée en postulant l'existence d'une entité supplémentaire non pesante et de même rayon r que les sphères (modèle "atomes-lacunes"). Il est alors possible d'évaluer la concentration en lacunes, d'une part en la reliant aux niveaux d'énergie des sphères pesantes dans chaque couche et en particulier aux seuils d'énergie \bar{u} et ϵ , d'autre part aux propriétés thermodynamiques déterminées expérimentalement (IIème Partie, Chap. IV) relatives à l'eau adsorbée.

III.1.2. Constante diélectrique:

Les calculs de KIRKWOOD (86), signalés également par FRENKEL (73), montrent que l'on peut écrire, ϵ_e étant la constante diélectrique:

$$\epsilon_e - 1 = 6\pi M \left[\alpha + \frac{p^2}{3kT} (1 - n\zeta^2) \right] \quad (13)$$

où: M est le nombre de dipôles par unité de volume.
 α , la polarisabilité : $\alpha = \frac{\epsilon_e - 1}{\epsilon_e + 2} r^3$ (r , rayon de l'entité oxygène)
 p , le moment dipolaire attaché à une entité.
 n , le nombre de premiers voisins (ici, $n = 4$).
 ζ , le degré d'ordre de l'orientation des dipôles, donné par l'équation:

$$\zeta = 1 - \exp\left(-\frac{\bar{u}\zeta}{kT}\right)$$

dont la solution en ζ présente des variations analogues à celle de l'équation de LANGEVIN utilisée en Magnétisme : $\zeta = \coth \gamma \zeta - \frac{1}{\gamma \zeta}$.

La formule 13 montre que ϵ_s décroît quand ζ augmente, c'est à dire quand on se rapproche de la particule d'argile.

Une application numérique traitée par KIRKWOOD (73) donne pour l'eau, à 25° C, et sous l'état normal d'eau liquide, avec les valeurs:

$$\left| \begin{array}{l} \zeta = 0 \\ \alpha = 1.5 \cdot 10^{-24} \text{ uesCGS.} \\ p = 1.85 \text{ D} \end{array} \right.$$

la constante: $\epsilon_s = 82$, résultat qui cadre avec les mesures courantes de ϵ_s .

Pour des valeurs de ζ correspondant au blocage de la libre rotation selon une liaison O-H, et prenant une valeur de l'angle valenciel de 90° (au lieu de 104°28'), on aboutit à: $\epsilon_s = 67$.

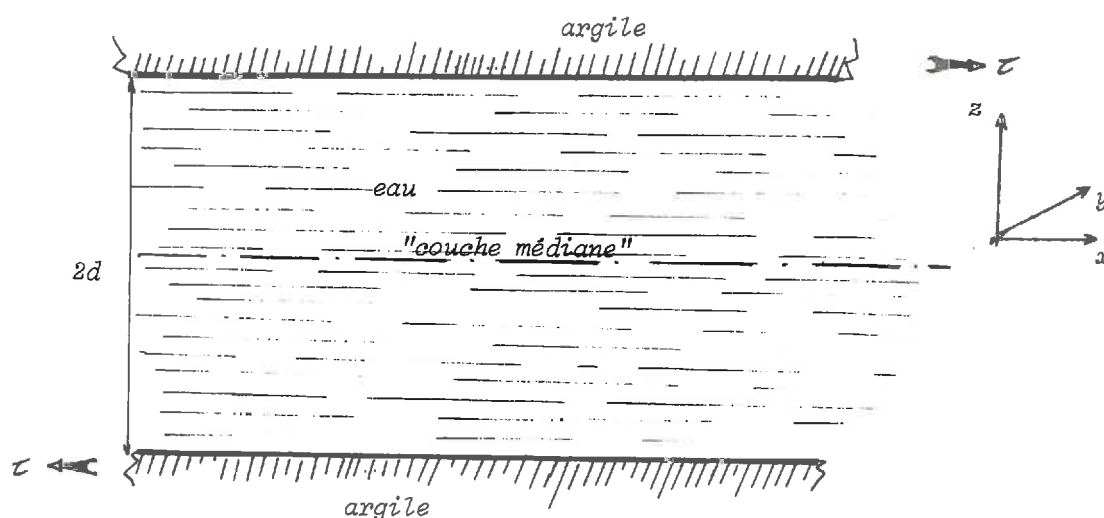
D'autres études expérimentales (MAMY (70) & DUCROS et coll.(47), resp. sur la constante diélectrique sous hautes fréquences et sur la résonance magnétique nucléaire) ont mis en évidence une température caractéristique de l'eau à partir de laquelle les propriétés diélectriques et magnétiques sont nettement modifiées, dénotant une certaine transition analogue à celle qui se produit au voisinage d'une température de CURIE.

Il serait intéressant de tirer parti de la théorie de KIRKWOOD pour évaluer le degré d'ordre ζ à partir de mesures expérimentales de ϵ_s au voisinage de l'argile; ce degré d'ordre dans l'orientation des dipôles a certainement une influence sur les propriétés mécaniques de l'eau adsorbée.

III.2. PROPRIETES MECANIQUES DES SYSTEMES ARGILEUX; EXEMPLE D'ETUDE POSSIBLE.

Nous avons vu que dans un ensemble de particules d'argile saturé en eau, tous les états physico-chimiques de l'eau sont susceptibles de se présenter; l'énergie interne d'une molécule d'eau augmente au fur et à mesure qu'elle est libérée de l'influence de la particule d'argile; sous l'action d'une sollicitation extérieure, ce sont les molécules ayant la plus grande "liberté" qui vont être les premières perturbées.

On peut imaginer le schéma ci-contre pour décrire le cisaillement, en supposant les particules d'argile parallèles :



Sous l'effet d'une contrainte de cisaillement τ (flèches), c'est la couche d'eau médiane qui sera la première concernée; si l'intensité de la contrainte est suffisamment faible pour ne pas élever l'énergie des entités de cette couche jusqu'au seuil d'énergie nécessaire pour rendre un glissement possible, il n'y aura qu'une déformation élastique; si, au contraire, τ est assez grand, non seulement la couche médiane va pouvoir glisser, mais aussi les couches adjacentes pourront subir des déformations permanentes si elles atteignent le seuil d'énergie nécessaire.

Il est évident que ces phénomènes sont liés également à l'écart entre les deux particules argileuses ($2d$), donc à la teneur en eau (indice des vides).

Puisqu'on sait décrire par la thermodynamique statistique la mobilité des entités (Chap. II, préc.), on peut envisager d'étudier aussi leur "réponse" à une sollicitation donnée, c'est à dire leur comportement rhéologique.

III.2.1. Les limites de plasticité et de liquidité

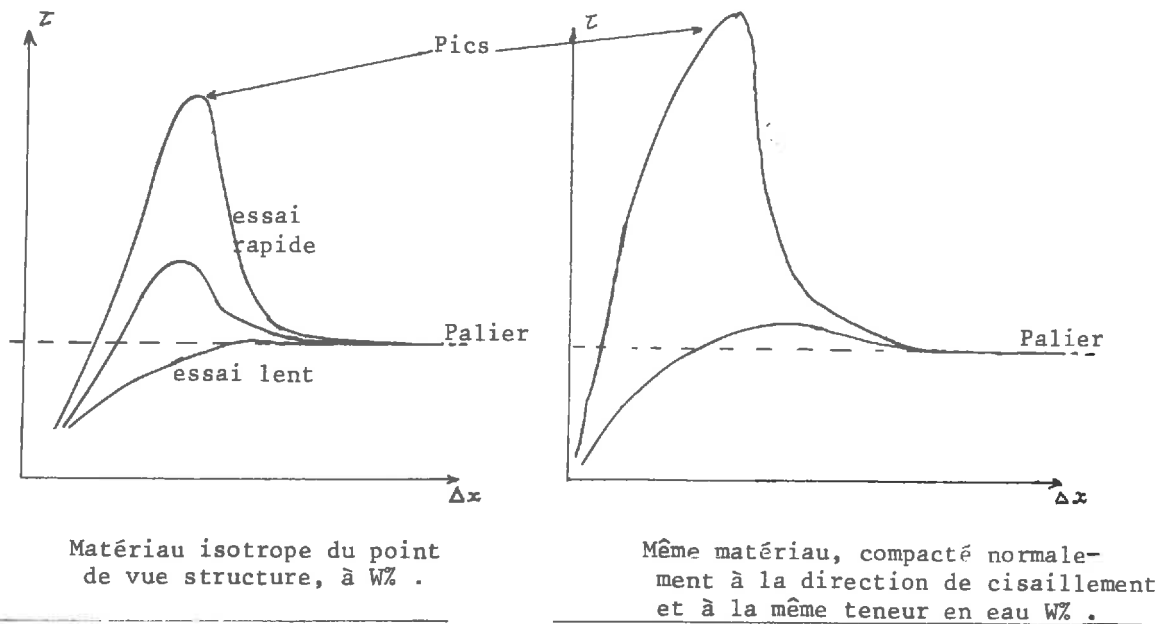
Nous avons vu que ces limites sont imprécises d'une part parce que les propriétés mécaniques doivent être continues, d'autre part parce que le principal défaut des tests pratiques qui permettent de les évaluer est la complexité si grande de l'action mécanique imposée qu'il est impossible d'en donner une image simple; or, d'après ce que nous venons de voir, le comportement mécanique dépend de l'intensité de la contrainte appliquée (le mode d'application de cette dernière joue également un rôle: forte contrainte pendant un temps très court, ou, au contraire, petite contrainte pendant un temps très long, sollicitations alternées rapides ou lentes, etc...).

A partir de ces idées, il serait intéressant de calculer "à priori" les teneurs en

eau correspondant aux passages à la plasticité et à la liquidité en précisant bien la sollicitation mécanique imposée.

III.2.2. Les courbes de cisaillement direct
(contrainte-déformation)

A teneur en eau donnée et sous une charge normale fixée, on obtient des courbes de plusieurs types selon la vitesse de cisaillement imposée et selon "l'histoire" du matériau argileux que l'on étudie:



Il semble que l'existence d'un pic (qui fait penser à une sorte de rupture fragile), suivi d'un palier, sur ces courbes, provienne du réarrangement des particules argileuses : celles-ci ont tendance à se placer parallèlement au plan de cisaillement, ce qui constitue une étape irréversible. Au contraire, lorsque le palier est atteint, le phénomène ne dépend plus que de l'état de l'eau entre les particules devenues ainsi parallèles dans le plan moyen de cisaillement.

Si on veut étudier les hauteurs des paliers, à teneur en eau égale et en fonction seulement de la vitesse de déformation, on s'aperçoit qu'ils ont une hauteur à peu près constante; le rapport $\frac{\tau_{pic}}{\tau_{palier}}$ tend, lui, vers 1 par valeurs décroissantes lorsque la vitesse de déformation devient très petite (fluage).

On pourrait essayer de donner une interprétation physico-chimique de ces observations expérimentales en termes de diffusion forcée de l'eau, en ce qui concerne, du moins, la zone des paliers.

En ce qui concerne la hauteur et la forme des pics, elles dépendent de la texture et de la vitesse de déformation mais il semble qu'il faille accorder ici une

grande importance à un phénomène supplémentaire: les vitesses relatives de déplacement des particules et de l'eau, c'est à dire le caractère 'drainé' ou non de l'essai.

La vitesse de l'essai apparait donc comme un facteur important puisqu'on ne peut cisailier de manière homogène un matériau argileux (même vitesse pour le cisaillement et la déformation), l'eau et l'argile se comportant de manière différente.

Quant au paramètre "charge normale", il sera possible de l'introduire dans les calculs thermodynamiques sous la forme d'une non-homogénéité des coefficients d'auto-diffusion:

$$D^z \ll D^x \text{ \& } D^y$$

(On pourra même prendre : $D^z = 0$)

III.3. CONCLUSIONS.

Après ces quelques remarques sur l'exemple du cisaillement direct, nous concluerons ce chapitre et cette IIIème Partie en signalant qu'il serait extrêmement intéressant de procéder à une "réanalyse" des essais mécaniques simples utilisés couramment en Mécanique des Sols, de manière à leur associer quelques modèles simples permettant de traiter les phénomènes qui s'y rattachent par des calculs dont l'esprit a été défini au Chapitre II de cette IIIème Partie, c'est à dire ,des calculs basés sur les notions des thermodynamiques statistique et irréversible.

On pourrait peut-être élucider certains points demeurés vagues, non pas mathématiquement, mais physiquement, comme, par exemple, la véritable origine de la cohésion, des contraintes intergranulaires,...dans les milieux argileux, paramètres utilisés couramment dans les calculs d'ouvrages et de fondations.

L'origine de ces propriétés connue, il serait permis de traiter avec plus d'efficacité les problèmes de la stabilisation des terrains en place.

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S

Ce mémoire constitue d'abord un essai de synthèse des connaissances actuelles sur les théories physico-chimiques applicables à la Mécanique des milieux argileux et ensuite, un essai d'application de la thermodynamique statistique à un tel milieu.

Ce travail n'apporte évidemment pas de solutions directement applicables aux problèmes rencontrés dans ce domaine et les théories, quelles qu'elles soient, sont loin d'être complètement exploitables. Dès qu'on essaye de les affiner, on se heurte à des complications d'ordre pratique (intégrations numériques, approximations nécessaires,...) non insurmontables de nos jours par suite des progrès du calcul-machine, mais qui ne permettent de résoudre que certains cas particuliers où les divers paramètres sont trop rigide-ment fixés au départ pour espérer généraliser facilement.

C'est pourquoi, dans l'état actuel de nos connaissances, on a essayé de décrire les milieux argileux de manière plus générale "à priori".

De toutes façons, le principal avantage de ces théories consiste à donner des résultats semi-quantitatifs sur le sens de variations des phénomènes et sur leur amplitude; ces résultats théoriques devront toujours être complétés par des résultats expérimentaux qui donneront alors à l'ingénieur les compléments d'information dont il a besoin .

Il n'en reste pas moins que ces résultats expérimentaux, eux-mêmes, ne sont interprétables que si l'on connaît la nature et les mécanismes des phénomènes étudiés; c'est cette connaissance seule qui permettra à l'ingénieur de juger s'il peut négliger ou non tel ou tel paramètre dans le cas particulier qui le préoccupe.

