

T H E S E

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE

en vue de l'obtention
du diplôme de Docteur-Ingénieur

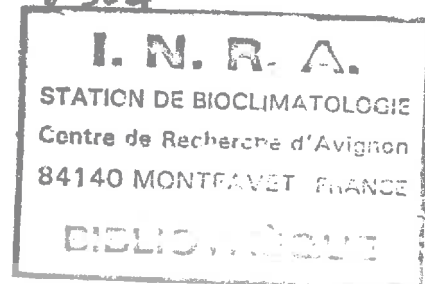
Spécialité GÉNIE CIVIL

3 JUIN 1985

par

Eric MIGNARD

Ingénieur E.N.S.A.M.



P B T R 4

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX
PAR LA THERMODYNAMIQUE DU NON EQUILIBRE
CAS DE LA DIFFUSION ET DE LA DISSOLUTION
DES GAZ DANS LES SOLS**

Soutenue le 30 Octobre 1984 devant la Commission d'Examen

JURY	:	J.C. MASO	Président
		J. MAMY	}
		J.C. ARVIEU	
		J.C. BENET	
		R. CALVET	
		R. GUENNELON	
		P. JOUANNA	Examineurs

A Marcel FRILLEY, mon grand-père, qui très tôt m'a donné
goût aux choses de la Science.

A Sylvia.

AVANT PROPOS

Il m'est agréable de m'acquitter d'une dette de reconnaissance auprès de Monsieur J.C. MASO, Professeur, Directeur du Département de Génie Civil de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, qui m'a fait l'honneur de bien vouloir présider le jury de cette thèse.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Génie Civil de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, sous la direction de Monsieur P. JOUANNA, Professeur. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les conseils qu'il m'a donnés dans le cadre suivi de ce travail.

Je remercie très sincèrement J.C. BENET, Maître-Assistant à l'U.S.T.L., du soutien amical et scientifique qu'il m'a apporté tout au long de cette étude.

Je remercie sincèrement J.C. ARVIEU, Maître de Recherche à la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. d'Antibes pour l'aide scientifique qu'il m'a constamment apporté et pour sa participation au jury de cette thèse.

Ma très grande reconnaissance va à Monsieur J. MAMY, Directeur de recherche, Chef du Département Science du Sol de l'I.N.R.A., pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude en acceptant d'honorer de sa présence le jury de cette thèse.

Je mesure l'honneur que m'ont fait Monsieur R. CALVET, Professeur de la Chaire de Science du Sol de l'Institut National Agronomique, et Monsieur R. GUENNELON, Directeur de Recherche à la Station de Science du Sol de l'I.N.R.A. d'Avignon, en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Que Monsieur R. DURAND, C. SAIX et tout les membres du Laboratoire de Génie Civil de l'U.S.T.L. trouvent ici l'expression de ma gratitude pour le soutien qu'ils m'ont manifesté. Merci à tous.

CONTENU DE L'ETUDE

- NOTATIONS	2
- SOMMAIRE	8
- INTRODUCTION	15
<u>PARTIE I</u> - ETAT DE LA QUESTION - METHODE PROPOSEE	17
<u>PARTIE II</u> - MODELE MATHEMATIQUE LOCAL AVEC DIFFUSION ET DISSOLUTION DANS L'EAU D'UN SOL	33
<u>PARTIE III</u> - ETUDE LOCALE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'UN GAZ DANS L'EAU D'UN SOL	84
<u>PARTIE IV</u> - APPLICATION A LA SCIENCE DU SOL: ETUDE DE LA PENETRATION DU BROMURE DE METHYLE DANS UN SOL	142
- CONCLUSION	184
- ANNEXES	187
- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	208

NOTATIONS

NOTATIONS

De manière générale une variable se présente sous la forme: $x_{\alpha i}$:

L'indice α se rapporte à la phase avec: $\alpha = 0$ pour la phase solide, $\alpha = 1$ pour la phase liquide et $\alpha = g$ pour la phase gazeuse.

L'indice i se rapporte à l'espèce chimique avec: $i = s$ pour l'espèce chimique constituant la phase solide, $i = e$ pour l'eau, $i = a$ pour l'air (considéré comme espèce chimique) et $i = u$ pour l'espèce chimique u .

Les symboles portant l'indice supérieur * sont relatifs à des grandeurs définies à l'échelle des pores.

- a, b - Coefficients caractérisant les coefficients de diffusion en phase gazeuse.
- C_u - Concentration en phase liquide du gaz u dissous.
- \hat{C}_α - Apport de masse à la phase α , en provenance des autres phases par unité de temps et de volume de milieu poreux.
- $\hat{C}_{\alpha i}$ - Apport de masse au constituant i de la phase α , en provenance des autres constituants par unité de volume de milieu poreux et de temps.
- d_α - Coefficient de diffusion en milieu libre.

- dS - Variation de la fonction d'état Entropie.
- dS_e - Variation d'entropie d'un système provenant des échanges avec l'extérieure.
- dS_i - Augmentation d'entropie d'un système dû aux modifications internes de ce système.

- D_g - Coefficient de diffusion de l'espèce chimique u en phase gazeuse dans le sol.
- D_l - Coefficient de diffusion de l'espèce chimique u en phase liquide dans le sol.
- DJ - Taux de dissolution (notation informatique).
- DT - Pas de temps (notation informatique).
- f_l - Facteur d'impédance utilisé dans la caractérisation de la diffusion dans la phase liquide d'un milieu poreux.
- FT - Force thermodynamique de dissolution de l'espèce chimique u .
- g^k - Accélération de la pesanteur.
- H - Pas d'espace (notation informatique).
- J - Vitesse de changement de phase de l'eau, c'est-à-dire la masse d'eau qui passe de l'état liquide à l'état de vapeur par unité de volume de milieu poreux et de temps.
- J_d - Taux de dissolution du gaz u : masse de gaz u qui se dissout par unité de volume de milieu poreux et de temps.
- $J_{\alpha i}^k$ - Flux de diffusion du constituant i de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de la phase α .
- J_{α}^k - Flux de diffusion de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de l'ensemble du milieu poreux.
- $J'_{\alpha i}{}^k$ - Flux de diffusion du constituant i de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de l'ensemble du milieu poreux.
- K, K' - Coefficients de la loi de Henry.
- KG - Coefficient de variation de la pression partielle du gaz u dans le modèle numérique.
- L_{ik} - Coefficient phénoménologique.
- L_{bb} - Coefficient phénoménologique propre de dissolution du gaz u .
- L_{dd} - Coefficient phénoménologique de diffusion du gaz u .
- $L_{d'd'}$ - Coefficient phénoménologique de diffusion de la vapeur d'eau.
- $L_{d''d''}$ - Coefficient phénoménologique de diffusion de l'espèce chimique u en phase liquide.
- L_{rr} - Coefficient phénoménologique propre de changement de phase de l'eau.
- $m_{\alpha i}$ - masse du constituant i de la phase α .

- M_i - Masse molaire de l'espèce chimique i .
- M_e - Masse d'eau liquide présente dans l'échantillon de sol.
- n_{i0} - Nombre de moles introduites dans la cellule expérimentale.
- n_g - Volume occupé par la phase gazeuse par unité de volume de milieu poreux.
- N_u - Fraction molaire du constituant u dans la phase liquide.
- p - Pression phénoménologique totale du système.
- p_α - Pression phénoménologique de la phase α .
- $p_{\alpha i}$ - Pression partielle phénoménologique du constituant i de la phase α .
- p_α^* - Pression partielle de la phase α , prise à l'échelle des pores du milieu.
- $p_{\alpha i}^*$ - Pression partielle du constituant i de la phase α , prise à l'échelle des pores du milieu.
- p_e^o - Pression de l'eau liquide à surface libre.
- p_{gu}^o - Pression initiale du gaz u dans la cellule expérimentale.
- p_{gu}^e - Pression d'équilibre du gaz u dans la cellule expérimentale.
- p_{vs}^o - Pression partielle d'équilibre de la vapeur d'eau au-dessus de l'eau libre.
- p_{vs}' - Pression partielle d'équilibre de la vapeur d'eau dans un milieu poreux partiellement saturé par de l'eau pure.
- p_{vs} - Pression partielle d'équilibre de la vapeur d'eau dans un milieu poreux partiellement saturé par une solution diluée.
- Q - Chaleur absorbée par le système.
- R - Constante des gaz parfaits.
- s - Entropie totale du milieu par unité de masse.
- s_α - Entropie massique de la phase α .
- $s_{\alpha i}$ - Entropie massique du constituant i de la phase α .
- S - Source d'entropie du système.
- T - Température absolue du système.
- u - Energie interne massique du milieu poreux.
- u_α - Energie interne massique de la phase α du milieu poreux.

- $u_{\alpha i}$ - Energie interne massique du constituant i de la phase α .
- $|u_{aq}|$ - Concentration de l'espèce chimique u en phase liquide.
- $|u_{gaz}|$ - Concentration de l'espèce chimique u en phase gazeuse.
- U - Energie interne du système.
- v^k - Vitesse barycentrique du milieu poreux.
- v_{α}^k - Vitesse barycentrique de la phase α .
- $v_{\alpha i}^k$ - Vitesse du constituant i de la phase α .
- V - Volume de l'échantillon de milieu poreux.
- V_g - Volume occupé par la phase gazeuse dans l'échantillon.
- V_l - Volume occupé par la phase liquide dans l'échantillon.
- V - Volume unité de milieu poreux.
- w - Teneur en eau massique du milieu poreux.
- z - Coordonnées sur un axe vertical

- γ^k - Accélération du mouvement barycentrique des constituants du milieu poreux.
- γ_{α}^k - Accélération du mouvement barycentrique de la phase α .
- $\gamma_{\alpha i}^k$ - Accélération du constituant i de la phase α .
- Δt - Pas de temps.
- ΔV - Volume de milieu poreux.
- ΔV_g - Volume occupé par la phase gazeuse dans le volume ΔV de /milieu poreux.
- Δz - Pas d'espace.
- λ_{α}^k - Terme de source dans le bilan de quantité de mouvement de la phase α .
- $\lambda_{\alpha i}^k$ - Terme de source dans le bilan de quantité de mouvement du constituant i de la phase α .
- μ_i - Potentiel chimique massique du constituant i dans le cas d'un milieu monophasique.
- $\mu_{\alpha i}$ - Potentiel chimique massique du constituant i de la phase α .

- $\mu_{\alpha i}^{\circ}(T)$ - Partie du potentiel chimique massique du constituant i de la phase α , ne dépendant que de la température.
- $\mu^+(T)$ - Partie ne dépendant que de la température dans le potentiel chimique massique de l'eau liquide à surface libre.
- μ_{le}° - Potentiel chimique massique de l'eau liquide à surface libre.
- μ_{le}' - Potentiel chimique massique de l'eau liquide dans un milieu poreux partiellement saturé par de l'eau pure.
- ρ - Masse volumique apparente du milieu poreux.
- ρ_S - Masse volumique réelle de la phase solide.
- ρ_{α} - Masse volumique apparente de la phase α .
- $\rho_{\alpha i}$ - Masse volumique apparente du constituant i de la phase α .
- ρ_w - Masse volumique de l'eau liquide.
- Π - Pression osmotique dans la phase liquide du milieu poreux.
- σ - Source d'entropie dans un milieu monophasique.
- ϕ^k - Flux d'entropie pour le milieu poreux.
- ϕ_s - Flux d'entropie pour un milieu monophasique.
- ϕ - Fonction quelconque.
- $\left(\frac{d\phi}{dt}\right)$ ou $\dot{\phi}$ - Dérivation en fonction du temps de la quantité ϕ en suivant le mouvement barycentrique de l'ensemble des constituants.
- $\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{\alpha}'$ ou $(\phi)_{\alpha}'$ - Dérivation en fonction du temps de la quantité ϕ , en suivant le mouvement de la phase α .
- $\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{\alpha i}'$ ou $(\phi)_{\alpha i}'$ - Dérivation en fonction du temps de la quantité ϕ , en suivant le mouvement du constituant i de la phase α .
- $\frac{\partial \phi}{\partial t}$ - Dérivation en fonction du temps, sur place, de la quantité ϕ .
- Ψ - Succion capillaire dans le milieu poreux.

Rappelons qu'un vecteur \vec{x} est noté x^k et sa divergence $x^k_{,k}$; et que le gradient d'un scalaire noté y se note $y_{,k}$.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION 15

PARTIE I - ETAT DE LA QUESTION - METHODE PROPOSEE. 17

1/ ETAT DE LA QUESTION: 19

1.1/ Porosité du sol et espace disponible pour les transferts: . . . 19

1.2/ Les mécanismes de transferts en phase gazeuse: 20

1.3/ Description de la géométrie des cheminements des transferts: . . 21

1.4/ Les interactions de la substance étudiée avec le milieu de transfert: 22

1.5/ Les méthodes de description des transferts en milieu poreux: . 24

2/ LES DIFFERENTES APPROCHES DU MILIEU SOL ET LA METHODE PROPOSEE: 26

2.1/ Les différentes approches de modélisation en science du sol: . 26

2.2/ Modélisation des transferts en milieu poreux par une méthode basée sur la Thermodynamique du non-équilibre: 29

2.2.1/ Approche de la T.P.I. dans les milieux monophasiques: . 29

2.2.2/ Extension de l'approche par la T.P.I. aux sols: 31

PARTIE II - MODELE MATHEMATIQUE LOCAL AVEC DIFFUSION ET DISSOLUTION DANS L'EAU D'UN SOL. 33

1/ POSITION DU PROBLEME: 34

1.1/ Présentation du système: 34

1.2/ But de l'étude théorique: 36

<u>2/ CADRE DE L'ETUDE THEORIQUE:</u>	37
2.1/ Hypothèses simplificatrices:	37
2.2/ Les variables du modèle:	38
2.3/ Choix des variables d'état:	41
<u>3/ EQUATIONS DE BILAN:</u>	42
3.1/ Equations de bilan de masse:	42
3.1.1/ Forme générale des bilans:	42
3.1.2/ Phase solide:	42
3.1.3/ Phase liquide:	42
3.1.4/ Phase gazeuse:	43
3.1.5/ Equations de bilan de masse pour les différentes phases:	44
3.1.6/ Equation de bilan de masse pour l'ensemble:	44
3.2/ Equations de bilan de quantité de mouvement:	44
3.2.1/ Forme générale des bilans de quantité de mouvement:	44
3.2.2/ Phase solide supposée en équilibre:	45
3.2.3/ Phase liquide:	45
3.2.4/ Phase gazeuse:	45
3.2.5/ Ensemble des constituants et des différentes phases:	45
3.2.6/ Relations entre gradients de contraintes totales, contraintes partielles et flux de diffusion. Relations entre source de quantité de mouvement, vitesse de changement de phase et vitesse de dissolution:	46
3.2.7/ Gradients de contraintes totales dans les phases et contraintes partielles; expression de la source de quantité de mouvement de chaque phase :	49
3.3/ Bilans d'énergie interne:	51
3.3.1/ Forme générale des bilans d'énergie interne:	51
3.3.2/ Phase solide:	51
3.3.3/ Phase liquide:	51

3.3.4/ Phase gazeuse:	52
3.3.5/ Expression sur place du bilan d'énergie interne de chaque constituant:	52
3.3.6/ Expression sur place du bilan d'énergie interne totale du milieu:	52
3.4/ Bilan d'entropie:	58
3.4.1/ Relation de Gibbs pour chaque phase:	58
3.4.2/ Bilan sur place d'entropie pour chaque phase:	58
3.4.3/ Phase solide:	60
3.4.4/ Phase liquide:	60
3.4.5/ Phase gazeuse:	60
3.4.6/ Bilan sur place d'entropie pour l'ensemble des phases:	61
<u>4/ FONCTIONS D'ETAT:</u>	<u>64</u>
4.1/ Expression de la pression totale de la phase gazeuse et des pressions partielles de l'air, de la vapeur d'eau et du gaz u à l'échelle des pores en fonction des variables d'état:	64
4.2/ Expression des potentiels chimiques massiques des différents constituants du milieu poreux:	65
4.2.1/ Potentiels chimiques massiques des constituants gazeux:	65
4.2.2/ Potentiels chimiques massiques des constituants de la phase liquide:	66
4.3/ Pressions phénoménologiques et pressions à l'échelle des pores - Relation de Gibbs-Duhem:	70
<u>5/ RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES TIREES DE LA SOURCE D'ENTROPIE:</u>	<u>72</u>
5.1/ Relations phénoménologiques générales:	72
5.2/ Relations de diffusion en phase gazeuse:	73
5.2.1/ Diffusion de u dans la phase gazeuse:	73
5.2.2/ Diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse:	74
5.3/ Relation de diffusion en phase liquide:	74
5.4/ Relations phénoménologiques de changement de phase:	75
5.4.1/ Changement de phase de l'eau:	75

5.4.2/ Relation de dissolution de u:	76
5.5/ Relations phénoménologiques de filtration:	76
5.5.1/ Relation de filtration de la phase gazeuse:	76
5.5.2/ Relation de filtration de la phase liquide:	77
6/ MODELE MATHEMATIQUE LOCAL GENERAL:	80
6.1/ Les inconnues du modèle:	80
6.2/ Equations de bilan de masse:	80
6.3/ Relations phénoménologiques:	80
6.4/ Fonctions d'état et relations complémentaires:	81
6.5/ Constantes du modèle:	82

PARTIE III - ETUDE LOCALE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'UN GAZ DANS L'EAU D'UN SOL NON SATURE
--

84

1/ PRESENTATION DE LA PARTIE III:	85
2/ ETUDE A L'EQUILIBRE DE DISSOLUTION D'UN GAZ:	86
2.1/ Recherches bibliographiques sur la dissolution d'un gaz dans l'eau libre:	86
2.1.1/ La loi de Henry:	86
2.1.2/ Valeurs du coefficient de Henry:	88
2.2/ Equilibre de dissolution d'un gaz dans la phase liquide d'un milieu poreux:	91
2.2.1/ Etude de l'équilibre de dissolution du bromure de méthyle en milieu poreux:	91
a/ Principe des expériences:	91
b/ Dispositif expérimental:	91
c/ Matériau utilisé:	92
d/ Résultats:	92
2.2.2/ Etude de l'équilibre de dissolution du gaz carbonique en milieu poreux:	96
a/ Dispositif expérimental B:	96
b/ Expériences et résultats:	96
3/ RELATION PHENOMENOLOGIQUE DE DISSOLUTION D'UN GAZ DANS LA PHASE LIQUIDE D'UN MILIEU POREUX - VERIFICATION EXPERIMENTALE: .	103

3.1/ Principe des expériences:	103
3.2/ Dispositif expérimental:	104
3.3/ Matériaux et mode opératoire:	105
3.3.1/ Les différents milieux poreux utilisés:	105
3.3.2/ Mode opératoire:	106
3.4/ Analyse des expériences sur le bromure de méthyle et programme de traitement:	107
3.4.1/ Analyse des expériences:	107
3.4.2/ Programme de traitement:	109
3.5/ Résultats des expériences de dissolution:	112
3.5.1/ Présentation des expériences effectuées sur la porcelaine poreuse:	112
3.5.2/ Présentation des expériences réalisées sur la Terragreen:	112
3.6/ Interprétation des expériences de dissolution du bromure de méthyle:	140
3.6.1/ Validité de la relation phénoménologique de dissolution:	140
3.6.2/ Valeur du coefficient phénoménologique de dissolution L_{bb} :	140

PARTIE IV - APPLICATION A LA SCIENCE DU SOL: ETUDE DE LA PENETRATION DU BROMURE DE METHYLE DANS UN SOL	142
---	-----

1/ PRESENTATION DE LA PARTIE IV:	143
2/ MODELE LOCAL SIMPLIFIE ET RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION:	144
2.1/ Modèle mathématique local simplifié:	144
2.1.1/ Hypothèses complémentaires:	144
2.1.2/ Les variables d'état du modèle:	145
2.1.3/ Relations de bilans:	145
2.1.4/ Relations phénoménologiques:	145
2.1.5/ Relations d'état:	146
2.1.6/ Expression des relations phénoménologiques en fonction des variables d'état:	146

2.1.7/ Equations locales du problème:	148
2.2/ Recherche bibliographique sur la diffusion:	148
2.2.1/ Diffusion en milieu libre:	148
2.2.2/ Diffusion gazeuse dans les sols:	149
2.2.3/ Diffusion liquide en milieu poreux:	152
<u>3/ INTEGRATION DU MODELE MATHEMATIQUE:</u>	<u>153</u>
3.1/ Présentation du problème:	153
3.2/ Conditions initiales:	153
3.3/ Conditions aux limites:	154
3.3.1/ Conditions à la limite inférieure:	154
3.3.2/ Conditions à la limite supérieure:	154
3.4/ Découplage et linéarisation des équations du modèle:	155
3.5/ Discrétisation:	156
3.5.1/ Méthode de discrétisation:	156
3.5.2/ Notations utilisées:	158
3.5.3/ Ecriure des équations discrétisées:	158
3.6/ Programmation:	161
<u>4/ SIMULATION DE LA DIFFUSION ET DE LA DISSOLUTION DU BROMURE DE METHYLE DANS UNE COLONNE DE SOL:</u>	<u>166</u>
4.1/ Présentation de l'étude de cas:	166
4.1.1/ Coefficients du modèle:	166
4.1.2/ Conditions initiales et conditions aux limites:	167
4.2/ Présentation des résultats:	168
4.3/ Discussion des résultats:	181
4.3.1/ Pénétration du bromure de méthyle en phase gazeuse:	181
4.3.2/ Fixation du bromure de méthyle en phase liquide:	181
CONCLUSION	184
ANNEXES	187
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207

INTRODUCTION

Les transferts gazeux constituent un aspect important du fonctionnement d'un sol du point de vue agronomique. Ils contribuent aux échanges de la plante avec son environnement. Ces transferts ne peuvent cependant être étudiés indépendamment des transferts dans l'eau du sol. Le point de rencontre entre transferts gazeux et transferts liquides est la surface de séparation de ces deux phases; les phénomènes de dissolution et d'évaporation qui se développent à ce niveau, représentent donc un maillon fondamental dans le cheminement d'un constituant du système racinaire vers l'atmosphère et inversement.

Il existe de nombreuses études sur, d'une part, les transferts en phase liquide et d'autre part, ^{les transferts} en phase gazeuse. Par contre, les phénomènes de changement de phase ont très peu été étudiés. On admet en général que les constituants présents simultanément dans les deux phases sont en équilibre vis à vis du changement de phase, ce qui signifie que le changement de phase est suffisamment rapide pour satisfaire à tout instant à cet équilibre.

Cette hypothèse peut ne pas être justifiée dans le cas du gaz carbonique produit du fonctionnement biologique du sol ou dans le cas d'un pesticide fumigant apporté à la surface du sol. Ces deux exemples justifient une étude de la cinétique de changement de phase d'un gaz. On se limitera ici au cas de la dissolution c'est-à-dire au passage d'un élément gazeux en phase liquide sous forme dissoute dans l'eau d'un sol.

Ce mémoire est divisé en quatre parties.

Dans une première partie, nous ferons l'état de la question et nous présenterons la méthode d'approche adoptée dans cette étude.

Dans une seconde partie nous élaborerons un modèle mathématique qui

replacera le phénomène de dissolution dans le cadre plus général des transferts dans les sols.

La troisième partie sera consacrée à l'étude expérimentale du phénomène de dissolution dans le cas du bromure de méthyle.

Dans une quatrième partie nous modéliserons la pénétration d'un gaz dans une colonne de sol en utilisant le modèle élaboré en partie II et les résultats expérimentaux de la partie III.

PARTIE I

ETAT DE LA QUESTION -
METHODE PROPOSEE

Le sol peut être considéré comme un véritable réacteur chimique et biologique, siège de phénomènes de transport et de transformation. La matrice solide qui en est l'ossature est formée de l'empilement d'agrégats de dimensions variées, résultant eux-mêmes de l'assemblage plus ou moins rigide de nombreux constituants solides de nature minérale ou organique. Ce double empilement délimite l'espace disponible pour les phases fluides, eau ou air, et détermine les caractéristiques géométriques des cheminements de leur transfert. Il détermine également l'accessibilité des constituants solides chimiquement ou biologiquement actifs vis à vis de ces phases fluides : argiles, oxy-hydroxydes, carbonates, complexes organo-minéraux, matière organique, microorganismes, racines...

Cet ensemble est par nature même hétérogène à divers niveaux et échelles : hétérogénéité de composition, de distribution des constituants, de leur assemblage et de leur empilement. La matière solide poreuse est en outre susceptible de se déformer sous l'effet de contraintes hydriques ou mécaniques avec apparition de fissures et de tassements.

La température du sol n'est également pas homogène, susceptible de varier avec la profondeur et les phases considérées. L'action de l'homme va encore dans le sens d'un accroissement de cette hétérogénéité, aussi bien en ce qui concerne la structure du sol (façons culturales) que sa composition (apports d'eau, d'engrais, d'amendements...).

Le fonctionnement du sol résulte, dans ce contexte d'hétérogénéité, de l'interaction et du déplacement des divers constituants sous l'effet de gradients de diverses natures, d'amplitude, de direction et de sens variable. L'étude du fonctionnement d'un tel système est en conséquence extrêmement complexe et implique le découpage de la réalité en modèles physiques plus simples.

Ce travail de thèse veut être une contribution à l'étude du fonctionnement physico-chimique du sol en régime de transfert des phases fluides. Nous nous intéresserons aux transferts en phase gazeuse avec changement de phase par dissolution. Ceci nous amènera donc à prendre en compte également les transferts de la substance dissoute dans la phase liquide du sol.

1/ ETAT DE LA QUESTION:

1.1/ POROSITE DU SOL - ESPACE DISPONIBLE POUR LES TRANSFERTS:

La nature de la matrice solide du sol et en particulier le double empilement de cette matière a pour conséquence la présence de nombreux vides dans le sol, ces vides que l'on peut dénommer porosité, peuvent avoir différentes formes et tailles; on parle donc de différents types de porosités. Conventionnellement on considère la porosité d'agrégat et la porosité interagrégats; d'autres parlent de micro et macroporosité, ou encore de porosité texturale et de porosité structurale. Toutes ces dénominations ne sont vraisemblablement pas équivalentes, et dépendent du point de vue que l'on a. Il est difficile de donner une définition unique des différents types de porosité.

Une distinction importante dans le cadre de ce travail est basée sur les propriétés de rétention de l'eau par les différents pores du milieu. En effet quand la dimension des pores diminue les forces de rétention capillaire augmentent, il y a donc opposition de plus en plus forte entre le potentiel matriciel et le potentiel gravitaire qui peut aller jusqu'à une immobilisation de la phase liquide. Il s'agit des pores fins mais également de la porosité formée aux surfaces de contact entre les particules ou agrégats (ménisques de contact). Ces forces de rétention sont fonction de la taille des pores mais aussi de leur forme et de leur disposition variable: pores ouverts, pores fermés, pores en "doigt de gant" ¹. Les pores les plus importants en taille permettent les mouvements de l'eau mobile (filtration de l'eau gravitaire) et les mouvements des gaz.

Mais les caractéristiques d'empilement et la présence d'eau immobile posent les problèmes de continuité des pores et de tortuosité c'est-à-dire de trajet effectif des transferts. Cette géométrie et la dispersion de l'eau dans la porosité déterminent l'aire des interfaces entre les phases et conditionnent les interactions physico-chimiques entre les constituants: dissolution-évaporation des constituants gazeux, dissolution-cristallisation des phases solides, désorption de certaines molécules en phase liquide ou gazeuse ainsi que les transformations chimiques.

¹ GRAS R. |1972,7|

1.2/ LES MECANISMES DE TRANSFERT EN PHASE GAZEUSE:

Les transferts en phase gazeuse interviennent surtout par diffusion moléculaire ¹ : processus dû à l'agitation thermique. L'apparition de gradients de pression partielle du gaz considéré, ou de gradients thermiques provoque le transfert de masse par diffusion. Les diffusions apparaissant sont des diffusions mutuelles des différents constituants ou interdiffusion dans l'air du sol dont la composition peut différer sensiblement de celle de l'air atmosphérique.

Ce phénomène est généralement décrit par les lois de Fick qui donnent le flux de substance traversant un incrément de volume et les variations de concentration concomitantes ¹ : nous avons la première loi de Fick:

$$J_u^k = - d_u \cdot \frac{\partial C_u}{\partial x}$$

et la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C_u}{\partial t} = d_u \cdot \frac{\partial^2 C_u}{\partial x^2}$$

Où J_u^k est le flux de diffusion du gaz u

C_u est la concentration du gaz u

et d_u le coefficient de diffusion du gaz u.

L'aptitude d'une substance à diffuser est caractérisée par son coefficient de diffusion dans l'air d_u , elle est fonction de la masse moléculaire de la substance, de la température et de la pression totale des gaz; pour un même gaz à des températures et pressions T_1, p_{g1} et T_2, p_{g2}

$$\frac{d_{u1}}{d_{u2}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right) \cdot \frac{\eta \cdot p_{g1}}{p_{g2}}, \text{ avec } \eta \text{ voisin de } 1,75 \text{ pour les gaz.}^2$$

Dans certaines conditions les phénomènes convectionnels (transferts en masse) peuvent également intervenir dans les bilans de transferts en phase gazeuse. Ces transferts en masse sont dus aux varia-

¹ BAVER L.D. & al. |1972,1,p.237|

² BAKER J.W., HIDDING A.P. |1970,2|

tions de pression barométrique, gradients de températures et turbulences à la surface du sol. Les écoulements qui en résultent sont régis par des lois de déplacement miscibles analogues à celles des transports des solutions aqueuses ^{1 2} :

$$\frac{\partial C_u}{\partial t} = d_u \cdot \frac{\partial^2 C_u}{\partial x^2} - \frac{-k}{v_u} \cdot \frac{\partial C_u}{\partial x}$$

Où $\frac{-k}{v_u}$ est la vitesse linéaire du constituant u dans les pores.

Le problème se complique toutefois pour les gaz du fait de leur compressibilité, la vitesse varie en fonction de la profondeur.

1.3/ DESCRIPTION DE LA GEOMETRIE DES CHEMINEMENTS DE TRANSFERTS:

Le coefficient de diffusion d'une substance gazeuse dans les sols dépend:

- des caractéristiques diffusionnelles de cette substance dans l'air du sol: mesurées généralement par le coefficient d_u
- des caractéristiques édaphiques relatives à la géométrie des cheminements de transferts: espace disponible pour les gaz, continuité de cet espace, teneur en eau, caractéristiques de formes des particules ou agrégats qui constituent l'empilement.

Il n'existe pas de relation générale entre la diffusivité d'un sol et ces différents paramètres. Les seules relations qui existent, sont des relations empiriques valables dans des domaines de variations plus ou moins importants de ces paramètres. Ces relations portent sur le rapport entre le coefficient de diffusion dans l'air de la substance considérée d_u et le coefficient de diffusion de cette substance dans le milieu de transfert, noté D_g :

Citons par exemple:

la relation proposée par PENMAN ³ :

$D_g/d_u = 0,66.n_g$, n_g est la porosité qui introduit une tortuosité conduisant à un trajet effectif de la phase

¹ CALVET R., GRAFFIN P. |1974,5|

² ROLSTON D.E. & al. |1969,5|

³ PENMAN H.L. |1940,1,2|

gazeuse supérieur de 50% au trajet apparent.

Ces relations empiriques ont été proposées pour des milieux poreux secs et traduisent dans ces conditions les variations du coefficient de diffusion dans le milieu poreux en fonction de la porosité n_1 , dans une gamme plus ou moins étendue de porosité.

En présence d'eau la description des chemine-
ments de transferts se complique encore. L'eau intervient en effet en dimi-
nuant l'espace disponible aux gaz, mais elle modifie également la surface
équivalente d'écoulement de la phase gazeuse (humectation des parois des
pores, phénomènes de gonflement de la matrice solide) et elle augmente la
tortuosité du milieu (apparition de ménisques d'eau aux surfaces de contact
entre les agrégats). De sorte que l'action de l'eau est très importante.

Les relations empiriques citées brièvement ci-
dessus continuent d'être utilisées, la porosité n_1 étant alors remplacée
par la porosité aux gaz, mais elles ne rendent généralement pas compte de
l'influence des variations des coefficients de diffusion en fonction des
variations de la teneur en eau du milieu.

L'hétérogénéité structurale de la porosité du
sol et la distribution hétérogène de l'eau d'hydratation qui en résulte
conduisent par ailleurs à distinguer:

- les transferts gazeux à travers une couche de sol, essentiellement
assurés par la porosité interagrégats,

- et les transferts à l'intérieur d'un agrégat assurés par des pores
généralement plus fins et plus ou moins remplis d'eau. Le coefficient de
diffusion à l'intérieur de l'agrégat est alors nettement plus faible. Pour
les gaz solubles les phénomènes de diffusion en phase liquide prennent
alors une grande importance, certains auteurs parlent alors de diffusion
mixte ¹.

1.4/ LES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA SUBSTANCE ETUDIEE AVEC LE MILIEU DE TRANSFERT:

Quand le gaz qui diffuse, réagit avec la phase
liquide ou la phase solide, les concentrations en phase gazeuse sont alors
affectées ainsi que les gradients de concentration.

¹ RODE L.E. & al. |1973,5|

* La dissolution aqueuse:

La solubilité des gaz constituant l'air du sol est généralement faible; cependant la solubilité d'autres substances d'intérêt agronomique peut être beaucoup plus élevée (NH_3 , pesticides fumigants). A l'équilibre de dissolution, la solubilité des gaz est généralement bien décrite par la loi de Henry, qui fera par ailleurs l'objet d'une étude dans la partie III de ce travail. Cette solubilité est fonction du gaz étudié et de la température, elle diminue lorsque la température augmente.

La diffusion en phase gazeuse étant rapide, il peut y avoir lieu de distinguer une cinétique de dissolution. Celle-ci doit dépendre de l'état de dispersion de l'eau dans la matrice poreuse. Cet état de dispersion conditionne en effet l'aire de l'interface gaz-liquide dans le sol. Il y a également lieu de se préoccuper de la réversibilité du phénomène et de la cinétique d'évaporation de la substance considérée à partir de sa solution aqueuse.

* L'adsorption sur les constituants solides:

Ce phénomène peut se produire à l'interface solide-gaz ou liquide-solide après dissolution de la substance considérée. Ce phénomène concerne, aux températures ordinaires, essentiellement les molécules organiques. A l'équilibre ce phénomène est décrit par des isothermes d'adsorption, qui sont des relations pouvant recevoir diverses expressions analytiques, reliant les quantités adsorbées à la concentration de la substance dans la phase fluide.

Il y aura également lieu de se préoccuper de la réversibilité du phénomène et de sa cinétique, ainsi que de la part des surfaces solides concernées qui est fonction de l'accessibilité de ces surfaces dans l'empilement.

* Les réactions chimiques:

Il s'agit en particulier du transfert du gaz carbonique dans les sols calcaires. Le CO_2 qui se dissout dans l'eau du sol pourra réagir sur la matrice carbonatée; la réaction comprend dans ce cas plusieurs étapes ¹ :

- dissolution du CO_2
- dissociation de l'acide carbonique en solution
- attaque du carbonate

¹ ROQUES H. | 1964, 3 |

Cette dernière étape, plus lente conditionne la vitesse d'évolution de l'ensemble et fait qu'en général la cinétique du phénomène doit être prise en compte.

1.5/ LES METHODES DE DESCRIPTION DES TRANSFERTS EN MILIEU POREUX:

La connaissance des mécanismes de transferts et des lois qui leur sont associées, permet théoriquement de décrire mathématiquement le flux de matière à travers une surface élémentaire de sol et les variations qui en résultent dans un volume élémentaire.

La description classique par un modèle mécaniste peut se traduire, dans le cas de la description mathématique du transfert du bromure de méthyle dans un milieu poreux hydraté avec dissolution dans la phase aqueuse, de la façon suivante:

- Dans un volume unitaire, \mathcal{V} , situé à une profondeur x , les variations en fonction du temps de la concentration gazeuse du bromure de méthyle résultant de la diffusion et de la dissolution du constituant, sont telles que:

$$n_1 \cdot \frac{\partial C_{gu}}{\partial t} = n_1 \cdot \left(\frac{\partial C_{gu}}{\partial t} \right)_{\text{diffusion}} - (V_1/\mathcal{V}) \cdot \left(\frac{\partial C_u}{\partial t} \right)_{\text{dissolution}}$$

avec: C_{gu} la concentration de bromure de méthyle en phase gazeuse,
 C_u la concentration du bromure de méthyle en phase liquide,
 n_1 la porosité aux gaz,
 \mathcal{V} le volume unité de milieu poreux,
 V_1 le volume de phase liquide dans le volume \mathcal{V} .

L'analyse phénoménologique donne les lois:

- diffusion: $\frac{\partial C_{gu}}{\partial t} = D'_g \cdot \frac{\partial^2 C_{gu}}{\partial x^2}$ avec $D'_g/d_u = f(n_1)$, pour un déplacement unidirectionnel.

- dissolution: $C_u = K'_H \cdot C_{gu}$ avec K'_H constante de la loi de Henry.

En l'absence de phénomène d'adsorption et de dégradation du bromure de méthyle, l'effet cumulé s'écrira:

$$\frac{\partial C_{gu}}{\partial t} = D' \cdot \frac{\partial^2 C_{gu}}{\partial x^2}$$

avec: $D' = (n_1 \cdot D'_g) / (n_1 + (V_1/V) \cdot K'_H)$ appelé coefficient de diffusion apparent.

L'intégration analytique ou numérique de ce modèle dans des conditions initiales et aux limites données doit permettre de calculer la concentration du bromure de méthyle en tout point et à tout instant. Cette intégration suppose toutefois que le milieu soit isotrope ou que soient connues les variations de D' dans l'espace et le temps.

Ce mode de raisonnement suppose par ailleurs:

- un inventaire complet des phénomènes qui interviennent: pour l'exemple cité il s'agit de la diffusion en phase gazeuse et la dissolution du bromure de méthyle:

- la connaissance des lois qui régissent ces phénomènes ou une hypothèse sur ces lois: ici équilibre de dissolution.

Or les phénomènes et les lois qui interviennent dans le fonctionnement du milieu poreux dans un régime donné, ne sont pas forcément connus a priori. Compte tenu de la vitesse des transferts gazeux il sera souvent difficile de supposer l'équilibre atteint et il conviendra généralement de considérer des lois cinétiques qui compte tenu des conditions particulières du système considéré ne sont pas forcément accessibles à l'expérience.

Tout ceci est très contraignant et nous a amené à tenter de développer une autre approche, basée sur la Thermodynamique du Non Equilibre et la Mécanique des milieux hétérogènes. Nous verrons que cette façon de procéder n'implique pas a priori d'hypothèse sur la structure du milieu et sur les lois des phénomènes intervenant.

2/ LES DIFFÉRENTES APPROCHES DU MILIEU SOL ET LA MÉTHODE PROPOSÉE:

Le sol est un milieu poreux triphasique dont la complexité réside autant dans la forme et la nature même du milieu que dans les phénomènes qui s'y développent. Cette complexité est encore accrue par le développement, au sein même de ce milieu, de phénomènes à caractère biologique dont il ne nous est pas possible de tenir compte dans l'état actuel des recherches dans ce domaine.

La difficulté de modélisation des milieux poreux naturels et des sols en particulier réside dans le fait que les phases sont distribuées dans des éléments de volume de forme et de position spatiale aléatoire, de plus les différentes phases sont limitées par des surfaces de séparation de grande extension adoptant une localisation spatiale inaccessible à une description complète.

2.1/ LES DIFFÉRENTES APPROCHES DE MODELISATION EN SCIENCE DU SOL:

Il existe deux échelles de modélisation des milieux poreux: une échelle microscopique et une échelle macroscopique. Dans l'échelle macroscopique il est possible de distinguer deux optiques: une première qui consiste à "macroscopiser" par homogénéisation des paramètres microscopiques et une seconde qui est l'approche phénoménologique. En résumé il est possible de distinguer trois approches différentes de modélisation, qui loin de s'exclure, doivent se compléter:

* L'approche microscopique consiste à étudier les phénomènes à l'échelle des pores et des ménisques du milieu poreux. Cette approche est essentielle pour l'étude des mécanismes élémentaires qui se développent dans le milieu considéré.

Cette approche conduit à des résultats fondamentaux sur l'équilibre des ménisques ou sur l'influence de la

courbure de ceux ci sur les propriétés des phases à l'équilibre ¹ .

Cette approche microscopique permet d'autre part une compréhension des mécanismes élémentaires de non équilibre comme la diffusion des constituants ou les changements de phase^{2 3}.

Cependant le caractère désordonné de la constitution des sols interdit toute intégration de ces résultats à l'échelle de la couche de sol qui est l'échelle d'expérimentation la plus courante en Science du Sol.

* L'approche par "macroscopisation" consiste, à partir de paramètres microscopiques définis à l'échelle des pores, à définir des paramètres macroscopiques en effectuant des moyennes à l'intérieur d'un volume de grande taille par rapport à l'échelle des grains du sol ⁴ . En déplaçant ce volume élémentaire, appelé volume élémentaire représentatif ou macropoint, on peut définir des champs de variables macroscopiques qui associent aux milieux réels des milieux fictifs continus. Ce processus de "macroscopisation" permet de s'affranchir des discontinuités des champs de paramètres réels aux limites des phases, et la modélisation d'un milieu fictif peut être abordée par la théorie des champs ⁵ .

Le milieu fictif continu donne alors une description en "moyenne" du comportement et de l'évolution des sols. Les variables d'état utilisées dans la modélisation sont représentatives des paramètres utilisés en Science du Sol: teneur en eau, concentration de constituants dans un échantillon de sol par exemple.

Mis à part le cas des milieu poreux artificiels présentant une structure ordonnée bien définie, l'approche par macroscopisation n'a pas abouti pour l'instant à des modèles complets et utilisables pour les milieux naturels ^{6 7 8}.

-
- 1 DEFAY R. & al. |1969,1|
 - 2 CALVET R. |1973,4|
 - 3 NYE P.H., TINKER P.B. |1977,1,p.69|
 - 4 COUDERT J.F. |1973,3|
 - 5 TRUESDELL C., TOUPIN R. |1960,3|
 - 6 SLATTERY J.C. |1968,4|
 - 7 BEAR J., BACHMAT Y. |1972,6|
 - 8 MARLE C. |1964,4|

* L'approche phénoménologique, dont les fondements théoriques ont été proposés en Mécanique des milieux hétérogènes ¹, ignore la structure de la matière. Cette approche consiste à supposer a priori que le milieu réel peut être considéré comme une superposition de milieux continus, caractérisés par des champs continus de paramètres tels que: les masses volumique apparentes des constituants, les vitesses, les températures... auxquels on peut appliquer les principes de la Mécanique et de la Thermodynamique ^{2 3 4}.

La validation d'un modèle phénoménologique réside dans la conformité de ses conséquences avec l'expérience.

Dans l'état actuel des recherches, il semble que les équations de bilan de masse, de quantité de mouvement et d'énergie interne obtenues par "macroscopisation" soient identiques aux équations phénoménologiques ⁵.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons l'approche phénoménologique; pour confronter les résultats de cette approche à l'expérience nous nous intéresserons à la liaison entre les variables phénoménologiques et les paramètres accessibles à la mesure.

Quant au bien fondé de cette représentation phénoménologique, elle trouve essentiellement sa justification dans l'aide précieuse qu'elle apporte dès que l'on entend quantifier des phénomènes complexes macroscopiques. Elle ne peut en aucune manière remplacer d'autres approches, en particulier l'approche microscopique, mais elle en est le complément indispensable, dès que l'on veut passer à une globalisation de ces phénomènes. Notons cependant, que cette approche phénoménologique n'est pas liée obligatoirement à une approche microscopique si les variables phénoménologiques sont définies directement, sans passer par les techniques d'homogénéisation.

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. |1960,3|

² PRIGOGINE I. |1968,3|

³ DE GROOT S.R., MAZUR P. |1969,2|

⁴ BENET J.C. |1981,1|

⁵ VODAK F., STASNA J. |1980,3|

2.2/ MODELISATION DES TRANSFERTS EN MILIEU POREUX PAR
UNE METHODE BASEE SUR LA THERMODYNAMIQUE DU NON-EQUILIBRE:

Le fonctionnement d'un sol

peut être considéré comme la combinaison de processus irréversibles:filtrations de phases,changements de phases,diffusions à l'intérieur des phases,réactions chimiques et transferts de chaleur. Le sol se trouve placé en situation de non-équilibre thermodynamique et la modélisation par la Thermodynamique des Processus Irréversibles (T.P.I.) ou Thermodynamique du Non-Equilibre (T.N.E.) est toute indiquée.Nous rappellerons dans ce chapitre les principes et méthodes de la T.P.I. telles qu'ils ont été établis initialement pour étudier les mélanges à l'échelle moléculaire (solution,gaz) puis nous examinerons son extension possible aux milieux polyphasiques et aux sols en particulier.

2.2.1/ Approche de la T.P.I. dans les milieux monophasiques:

Pour un système matériel,le second principe de la Thermodynamique postule l'existence d'une fonction d'état appelée Entropie dont la variation dS peut se décomposer en deux parties ¹:

$$dS = dS_e + dS_i \quad (a)$$

dS_e est la variation d'entropie du système provenant des échanges avec l'extérieur:

$$dS_e = \frac{dQ}{T} \quad (b)$$

dQ est la chaleur échangée par le système et T la température absolue.

dS_i est l'augmentation d'entropie due aux modifications internes du système:

$dS_i = 0$ si la transformation interne du système s'effectue de manière réversible.

$dS_i > 0$ si le système est le siège de transformations irréversibles.

¹ GUGGENHEIM E.A. | 1965,1,p:12 |

Le point essentiel d'une approche basée sur la T.P.I. est l'écriture de la source d'entropie du système et l'analyse de cette source dS_i . En T.P.I. classique, la source d'entropie est obtenue à partir de la relation de Gibbs écrite pour le système matériel considéré ¹.

$$dU = T.dS - p.dV + \sum \mu_i dm_i \quad (c)$$

où U est l'énergie interne du système,

p est la pression thermodynamique du système,

μ_i est le potentiel chimique du constituant i,

m_i est la masse du constituant i dans le système.

La combinaison de la relation de Gibbs écrite suivant le mouvement barycentrique ^{du mélange} /et des relations de bilan de masse, de quantité de mouvement et d'énergie interne conduit à l'écriture du bilan d'entropie du système sous forme locale:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho s = - \operatorname{div}(\phi_s) + \sigma \quad (d)$$

où ρ est la masse volumique totale du système,

s est l'entropie massique totale,

ϕ_s est le flux d'entropie,

σ est la source d'entropie du système, c'est-à-dire la production d'entropie par unité de volume et de temps.

A ce niveau du raisonnement interviennent les méthodes et principes de la T.P.I..

On montre ² que la source d'entropie se présente sous la forme d'un produit de flux J_i par des forces X_i :

$$\sigma = \sum J_i \cdot X_i > 0 \quad (e)$$

J_i = flux thermodynamique (vitesse, flux de diffusion, vitesse de réaction)

X_i = force thermodynamique (gradient de pression, de température...)

¹ GUGGENHEIM E.A. |1965,1,p.19|

² DE GROOT S.R., MAZUR P. |1969,2,p.24|

Si l'on se place près de l'équilibre, c'est-à-dire dans le cadre de l'hypothèse de linéarité, on admet qu'il existe un système de relations linéaires entre les flux et les forces thermodynamiques:

$$J_i = \sum_k L_{ik} \cdot X_k \quad (f)$$

Si le système est isotrope à l'équilibre, le principe de Curie¹ suppose la non existence de couplages entre flux et forces thermodynamiques d'ordre de tensorialité différente.

Les relations d'Onsager² permettent d'écrire:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (g)$$

Les coefficients L_{ik} sont appelés coefficients phénoménologiques.

L'avantage de la Thermodynamique des Processus Irréversibles linéaire est de donner la forme des relations phénoménologiques (f) des processus irréversibles qui se développent dans le système étudié, ce qui permet de se placer directement au niveau de la vérification expérimentale de ces relations et de la mesure des coefficients phénoménologiques L_{ik} .

2.2.2/ Extension de l'approche par la T.P.I. aux sols:

Le sol est un milieu triphasique; sa constitution est fondamentalement différente d'un mélange à l'échelle moléculaire. L'application directe du modèle de la T.P.I. décrit dans le paragraphe précédent, basé sur l'obtention de la source d'entropie à partir d'une seule relation de Gibbs, se heurte à des difficultés fondamentales:

1/ Le mouvement des phases et constituants est décrite par une seule relation phénoménologique sur la vitesse barycentrique des constituants, complétée par des relations de diffusion des phases et constituants par rapport .../...

¹ DE GROOT S.R., MAZUR P. |1969,2,p.24|

² DE GROOT S.R., MAZUR P. |1969,2,p.38|

au mouvement barycentrique. Ces relations correspondent mal à l'hydrodynamique des phases et constituants d'un sol, mise en évidence expérimentalement: la loi de filtration qui découle de la source d'entropie obtenue à partir d'une relation de Gibbs est globale alors que l'expérience a mis en évidence des lois de filtrations distinctes pour la phase liquide et pour la phase gazeuse. Les relations de diffusion tirées de la source d'entropie ne font aucune différence entre la diffusion à l'échelle moléculaire des constituants d'une phase par rapport au mouvement de cette phase, et la diffusion des phases par rapport au mouvement barycentrique du milieu.

2/ Une autre difficulté de l'application directe du modèle de la T.P.I. basé sur une seule relation de Gibbs, aux milieux poreux non saturés, est l'impossibilité de prendre en compte les transferts de chaleur entre phases. En effet, dans un modèle basé sur la T.P.I. la température est introduite au niveau de la relation de Gibbs; l'écriture d'une seule relation de Gibbs ne permet pas d'introduire des températures différentes pour les diverses phases, donc de prendre en compte les transferts de chaleur entre les phases.

Cette difficulté ne vaut pas pour le présent mémoire mais il s'agit d'une objection de principe à l'écriture de la source d'entropie à partir d'une seule relation de Gibbs.

Pour remédier à ces difficultés, il a été proposé¹ dans le cas des milieux poreux non saturés, d'écrire la source d'entropie à partir de trois relations de Gibbs, une pour chaque phase en suivant son propre mouvement.

La source d'entropie ainsi obtenue conduit à des relations phénoménologiques sur l'hydrodynamique des phases et constituants conformes à l'expérience.

Cette source fait de plus apparaître les phénomènes irréversibles se développant entre phases: transferts de masse, transferts de quantité de mouvement et transferts de chaleur entre phases.

Cette idée, qui consiste à abandonner le concept de mouvement barycentrique dans le cas des milieux poreux non saturés, sera utilisée dans cette étude afin d'élaborer un modèle phénoménologique de diffusion et dissolution d'un gaz dans un sol.

¹ BENET J.C., JOUANNA P. |1982, 2|

PARTIE II

Modèle mathématique local
avec diffusion et dissolution
dans l'eau d'un sol

1/ POSITION DU PROBLÈME:

1.1/ PRESENTATION DU SYSTEME:

Un sol non saturé est composé de trois phases:une phase solide et deux phases fluides,la phase gazeuse et la phase liquide;les différentes phases peuvent à leur tour être composées de plusieurs constituants.Le milieu poreux,simulant un sol non saturé, que nous allons étudier est composé de la manière suivante (cf. Fig.II.1)

- une phase solide à un seul constituant inerte,c'est-à-dire un squelette poreux,sans autre action sur le système que sa présence (action qui peut se traduire par exemple par des phénomènes de capillarité).

- une phase liquide composée de deux constituants l'eau et un élément dissous provenant d'une espèce chimique u commune aux phases fluides.

- une phase gazeuse formée d'un mélange de vapeur d'eau,de gaz u (de la même espèce chimique que celle présente dans la phase liquide) et d'air (considéré comme une espèce chimique à part entière).

Par leur constitution,les milieux poreux permettent l'interpénétration des phases par filtration,diffusion des constituants dans les diverses phases,échanges de matière et d'énergie entre phases et le développement de réactions chimiques.Nous nous intéresserons avant tout aux transferts gazeux dans les sols que nous replacerons dans un cadre plus large incluant des transferts en phase liquide et le changement de phase de l'eau.Le modèle prend en compte les phénomènes suivants (cf. Fig. II.1):

- les phénomènes de mouvement des phases fluides:

- * filtration de la phase liquide,
- * filtration de la phase gazeuse.

- les phénomènes de mouvement à l'intérieur des phases fluides:

- * diffusion de l'espèce chimique u dissoute dans la phase liquide par rapport au mouvement de cette phase,
- * diffusion du gaz u par rapport au mouvement de la phase gazeuse,
- * diffusion de la vapeur d'eau par rapport au mouvement de la phase gazeuse.

- les phénomènes de changement de phase:

- * changement de phase de l'eau en vapeur d'eau et réciproquement,
- * dissolution et évaporation de l'espèce chimique u.

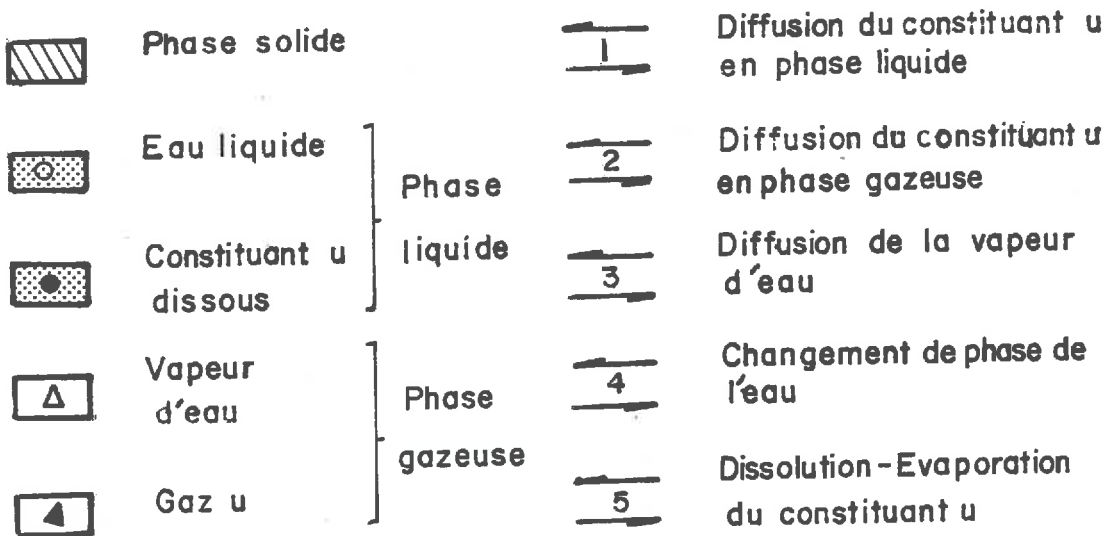
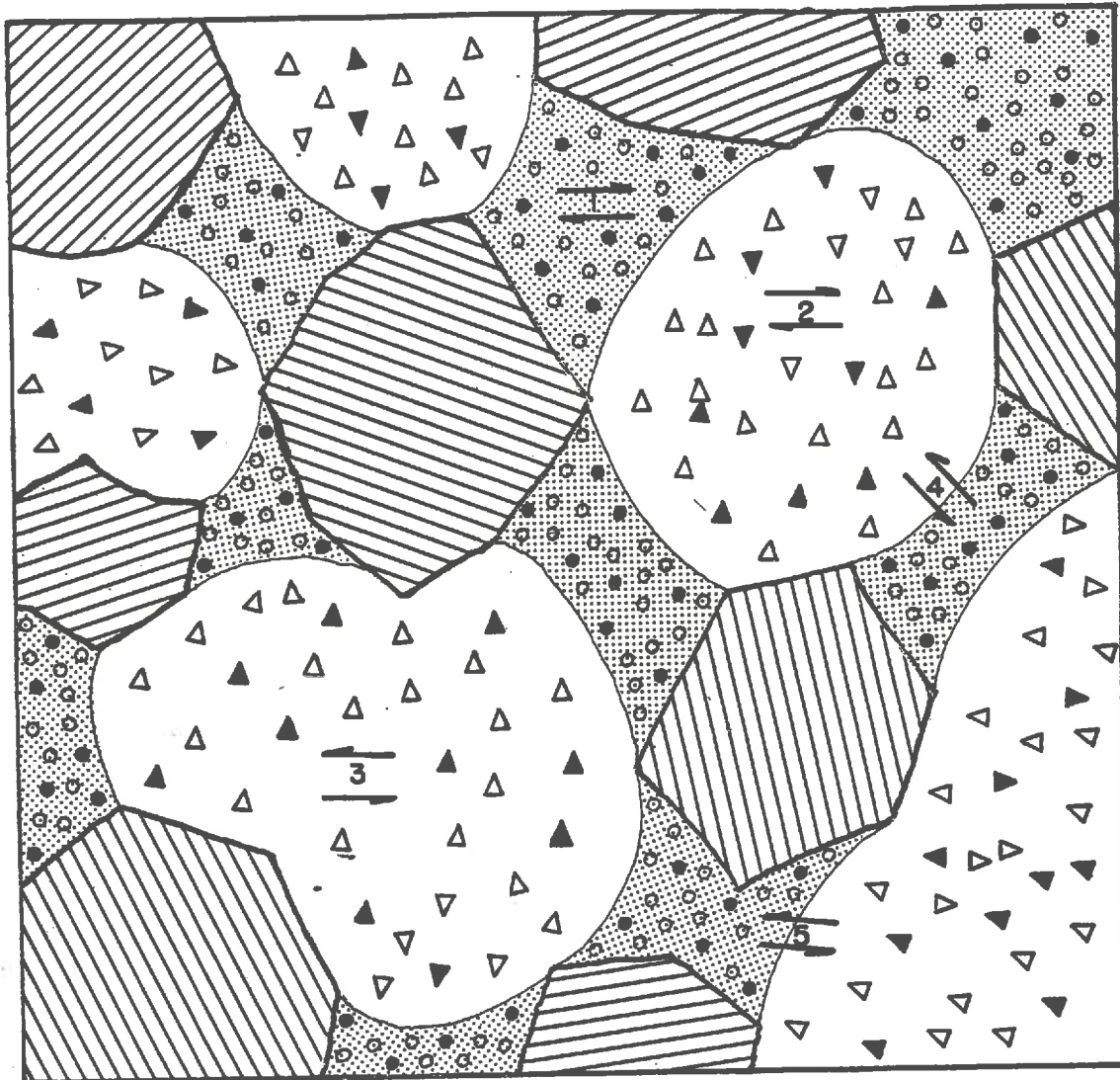


FIG. II.1: Représentation schématique du milieu modélisé

1.2/ BUT DE L'ETUDE THEORIQUE:

L'étude théorique développée dans cette partie s'inscrit à la suite des travaux rappelés en partie I; elle a pour but:

- 1) D'élaborer un modèle théorique du système présenté ci-dessus, permettant l'analyse des différents phénomènes et de leurs interactions. On portera une attention particulière au phénomène de dissolution d'un gaz dans la phase liquide du sol.
- 2) De fournir un modèle de prévision qui pourra être intégré numériquement pour modéliser les transferts gazeux dans la couche superficielle d'un sol ou des expériences de laboratoire.

On adopte une approche phénoménologique basée sur la Mécanique des milieux hétérogènes ¹ et la Thermodynamique des processus irréversibles linéaire ² .

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. |1960,3|

² PRIGOGINE I. |1968,3|

2/ CADRE DE L'ÉTUDE THÉORIQUE:

2.1/ HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES:

Pour éviter de rendre le modèle trop complexe, tout en conservant les phénomènes essentiels qui se développent dans les applications envisagées, on pose les hypothèses simplificatrices suivantes:

- Hypothèse 1: la température sera supposée identique dans les trois phases, uniforme et constante.

- Hypothèse 2: On admettra que la phase gazeuse se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

- Hypothèse 3: on négligera la viscosité à l'intérieur des phases (hypothèse des fluides parfaits)

- Hypothèse 4: on supposera que les seules forces à distance s'exerçant sur le milieu sont des forces de pesanteur.

- Hypothèse 5: on supposera que le squelette poreux, invariant au cours du temps, est macroscopiquement homogène, isotrope et chimiquement inerte.

- Hypothèse 6: on supposera que les vitesses et accélérations des phases et constituants sont faibles.

- Hypothèse 7: on supposera que la phase liquide réagit comme une solution idéale ¹ diluée de l'espèce chimique u.

¹ GUGGENHEIM E.A. | 1965,1,p.219 |

2.2/ LES VARIABLES DU MODELE.

De manière générale une variable se présentera sous la forme: $x_{\alpha i}$

L'indice α se rapporte à la phase avec $\alpha = 0$ pour la phase solide, $\alpha = 1$ pour la phase liquide et $\alpha = g$ pour la phase gazeuse.

L'indice i se rapporte à l'espèce chimique avec $i = s$ pour le constituant de la phase solide, $i = e$ pour l'eau, $i = a$ pour l'air et $i = u$ pour l'espèce chimique u

Convention sur les indices de sommation:

le symbole \sum_{α} indique que la sommation doit être étendue à toutes les

phases du sol; le symbole \sum_i indique que la sommation porte sur tous les

constituants i de la phase α . Dans le cas où la sommation ne porte pas sur l'ensemble des phases et constituants, les indices de sommation seront

précisés: exemple $\sum_{\alpha=1,g}$ $\sum_{i=u,e}$

A - MASSES VOLUMIQUES APPARENTES:

La masse volumique apparente du constituant i de la phase α sera notée: $\rho_{\alpha i}$

Nous avons donc:

ρ_{0s} : masse volumique apparente de la phase solide.

ρ_{1u} : masse volumique apparente du gaz u dissous dans l'eau

ρ_{1e} : masse volumique apparente de l'eau liquide

ρ_{ge} : masse volumique apparente de la vapeur d'eau

ρ_{ga} : masse volumique apparente de l'air

ρ_{gu} : masse volumique apparente du constituant u sous forme gazeuse.

La masse volumique apparente totale du sol est définie par:

$$\rho = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (1)$$

La masse volumique apparente de la phase gazeuse est définie par:

$$\rho_g = \sum_i \rho_{gi} \quad (2)$$

La masse volumique apparente de la phase liquide est définie par:

$$\rho_l = \sum_i \rho_{li} \quad (3)$$

Il en résulte:

$$\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad (3bis)$$

B - PARAMETRES CINEMATIQUES:

* Vitesses de filtration:

On notera $v_{\alpha i}^k$ la vitesse du constituant i de la phase α

On définit:

- La vitesse barycentrique du milieu v^k , par:

$$\rho v^k = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (4)$$

- La vitesse barycentrique de la phase α , v_{α}^k , par:

$$\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k = \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (5)$$

Il résulte de (4) et (5):

$$\rho v^k = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (6)$$

* Flux de diffusion:

Le flux de diffusion du constituant i de la phase α par rapport au mouvement barycentrique de l'ensemble, noté $J_{\alpha i}^k$, est défini par:

$$J_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k - v^k) \quad (7)$$

On définit le flux de diffusion de la phase α par rapport au mouvement barycentrique du milieu noté J_{α}^k par:

$$J_{\alpha}^k = \rho_{\alpha} (v_{\alpha}^k - v^k) \quad (8)$$

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

$$J_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k) \quad (9)$$

En sommant (9) pour tous les constituants i de la phase α , il vient:

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = \sum_i \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k) \quad (10)$$

Soit

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = \sum_i \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - v_{\alpha}^k \sum_i \rho_{\alpha i} \quad (11)$$

D'après (2), (3) et (5), en sommant pour tous les constituants i de la phase α :

$$\sum_i J_{\alpha i}^k = 0 \quad (12)$$

De même en sommant (8) pour toutes les phases α :

$$\sum_{\alpha} J_{\alpha}^k = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (v_{\alpha}^k - v^k) \quad (13)$$

D'après (6) et (3bis):

$$\sum_{\alpha} J_{\alpha}^k = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} v_{\alpha}^k - v^k \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} = 0 \quad (14)$$

C - PARAMETRES THERMODYNAMIQUES:

* Energie interne:

On notera $u_{\alpha i}$ l'énergie interne par unité de masse du constituant i de la phase α .

L'énergie interne totale du milieu par unité de masse, notée u est définie par:

$$\rho u = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} \quad (15)$$

On définit de même l'énergie interne par unité de masse de la phase α , u_{α} , par:

$$\rho_{\alpha} u_{\alpha} = \sum_i \rho_{\alpha i} u_{\alpha i} \quad , \text{pour } \alpha = o, l, g \quad (16)$$

* Entropie:

On notera $s_{\alpha i}$ l'entropie par unité de masse du constituant i de la phase α .

L'entropie totale du milieu par unité de masse, s est donnée par:

$$\rho s = \sum_{\alpha} \sum_i \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} \quad (17)$$

On définit de même l'entropie par unité de masse de la phase α , s_{α} , par:

$$\rho_{\alpha} s_{\alpha} = \sum_i \rho_{\alpha i} s_{\alpha i} \quad (18)$$

* Température:

La température de toutes les phases, supposée uniforme et constante, est notée T .

2.3/ CHOIX DES VARIABLES D'ETAT.

Les variables d'état choisies pour définir l'état du système sont:

- ρ_{le} : masse volumique apparente de l'eau liquide
- ρ_{lu} : masse volumique apparente du gaz u dissous dans l'eau
- ρ_{gu} : masse volumique apparente du gaz u
- ρ_{ge} : masse volumique apparente de la vapeur d'eau
- ρ_{ga} : masse volumique apparente de l'air

ρ_{qs} est supposée uniforme et constante au cours du temps.

T est supposée uniforme et constante au cours du temps dans tout le milieu.

En utilisant les principes de la mécanique et de la thermodynamique nous allons écrire les équations de bilan de masse, de quantité de mouvement et d'énergie interne; puis nous établirons le bilan d'entropie et la source d'entropie du système.

3/ EQUATIONS DE BILAN:

3.1/ EQUATIONS DE BILAN DE MASSE.

3.1.1/ Forme générale des bilans:

Dans un milieu hétérogène le bilan de masse pour un constituant est de la forme:¹

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i} = -(\rho_{\alpha i} \cdot v_{\alpha i}^k)_{,k} + \hat{C}_{\alpha i} \quad (19)$$

$\hat{C}_{\alpha i}$: apport de masse au constituant i de la phase α par unité de volume de milieu poreux et de temps en provenance des autres constituants et phases.

3.1.2/ Phase solide:

La phase solide étant supposée inerte, le bilan de masse s'exprime par:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{os} = 0 \quad (20)$$

3.1.3/ Phase liquide:

* Equation de bilan de masse de l'eau liquide:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{1e} = -(\rho_{1e} \cdot v_{1e}^k)_{,k} - J \quad (21)$$

J : Taux de changement de phase de l'eau liquide en vapeur d'eau: masse d'eau qui passe de l'état liquide à l'état de vapeur d'eau par unité de temps et de volume de milieu poreux

D'après les relations (9) et (12), nous avons:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{1e} = J_{1u,k}^k - (\rho_{1e} \cdot v_{1e}^k)_{,k} - J \quad (22)$$

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,3,p.472]

* Equation de bilan de masse du gaz u dissous dans l'eau:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{1u} = -(\rho_{1u} \cdot v_{1u}^k)_{,k} + J_d \quad (23)$$

J_d : Taux de dissolution du gaz u:masse de gaz qui se dissout par unité de temps et de volume géométrique.

D'après (9) et (12) on peut écrire

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{1u} = - J_{1u,k}^k - (\rho_{1u} \cdot v_{1u}^k)_{,k} + J_d \quad (24)$$

3.1.4/ Phase gazeuse:

* Equation de bilan de masse de l'air:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ga} = -(\rho_{ga} \cdot v_{ga}^k)_{,k} \quad (25)$$

D'après (9) et (12) il vient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ga} = - (\rho_{ga} \cdot v_g^k)_{,k} + J_{ge,k}^k + J_{gu,k}^k \quad (26)$$

* Equation de bilan de masse de la vapeur d'eau:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ge} = -(\rho_{ge} \cdot v_{ge}^k)_{,k} + J \quad (27)$$

D'où d'après (9) et (12) il vient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ge} = - (\rho_{ge} \cdot v_g^k)_{,k} - J_{ge,k}^k + J \quad (28)$$

* Equation de bilan de masse du gaz u:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{gu} = - (\rho_{gu} \cdot v_{gu}^k)_{,k} - J_d \quad (29)$$

D'où d'après (9) et (12) il vient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{gu} = - (\rho_{gu} \cdot v_g^k)_{,k} - J_{gu,k}^k - J_d \quad (30)$$

3.1.5/ Equations de bilan de masse pour les différentes phases

* Equation de bilan de masse de la phase gazeuse:

Par sommation de (25), (27) et (29) on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_g = - (\rho_g v_g^k)_{,k} + J - J_d \quad (31)$$

* Equation de bilan de masse de la phase liquide:

Par sommation de (21) et (23), on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_l = - (\rho_l v_l^k)_{,k} - J + J_d \quad (32)$$

3.1.6/ Equation de bilan de masse de l'ensemble:

Par sommation de (20), (31) et (32), il vient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = - (\rho_g v_g^k)_{,k} - (\rho_l v_l^k)_{,k} = - (\rho \cdot v^k)_{,k} \quad (33)$$

3.2/ EQUATIONS DE BILAN DE QUANTITE DE MOUVEMENT.

3.2.1/ Forme générale des bilans de quantité de mouvement:

Compte tenu des hypothèses 3 et 5, pour un constituant i de la phase α donné, le bilan de quantité de mouvement s'écrit:¹

$$\rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k = \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = -p_{\alpha i, k} + \rho_{\alpha i} g^k - \lambda_{\alpha i}^k \quad (34)$$

$\gamma_{\alpha i}^k$: accélération du constituant i de la phase α

$(v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i}$: dérivée de la vitesse du constituant i de la phase α en suivant le mouvement de ce constituant

$p_{\alpha i}$: pression partielle phénoménologique du constituant i de la phase α

g^k : accélération de la pesanteur

$\lambda_{\alpha i}^k$: source de quantité de mouvement pour le constituant i de la phase α par unité de volume de milieu poreux, en provenance des autres constituants.

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960, 3, p. 567]

3.2.2/ Phase solide supposée en équilibre:

$$0 = - p_{gs,k} + \rho_{os} g^k - \lambda_{os}^k \quad (35)$$

3.2.3/ Phase liquide:

* Eau liquide: (supposée sans viscosité - fluide parfait)

$$\rho_{le} \gamma_{le}^k = \rho_{le} (v_{le}^k)'_{le} = - p_{le,k} + \rho_{le} \cdot g^k - \lambda_{le}^k \quad (36)$$

* Gaz dissous:

$$\rho_{lu} \gamma_{lu}^k = \rho_{lu} (v_{lu}^k)'_{lu} = - p_{lu,k} + \rho_{lu} \cdot g^k - \lambda_{lu}^k \quad (37)$$

3.2.4/ Phase gazeuse:

* Air:

$$\rho_{ga} \gamma_{ga}^k = \rho_{ga} (v_{ga}^k)'_{ga} = - p_{ga,k} + \rho_{ga} \cdot g^k - \lambda_{ga}^k \quad (38)$$

* Vapeur d'eau:

$$\rho_{ge} \gamma_{ge}^k = \rho_{ge} (v_{ge}^k)'_{ge} = - p_{ge,k} + \rho_{ge} \cdot g^k - \lambda_{ge}^k \quad (39)$$

* Gaz u:

$$\rho_{gu} \gamma_{gu}^k = \rho_{gu} (v_{gu}^k)'_{gu} = - p_{gu,k} + \rho_{gu} \cdot g^k - \lambda_{gu}^k \quad (40)$$

3.2.5/ Ensemble des constituants et des différentes phases

* Ensemble des constituants:

On pose de façon formelle:

$$\rho \gamma^k = \rho v^k = - p_{,k} + \rho \cdot g^k \quad (41)$$

p : pression totale phénoménologique du système; elle sera définie dans le paragraphe suivant.

* Phase gazeuse:

On pose:

$$\rho_g \gamma_g^k = \rho_g (v_g^k)' = -p_{g,k} + \rho_g \cdot g^k - \lambda_g^k \quad (42)$$

$(v_g^k)'$: dérivée suivant le mouvement de la phase gazeuse, de la vitesse de la phase gazeuse

p_g : pression totale phénoménologique de la phase gazeuse

λ_g^k : source de quantité de mouvement par unité de volume pour la phase gazeuse.

* Phase liquide:

On pose:

$$\rho_l \gamma_l^k = \rho_l (v_l^k)' = -p_{l,k} + \rho_l \cdot g^k - \lambda_l^k \quad (43)$$

$(v_l^k)'$: dérivée suivant le mouvement de la phase liquide, de la vitesse de la phase liquide

p_l : pression totale phénoménologique de la phase liquide

λ_l^k : source de quantité de mouvement par unité de volume pour la phase liquide.

3.2.6/ Relations entre gradients de contraintes totales, contraintes partielles et flux de diffusion. Relations entre source de quantité de mouvement, vitesse de changement de phase et vitesse de dissolution:

Pour une quantité quelconque, Φ , on définit trois modes de dérivation:

- la dérivée sur place notée: $\frac{\partial}{\partial t} \Phi$
- la dérivée suivant le mouvement barycentrique : $\dot{\Phi}$
- les dérivées suivant le mouvement d'un constituant i ou d'une phase notées respectivement: $(\Phi)'_{\alpha i}$ et $(\Phi)'_{\alpha}$

avec les relations:

$$\dot{\Phi} = \frac{\partial}{\partial t} \Phi + \Phi_{,m} \cdot v^m \quad (44)$$

où m est une coordonnée du vecteur \vec{v}

$$(\dot{\phi})'_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial t} \phi + \phi_{,m} \cdot v_{\alpha i}^m \quad (45)$$

$$(\dot{\phi})'_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial t} \phi + \phi_{,m} \cdot v_{\alpha}^m \quad (46)$$

Appliquons la relation (44) à la quantité ρv^k :

$$(\rho v^k)' = \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) + (\rho v^k)_{,m} \cdot v^m \quad (47)$$

D'après (33), la relation (47) devient: (cf. annexe II.A)

$$\rho \dot{v}^k = \rho \gamma^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) + (\rho \cdot v^k \cdot v^m)_{,m} \quad (48)$$

D'après (41), la relation (48) devient:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) = - p_{,k} - (\rho \cdot v^k \cdot v^m)_{,m} + \rho g^k \quad (49)$$

Appliquons la relation (45) à la quantité $\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k$:

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,m} \cdot v_{\alpha i}^m \quad (50)$$

Compte tenu de (19), il vient: (cf. annexe II.B)

$$\rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (51)$$

Compte tenu de (34), (51) devient:

$$- p_{\alpha i, k} + \rho_{\alpha i} g^k - \lambda_{\alpha i}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (52)$$

D'où:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) = - p_{\alpha i, k} - (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} + \rho_{\alpha i} g^k - \lambda_{\alpha i}^k + \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (53)$$

En sommant (53) pour tous les i , compte tenu de (1) et (4), on obtient:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \right] &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho v^k) \\ &= \sum_{\alpha} \sum_i \left[- p_{\alpha i, k} - (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} \right] + \rho g^k + \sum_{\alpha} \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \quad (54) \end{aligned}$$

En identifiant (49) et (54), il vient:

$$p_{,k} + (\rho \cdot v^k \cdot v^m)_{,m} = \sum_{\alpha} \sum_i \left[p_{\alpha i, k} + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} \right] \quad (55)$$

Et

$$\sum_{\alpha} \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k = 0 \quad (56)$$

(55) pouvant s'écrire: (cf. annexe II.C)

$$p_{,k} = \sum_{\alpha} \sum_i \left[p_{\alpha i, k} + \left(\frac{J_{\alpha i}^{\prime k} \cdot J_{\alpha i}^{\prime m}}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,m} \right] \quad (57)$$

La relation (56) conduit dans le cas étudié à: (cf. annexe II.D)

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k - \left[J(v_{ge}^k - v_{le}^k) + J_d(v_{lu}^k - v_{gu}^k) \right] = 0 \quad (58)$$

3.2.7/ Gradients de contraintes totales dans les phases et contraintes partielles; expression de la source de quantité de mouvement de chaque phase:

Appliquons la relation (46) à $\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k$ en dérivant suivant le mouvement des trois phases:

$$(\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)'_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) + (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,m} \cdot v_{\alpha}^m \quad ; \alpha = o, 1, g \quad (59)$$

Le premier terme de (59) peut s'écrire:

$$(\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)'_{\alpha} = (\rho_{\alpha})'_{\alpha} v_{\alpha}^k + \rho_{\alpha} (v_{\alpha}^k)'_{\alpha} = (\rho_{\alpha})'_{\alpha} v_{\alpha}^k + \rho_{\alpha} \gamma_{\alpha}^k$$

et (59) devient d'après (46)

$$\rho_{\alpha} \gamma_{\alpha}^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) - \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} + \rho_{\alpha, m} v_{\alpha}^m \right] v_{\alpha}^k + (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,m} v_{\alpha}^m \quad (59 \text{ bis})$$

Pour les trois phases, les bilans de masse (20), (31) et (32) sont de la forme:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} = - (\rho_{\alpha} \cdot v_{\alpha}^m)_{,m} + \hat{C}_{\alpha} \quad ; \alpha = o, 1, g$$

avec:

$$v_o^k = 0; \hat{C}_o = 0; \hat{C}_g = J - J_d; \hat{C}_1 = J_d - J$$

En reportant ces bilans dans (59 bis), il vient:

$$\rho_{\alpha} \gamma_{\alpha}^k = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) + (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k v_{\alpha}^m)_{,m} - \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (60)$$

Soit d'après (35), (42) et (43):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) = - p_{\alpha, k} - (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k v_{\alpha}^m)_{,m} + \rho_{\alpha} \cdot g^k - \lambda_{\alpha}^k + \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (61)$$

En sommant (53) pour tous les constituants de la phase α , il vient :

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k) = - \sum_i \left[p_{\alpha i, k} + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} \right] + \rho_{\alpha} \cdot g^k - \sum_i \left[\lambda_{\alpha i}^k - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \right] \quad (61 \text{ bis})$$

Ce qui donne par comparaison avec (61) donc:

$$p_{\alpha, k} = \sum_i p_{\alpha i, k} + \sum_i \left[\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m \right]_{,m} - (\rho_{\alpha} v_{\alpha}^k v_{\alpha}^m)_{,m} \quad (62)$$

$$\lambda_{\alpha}^k = \sum_i \left[\lambda_{\alpha i}^k - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \right] + \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \quad (63)$$

Pour la phase liquide: $\hat{C}_1 = J_d - J$; $\hat{C}_{1u} = J_d$; $\hat{C}_{1e} = -J$:

$$\lambda_1^k = \lambda_{1u}^k + \lambda_{1e}^k - J_d \cdot \frac{J_{1u}^k}{\rho_{1u}} + J \cdot \frac{J_{1e}^k}{\rho_{1e}} \quad (64)$$

Pour la phase gazeuse: $\hat{C}_g = J - J_d$; $\hat{C}_{ga} = 0$; $\hat{C}_{ge} = J$; $\hat{C}_{gu} = -J_d$

$$\lambda_g^k = \lambda_{ga}^k + \lambda_{ge}^k + \lambda_{gu}^k + J_d \frac{J_{gu}}{\rho_{gu}} - J \frac{J_{ge}}{\rho_{ge}} \quad (65)$$

Les relations (62), (64) et (65) définissent les contraintes dans les phases et les sources de quantité de mouvement des phases introduites dans les relations (42 et (43).

3.3/ BILANS D'ENERGIE INTERNE:

3.3.1/ Forme générale des bilans d'énergie interne:

La température étant supposée uniforme, constante et identique pour toutes les phases, le bilan d'énergie interne pour chaque constituant, se met sous la forme:¹

$$\rho_{\alpha i} (u_{\alpha i})'_{\alpha i} = - p_{\alpha i} \cdot v_{\alpha i}^k, k \quad (66)$$

3.3.2/ Phase solide:

Pour la phase solide ce bilan s'écrit:

$$\rho_{os} (u_{os})'_{os} = 0 \quad (67)$$

La masse volumique apparente de la phase solide étant uniforme et constante, le bilan sur place d'énergie interne s'écrit:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{os} \bar{u}_{os}) = 0 \quad (68)$$

3.3.3/ Phase liquide:

* Bilan d'énergie interne de l'eau liquide:

$$\rho_{le} (u_{le})'_{le} = - p_{le} \cdot v_{le}^k, k \quad (69)$$

* bilan d'énergie interne du gaz u dissous dans l'eau:

$$\rho_{lu} (u_{lu})'_{lu} = - p_{lu} \cdot v_{lu}^k, k \quad (70)$$

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960, 3, p.613]

3.3.4/ Phase gazeuse:

* Bilan d'énergie interne de l'air:

$$\rho_{ga} (u_{ga})'_{ga} = - p_{ga} \cdot v_{ga,k}^k \quad (71)$$

* Bilan d'énergie interne de la vapeur d'eau:

$$\rho_{ge} (u_{ge})'_{ge} = - p_{ge} \cdot v_{ge,k}^k \quad (72)$$

* Bilan d'énergie interne du gaz u:

$$\rho_{gu} (u_{gu})'_{gu} = - p_{gu} \cdot v_{gu,k}^k \quad (73)$$

3.3.5/ Expression sur place du bilan d'énergie interne de chaque constituant:

Nous avons, d'après (45):

$$\rho_{\alpha i} (u_{\alpha i})'_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} u_{\alpha i} \right) + u_{\alpha i,k} \cdot v_{\alpha i}^k \right] \quad (74)$$

D'où d'après (19) et (66), il vient:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i}) = - (u_{\alpha i} \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} + \hat{C}_{\alpha i} u_{\alpha i} - p_{\alpha i} v_{\alpha i,k}^k \quad (75)$$

3.3.6/ Expression sur place du bilan d'énergie interne totale du milieu

Compte tenu de l'expression de l'énergie interne totale du milieu (15), le bilan d'énergie interne pour l'ensemble du milieu poreux s'écrit:¹

¹ TRUESDELL C., TOUPIN R. [1960,3,p.614]

$$\rho \dot{u} = \sum_{\alpha} \sum_i \left[-(u_{\alpha i} J_{\alpha i}^{'k})_{,k} - p_{\alpha i} v_{\alpha i,k}^k + \lambda_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^{'k}}{\rho_{\alpha i}} \right] \quad (76)$$

$$- \frac{1}{2} J \left[\left(\frac{J_{ge}^{'k}}{\rho_{ge}} \right)^2 - \left(\frac{J_{le}^{'k}}{\rho_{le}} \right)^2 \right] - \frac{1}{2} J_d \left[\left(\frac{J_{lu}^{'k}}{\rho_{lu}} \right)^2 - \left(\frac{J_{gu}^{'k}}{\rho_{gu}} \right)^2 \right]$$

Les transformations qui suivent ont pour but d'écrire le bilan sur place en faisant apparaître les vitesses des phases et les flux de diffusion des constituants par rapport au mouvement barycentrique des phases,

La conservation de la masse de l'ensemble du milieu par unité de volume (33), entraîne, d'après (44): (cf. annexe II.A en remplaçant v^k par u)

$$\rho \dot{u} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + (\rho, u, v^k)_{,k} \quad (77)$$

D'où en combinant (76) et (77) compte tenu de (7) et de (15):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = - \sum_{\alpha=1,g} \sum_{i=e,a,u} (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} - \sum_{\alpha=1,g} \sum_{i=e,a,u} p_{\alpha i} v_{\alpha i,k}^k$$

$$+ \sum_{\alpha} \sum_i \left[\lambda_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^{'k}}{\rho_{\alpha i}} \right] - \frac{1}{2} J \left[\left(\frac{J_{ge}^{'k}}{\rho_{ge}} \right)^2 - \left(\frac{J_{le}^{'k}}{\rho_{le}} \right)^2 \right]$$

$$- \frac{1}{2} J_d \left[\left(\frac{J_{lu}^{'k}}{\rho_{lu}} \right)^2 - \left(\frac{J_{gu}^{'k}}{\rho_{gu}} \right)^2 \right] \quad (78)$$

D'après (7) et compte tenu de (58) l'expression $\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}}$ peut s'écrire:

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} = \sum_{\alpha=1,g} \sum_{i=e,a,u} \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k - v^k \left[J(v_{ge}^k - v_{le}^k) + J_d(v_{lu}^k - v_{gu}^k) \right] \quad (79)$$

Compte tenu de (7), les deux derniers termes de (78) peuvent se mettre sous la forme:

$$v^k \left[J(v_{ge}^k - v_{le}^k) + J_d(v_{lu}^k - v_{gu}^k) \right] - \frac{1}{2} \left[J(v_{ge}^{k2} - v_{le}^{k2}) + J_d(v_{lu}^{k2} - v_{gu}^{k2}) \right] \quad (80)$$

En reportant dans (78), compte tenu de (79), il vient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = & \sum_{\alpha=1,g} \sum_{i=e,a,u} \left[- (\rho_{\alpha i} u_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} - \rho_{\alpha i} v_{\alpha i,k}^k + \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k \right] \\ & - \frac{1}{2} \left[J(v_{ge}^{k2} - v_{le}^{k2}) + J_d(v_{lu}^{k2} - v_{gu}^{k2}) \right] \end{aligned} \quad (81)$$

D'après (9), (12) et (16), (81) peut s'écrire:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = & \sum_{\alpha=1,g} \sum_{i=a,e,u} \left[- \rho_{\alpha i} v_{\alpha i,k}^k + \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k \right] \\ & - (\rho_{g u} v_{g g}^k + \rho_{1 u} v_{1 l}^k)_{,k} \\ & - \frac{1}{2} \left[J(v_{ge}^{k2} - v_{le}^{k2}) + J_d(v_{lu}^{k2} - v_{gu}^{k2}) \right] \\ & + \left[J_{lu}^k (u_{1e} - u_{1u}) \right]_{,k} \\ & + \left[J_{ge}^k (u_{ga} - u_{ge}) + J_{gu}^k (u_{ga} - u_{gu}) \right]_{,k} \end{aligned} \quad (82)$$

Considerons le terme $\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k$ de (82), d'après (9):

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k &= \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \left(v_{\alpha}^k + \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right) \\ &= \sum_{\alpha} \left(v_{\alpha}^k \sum_i \lambda_{\alpha i}^k + \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right) \end{aligned}$$

Ce qui d'après (63) peut s'écrire:

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha} \left(\lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k + \sum_i \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha}^k - \hat{C}_{\alpha} v_{\alpha}^k \right) + \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}}$$

Compte tenu de l'hypothèse des vitesses faibles, en négligeant les termes quadratiques de vitesse, la relation ci-dessus s'écrit:

$$\sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^k v_{\alpha}^k + \sum_{\alpha} \sum_i \lambda_{\alpha i}^k \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \quad (83)$$

Toujours compte tenu de l'hypothèse des vitesses faibles en négligeant les termes quadratiques de vitesse, la relation (62) devient

$$p_{\alpha} = \sum_i p_{\alpha i} \quad (84)$$

Considérons le terme $\sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i} v_{\alpha i, k}^k$ de (82):

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i} v_{\alpha i, k}^k &= \sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i} \left(v_{\alpha}^k + \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,k} = \\ &= \sum_{\alpha} v_{\alpha, k}^k \sum_i p_{\alpha i} + \sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i} \left(\frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,k} \end{aligned}$$

D'après (84) il vient:

$$\sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i} v_{\alpha i, k}^k = p_g v_{g, k}^k + p_l v_{l, k}^k + \sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i} \left(\frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,k} \quad (85)$$

En reportant (83) et (85) dans (82) et en négligeant les termes quadratiques de vitesse, le bilan d'énergie interne totale devient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) = & -(\rho_g u_g v_g^k + \rho_l u_l v_l^k)_{,k} - \sum_{\alpha} \sum_i \left(p_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right)_{,k} \\ & + \left[J_{lu}^k (u_{le} - u_{lu}) \right]_{,k} \\ & + \left[J_{ge}^k (u_{ga} - u_{ge}) + J_{gu}^k (u_{ga} - u_{gu}) \right]_{,k} \\ & + \lambda_{g v}^k + \lambda_{l v}^k - p_g v_{g, k}^k - p_l v_{l, k}^k \\ & + \sum_{\alpha} \sum_i \left(\lambda_{\alpha i}^k + p_{\alpha i, k} \right) \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \end{aligned} \quad (86)$$

D'après le bilan de quantité de mouvement (34) le dernier terme de (86) s'écrit:

$$\sum_{\alpha} \sum_i \left(\lambda_{\alpha i}^k + p_{\alpha i, k} \right) \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} = -\sum_{\alpha} \sum_i \gamma_{\alpha i}^k J_{\alpha i}^k + g_{\alpha}^k \sum_i J_{\alpha i}^k$$

Compte tenu de (12) et de l'hypothèse des vitesses et accélérations faibles, ce terme est nul et le bilan total d'énergie interne s'écrit:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) = & - \left[\rho_g u_g v_g^k + \rho_l u_l v_l^k \right]_{,k} - \left[\sum_{\alpha} \sum_i p_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right]_{,k} \\
 & + \left[J_{lu}^k (u_{le} - u_{lu}) \right]_{,k} \\
 & + \left[J_{ge}^k (u_{ga} - u_{ge}) + J_{gu}^k (u_{ga} - u_{gu}) \right]_{,k} \\
 & + \lambda_{gv}^k + \lambda_{lv}^k \\
 & - p_{gv}^k - p_{lv}^k
 \end{aligned} \tag{87}$$

3.4/ BILAN D'ENTROPIE:

Dans un milieu poreux, les phases occupant des portions d'espace disjointes, l'hypothèse de l'équilibre local peut être appliquée à chaque phase, ce qui permet d'écrire la relation de Gibbs pour chaque phase en suivant son propre mouvement ¹.

3.4.1/ Relation de Gibbs pour chaque phase:

Pour la phase α contenue dans l'unité de volume de milieu poreux, la relation de Gibbs dérivée suivant le mouvement de la phase α , est donnée par ²:

$$T(\rho_{\alpha} s_{\alpha})'_{\alpha} = (\rho_{\alpha} u_{\alpha})'_{\alpha} + p_{\alpha} (V)'_{\alpha} - \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i})'_{\alpha} ; \alpha=0,1,g \quad (88)$$

Où $\mu_{\alpha i}$ est le potentiel chimique massique du constituant i de la phase α

La relation intégrale pour chaque phase s'écrit ³ :

$$- T\rho_{\alpha} s_{\alpha} + \rho_{\alpha} u_{\alpha} + p_{\alpha} - \sum_i \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i} = 0 ; \alpha=0,1,g \quad (89)$$

3.4.2/ Bilan sur place d'entropie pour chaque phase:

En utilisant (46), (88) devient:

$$T \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} - p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} V + \sum_i \mu_{\alpha i} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i}$$

$$+ \left[T(\rho_{\alpha} s_{\alpha})_{,k} - (\rho_{\alpha} u_{\alpha})_{,k} - p_{\alpha} (V)_{,k} + \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i})_{,k} \right] v_{\alpha}^k = 0$$

¹ BENET J.C., JOUANNA P. |1982,2|

² GUGGENHEIM E.A. |1965,1,p.19|

³ GUGGENHEIM E.A. |1965,1,p.25|

Ce qui peut s'écrire:

$$\begin{aligned}
 & T \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} - \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} - p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} V + \sum_i \mu_{\alpha i} \left[-(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} + \hat{C}_{\alpha i} \right] \\
 & + T(\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} - (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} - p_{\alpha} (V, v_{\alpha}^k)_{,k} \\
 & + \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha}^k)_{,k} \\
 & - \left[T \rho_{\alpha} s_{\alpha} - \rho_{\alpha} u_{\alpha} - p_{\alpha} + \sum_i \mu_{\alpha i} \rho_{\alpha i} \right] v_{\alpha, k}^k = 0
 \end{aligned}$$

D'après (89) il vient:

$$\begin{aligned}
 & T \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} - T(\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} \\
 & + p_{\alpha} (V, v_{\alpha}^k)_{,k} + p_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} V - \sum_i \mu_{\alpha i} \hat{C}_{\alpha i} \\
 & + \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,k} - \sum_i \mu_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} v_{\alpha}^k)_{,k} \tag{90}
 \end{aligned}$$

V étant un volume unité:

$$\frac{\partial}{\partial t} V = 0 \quad \text{et} \quad V_{,k} = 0$$

D'après (10), (90) devient:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} s_{\alpha} = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha} u_{\alpha} - (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} + \frac{1}{T} (\rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} \\
 & + \frac{1}{T} p_{\alpha} v_{\alpha, k}^k - \sum_i \frac{\mu_{\alpha i}}{T} \hat{C}_{\alpha i} + \sum_i \frac{\mu_{\alpha i}}{T} J_{\alpha i, k}^k \tag{91}
 \end{aligned}$$

3.4.3/ Phase solide:

Pour la phase solide: $v_o^k = 0, \hat{C}_{os} = 0, J_{os}^k = 0;$ (91)

devient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_o s_o = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \rho_o u_o \quad (92)$$

3.4.4/ Phase liquide:

Pour la phase liquide: $\hat{C}_{le} = -J, \hat{C}_{lu} = J_d$, et d'après

(12) $J_{lu}^k = -J_{le}^k$; (91) devient:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 s_1 &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1 u_1 - (\rho_1 s_1 v_1^k)_{,k} + \frac{1}{T} (\rho_1 u_1 v_1^k)_{,k} \\ &+ \frac{1}{T} p_1 v_1^k + J \frac{\mu_{le}}{T} - J_d \frac{\mu_{lu}}{T} \\ &+ J_{lu,k}^k \left[\frac{\mu_{lu} - \mu_{le}}{T} \right] \end{aligned} \quad (93)$$

3.4.5/ Phase gazeuse:

Pour la phase gazeuse: $\hat{C}_{ga} = 0, \hat{C}_{ge} = J, \hat{C}_{gu} = -J_d$,

et d'après (12) $J_{ga}^k = -J_{ge}^k - J_{gu}^k$; (91) s'écrit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_g s_g &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \rho_g u_g - (\rho_g s_g v_g^k)_{,k} + \frac{1}{T} (\rho_g u_g v_g^k)_{,k} \\ &+ \frac{1}{T} p_g v_g^k - J \frac{\mu_{ge}}{T} + J_d \frac{\mu_{gu}}{T} \\ &+ J_{gu,k}^k \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{ga}}{T} \right] + J_{ge,k}^k \left[\frac{\mu_{ge} - \mu_{ga}}{T} \right] \end{aligned} \quad (94)$$

3.4.6/ Bilan sur place d'entropie pour l'ensemble des phases:

Compte tenu des définitions (15) et (17) de l'entropie totale, de l'énergie interne de milieu poreux et de l'hypothèse d'une température uniforme et constante, en faisant la somme de (92), (93) et (94) il vient:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \rho s &= \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial t} \rho u - \sum_{\alpha=1,g} (\rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k - \frac{1}{T} \rho_{\alpha} u_{\alpha} v_{\alpha}^k)_{,k} \\
 &+ \frac{1}{T} \left[p_g \cdot v_{g,k}^k + p_l \cdot v_{l,k}^k \right] \\
 &+ J \left[\frac{\mu_{le} - \mu_{ge}}{T} \right] + J_d \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{lu}}{T} \right] \\
 &+ \left[J_{lu}^k \left[\frac{\mu_{lu} - \mu_{le}}{T} \right] + J_{gu}^k \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{ga}}{T} \right] + J_{ge}^k \left[\frac{\mu_{ge} - \mu_{ga}}{T} \right] \right]_{,k} \\
 &- \left[J_{lu}^k \left[\frac{\mu_{lu} - \mu_{le}}{T} \right] \right]_{,k} + J_{gu}^k \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} + J_{ge}^k \left[\frac{\mu_{ge} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k}
 \end{aligned}
 \tag{95}$$

En reportant (87), le bilan d'entropie s'écrit, en tenant compte du fait que la température est uniforme:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \rho s = & \left[- \sum_{\alpha=1,g} \rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \sum_{i} p_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \right. \\
 & + \frac{J_{lu}^k}{T} (u_{le} - u_{lu}) + \frac{J_{ge}^k}{T} (u_{ga} - u_{ge}) + \frac{J_{gu}^k}{T} (u_{ga} - u_{gu}) \\
 & \left. + \frac{J_{lu}^k}{T} (\mu_{lu} - \mu_{le}) + \frac{J_{gu}^k}{T} (\mu_{gu} - \mu_{ga}) + \frac{J_{ge}^k}{T} (\mu_{ge} - \mu_{ga}) \right]_{,k} \\
 & + J_d \frac{(\mu_{gu} - \mu_{lu})}{T} + J \frac{(\mu_{le} - \mu_{ge})}{T} + \left[\lambda_g^k v_g^k + \lambda_l^k v_l^k \right] \cdot \frac{1}{T} \\
 & - J_{lu}^k \left[\frac{\mu_{lu} - \mu_{le}}{T} \right]_{,k} - J_{gu}^k \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} - J_{ge}^k \left[\frac{\mu_{ge} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k}
 \end{aligned}$$

(96)

Ce bilan peut se mettre sous la forme d'une divergence d'un flux ϕ^k et d'une somme S avec:

$$\begin{aligned}
 \phi^k = & - \sum_{\alpha=1,g} \rho_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}^k - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \sum_{i} p_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} \\
 & + \frac{J_{lu}^k}{T} (u_{le} - u_{lu} + \mu_{lu} - \mu_{le}) \\
 & + \frac{J_{ge}^k}{T} (u_{ga} - u_{ge} + \mu_{ge} - \mu_{ga}) \\
 & + \frac{J_{gu}^k}{T} (u_{ga} - u_{gu} + \mu_{gu} - \mu_{ga})
 \end{aligned} \tag{97}$$

La source d'entropie S s'écrit:

$$\begin{aligned}
 S = & \frac{1}{T} \left[\lambda_{g^k}^k + \lambda_{l^k}^k \right] \\
 & + J \left[\frac{\mu_{le} - \mu_{ge}}{T} \right] + J_d \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{lu}}{T} \right] \\
 & - J_{gu}^k \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} - J_{ge}^k \left[\frac{\mu_{ge} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} \\
 & - J_{lu}^k \left[\frac{\mu_{lu} - \mu_{le}}{T} \right]_{,k}
 \end{aligned} \tag{98}$$

Cette source fait apparaître la contribution des phénomènes irréversibles suivants à la production d'entropie:

- filtration de la phase gazeuse
- filtration de la phase liquide
- changement de phase de l'eau
- dissolution du constituant u
- diffusion du constituant u en phase gazeuse
- diffusion de la vapeur d'eau en phase gazeuse
- diffusion du constituant u en phase liquide.

4/ FONCTIONS D'ETAT

Le but de ce paragraphe est double:

d'une part, établir les fonctions d'état nécessaires pour "boucler" le modèle théorique; d'autre part exprimer les potentiels chimiques des différents constituants (μ_i), les pressions phénoménologiques de la phase gazeuse (p_g) et de la phase liquide (p_l) en terme de paramètres accessibles à la mesure: teneur en eau, fraction molaire, pression partielle des constituants gazeux à l'échelle des pores, succion capillaire et pression osmotique. Le passage des paramètres phénoménologiques aux paramètres accessibles à la mesure étant indispensable, si l'on veut par la suite confronter les résultats de l'analyse théorique à l'expérience.

Bien que le milieu poreux ne soit pas en équilibre, l'hypothèse de l'équilibre local ¹ est la base de la détermination des fonctions d'état.

Nous ferons au préalable des rappels sur l'expression à l'échelle des pores de la pression de la phase gazeuse et des pressions partielles de l'air, de la vapeur d'eau et du gaz u en fonction des variables d'état.

4.1/ EXPRESSION DE LA PRESSION TOTALE DE LA PHASE GAZEUSE ET DES PRESSIONS PARTIELLES DE L'AIR, DE LA VAPEUR D'EAU ET DU GAZ U A L'ECHELLE DES PORES EN FONCTION DES VARIABLES D'ETAT:

Nous noterons: p_g^* , p_{ga}^* , p_{ge}^* , p_{gu}^* les pressions prises à l'échelle des pores.

Dans un volume ΔV de milieu poreux non saturé, le volume occupé par la phase gazeuse, ΔV_g , est donné par:

$$\Delta V_g = \Delta V. \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_{os}} - \frac{\rho_l}{\rho_w} \right) = n_g \cdot \Delta V \quad (99)$$

avec:

$$n_g = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_s} - \frac{\rho_l}{\rho_w} \quad (99 \text{ bis})$$

Soit ρ_{gi}^* la masse volumique réelle du constituant i de la phase gazeuse, à la pression partielle p_{gi}^* et à la température T, d'après la loi des gaz parfaits:

$$\rho_{gi}^* = \frac{M_i \cdot p_{gi}^*}{R \cdot T} \quad (100)$$

M_i : masse molaire de l'espèce chimique i.

R : constante des gaz parfaits.

¹ GERMAIN P. [1973, 1, pp. 143-145]

La masse volumique apparente du constituant i de la phase gazeuse du milieu poreux est donnée par:

$$\rho_{gi}^* = \rho_{gi}^* \frac{\Delta V_g}{\Delta V} = n_g \rho_{gi}^* \quad (101)$$

La pression partielle p_{gi}^* est donnée par:

$$p_{gi}^* = \frac{R.T.\rho_{gi}^*}{n_g M_i} \quad (102)$$

La pression totale à l'échelle des pores est donnée par:

$$p_g^* = \sum_{i=e,a,u} p_{gi}^* = \frac{R.T}{n_g} \sum_{i=e,a,u} \frac{\rho_{gi}^*}{M_i} \quad (103)$$

Les relations de ce paragraphe ne sont strictement valables que lorsque la phase gazeuse est continue c'est-à-dire lorsque tous les éléments de volume contenant cette phase sont communicants. Dans le cas des fortes teneurs en eau du milieu poreux, cette condition peut ne pas être satisfaite, une partie de la phase gazeuse pouvant être piégée dans des éléments de volume fermés. Cependant les transferts en phase gazeuse qui font l'objet de cette étude prennent toute leur importance dans les domaines de faible teneur en eau et nous supposerons par la suite que dans le cadre de cette étude, les relations développées dans ce paragraphe restent applicables

4.2/ EXPRESSION DES POTENTIELS CHIMIQUES MASSIQUES DES DIFFERENTS CONSTITUANTS DU MILIEU POREUX:

4.2.1/ Potentiels chimiques massiques des constituants gazeux

D'après ¹, en admettant que la phase gazeuse du milieu poreux se comporte comme un mélange de gaz parfaits (hypothèse 2), nous avons:

* Potentiel chimique massique du constituant u gazeux:

$$\mu_{gu} = \mu_{gu}^{\circ}(T) + \frac{R.T}{M_u} \ln(p_{gu}^*) \quad (104)$$

¹ MASSARD P. & al. [1978, 1, p. 127]

* Potentiel chimique massique de l'air:

$$\mu_{ga} = \mu_{ga}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_a} \cdot \ln(p_{ga}^*) \quad (105)$$

* Potentiel chimique massique de la vapeur d'eau:

$$\mu_{ge} = \mu_{ge}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_e} \cdot \ln(p_{ge}^*) \quad (106)$$

où $\mu_{gu}^{\circ}(T)$, $\mu_{ga}^{\circ}(T)$ et $\mu_{ge}^{\circ}(T)$ ne dépendent que de la température¹

4.2.2/ Potentiels chimiques massiques des constituants de la phase liquide.

* Potentiel chimique massique de l'espèce chimique u dissoute:

Pour une concentration massique du constituant u dans la phase liquide, notée C_u , il existe une pression partielle d'équilibre du constituant u gazeux, notée p_{gu}^e , telle que l'égalité des potentiels chimiques de u dans les phases liquides et gazeuses est satisfaite²

$$\mu_{lu} = \mu_{gu}(p_{gu} = p_{gu}^e) = \mu_{gu}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_u} \cdot \ln(p_{gu}^e) \quad (107)$$

En supposant la solution diluée (hypothèse 7), la loi de Henry³, donne la liaison entre la fraction molaire de u en solution, notée N_u et p_{gu}^e , ou entre la concentration massique C_u et p_{gu}^e :

$$p_{gu}^e = K' \cdot N_u = K \cdot C_u \quad (108)$$

où K est la constante de Henry.

avec:

$$C_u = \rho_{lu} / \rho_{le} \quad ; \quad N_u = (\rho_{lu} / M_u) / (\rho_{le} / M_e) \quad ; \quad K' = \frac{M_u}{M_e} \cdot K \quad (108 \text{ bis})$$

En définitive (107) devient:

$$\mu_{lu} = \mu_{gu}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_u} \cdot \ln(K' \cdot N_u) \quad (109)$$

ou encore:

$$\mu_{lu} = \mu_{gu}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_u} \cdot \ln(K \cdot C_u) \quad (110)$$

¹ DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, p.205]

² GUGGENHEIM E.A. [1965, 1, p.34]

³ MASSARD P. & al. [1978, 1, p.147]

* Potentiel chimique massique de l'eau liquide:

Le potentiel chimique massique de l'eau dans la phase liquide du milieu poreux non saturé est différent du potentiel chimique de l'eau liquide pure à surface de séparation plane pour deux raisons; la première est l'existence de surface de séparation courbes, la seconde est la présence du soluté u. Pour évaluer le potentiel chimique de l'eau dans le milieu poreux, considérons les trois compartiments A, B et C schématisés figure II.2.

Le récipient A est le réservoir d'un tensiomètre classique, il contient de l'eau pure; le récipient B contient un squelette poreux partiellement saturé par de l'eau pure; et le récipient C contient le même squelette poreux que B partiellement saturé par de l'eau contenant u en solution. Les compartiments A et B sont séparés par une pierre poreuse; les compartiments B et C par une membrane semi-perméable laissant passer l'eau pure. La pression totale de la phase gazeuse est réglée à la même valeur p_g^* dans les compartiments B et C et au-dessus du tube de mesure du tensiomètre. Le système étant en équilibre, à chaque compartiment correspond une pression partielle de la vapeur d'eau d'équilibre:

- p_{vs}° : pour le compartiment A, elle est égale à la pression de vapeur saturante à la température d'équilibre T.

- p'_{vs} : pour le compartiment B, p'_{vs} peut être différente de p_{vs}° aux très faibles teneurs en eau à cause de l'existence d'interfaces courbes¹

- p_{vs} pour le compartiment C: p_{vs} est différent de p'_{vs} à cause de la présence du soluté.

À l'équilibre l'égalité du potentiel chimique massique de l'eau en phase liquide et en phase vapeur implique d'après (106):

- Pour le compartiment A

$$\mu_{le}^{\circ} = \mu_{ge}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_e} \cdot \ln(p_{vs}^{\circ}) \quad (111)$$

- Pour le compartiment B

$$\mu_{le}' = \mu_{ge}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_e} \cdot \ln(p'_{vs}) \quad (111 \text{ bis})$$

- Pour le compartiment C

$$\mu_{le} = \mu_{ge}^{\circ}(T) + \frac{R \cdot T}{M_e} \cdot \ln(p_{vs}) \quad (111 \text{ ter})$$

¹ DEFAY R., PRIGOGINE I. [1969, 1, p. 220]

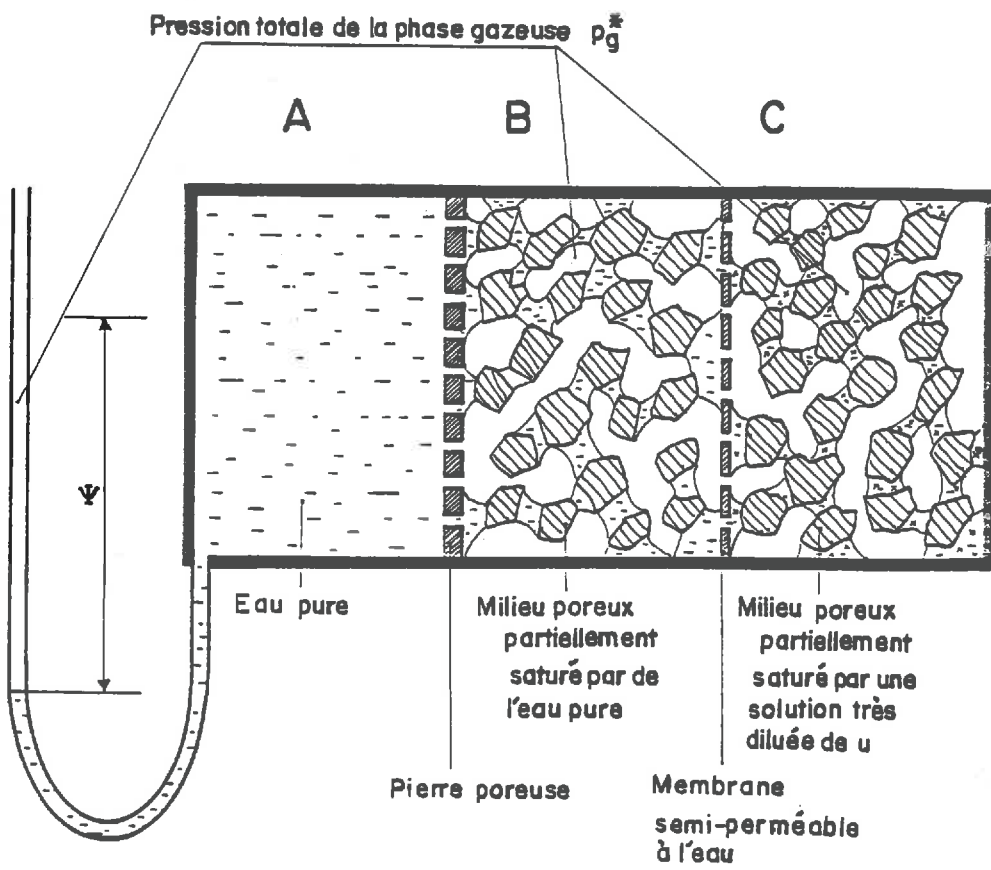


Fig: II.2

D'autre part en supposant l'eau incompressible¹

$$\mu_{1e}^{\circ} = \mu^+(T) + \frac{p_e^{\circ}}{\rho_w} \quad (112)$$

où $\mu^+(T)$ ne dépend que de la température, p_e° est la pression de l'eau dans le compartiment A et ρ_w est la masse volumique de l'eau dans A.

En combinant les relations (111), (111 bis), (111 ter) et (112) il vient:

$$\mu_{1e}' = \mu^+(T) + \frac{p_e^{\circ}}{\rho_w} + \frac{R.T}{M_e} \cdot \ln\left(\frac{p_{vs}'}{p_{vs}^{\circ}}\right) \quad (113)$$

$$\mu_{1e} = \mu^+(T) + \frac{p_e^{\circ}}{\rho_w} + \frac{R.T}{M_e} \cdot \ln\left(\frac{p_{vs}}{p_{vs}^{\circ}}\right) \quad (113 \text{ bis})$$

En définissant la pression osmotique dans le compartiment C par² :

$$\Pi = \frac{\rho_w \cdot R.T}{M_e} \cdot \ln\left(\frac{p_{vs}^{\circ}}{p_{vs}}\right) \quad (113 \text{ ter})$$

Le potentiel chimique de l'eau dans le milieu poreux en présence de soluté s'écrit:

$$\mu_{1e} = \mu^+(T) + \frac{p_e^{\circ}}{\rho_w} - \frac{\Pi}{\rho_w} \quad (114)$$

On pose en général³

$$\psi = \frac{p_e^{\circ} - p_g^*}{\rho_w \cdot g} \quad (114 \text{ bis})$$

ψ est la succion capillaire exprimée en mètre d'eau, g est l'accélération de la pesanteur. La relation (114) devient:

$$\mu_{1e} = \mu^+(T) + \psi \cdot g + \frac{p_g^*}{\rho_w} - \frac{\Pi}{\rho_w} \quad (114 \text{ ter})$$

¹ GUGGENHEIM E.A. [1965,1,p.123]

² GUGGENHEIM E.A. [1965,1,p.271]

³ SCHEIDEGGER E.A. [1974,1,p.248]

4.3/ PRESSIONS PHENOMENOLOGIQUES ET PRESSIONS A L'ECHELLE DES PORES
RELATION DE GIBBS-DUHEM:

Les pressions phénoménologiques de la phase liquide p_l et de la phase gazeuse p_g introduites dans l'analyse phénoménologique représentent les pressions de deux fluides fictifs occupant tout l'espace géométrique, d'après la relation (88) ces pressions sont définies par:

$$p_\alpha = \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial V} \right)_{T, \rho_{\alpha i}} \quad \alpha = l, g$$

où u_α est l'énergie interne de la phase α contenue dans le volume géométrique V .

Cette pression ne peut être reliée théoriquement aux variables d'état ni mesurée directement et le problème qui se pose est de relier les pressions phénoménologiques aux pressions mesurées à l'échelle des pores:

Ψ : succion capillaire mesurée au tensiomètre dans le compartiment A de la figure 1.

p_g^* : pression totale de la phase gazeuse du milieu poreux qui peut être mesurée directement.

Π : pression osmotique qui d'après (113 ter) peut être reliée à la pression partielle d'équilibre p_{vs} mesurée dans la phase gazeuse du milieu poreux par un micropsychromètre à effet Peltier¹.

Pour exprimer les pressions phénoménologiques, on part de la relation de Gibbs-Duhem² qui dans le cas d'une température uniforme et constante s'écrit:

$$dp_l = \rho_{le} d\mu_{le} + \rho_{lu} d\mu_{lu} \quad , \text{pour la phase liquide} \quad (115)$$

et

$$dp_g = \rho_{ge} d\mu_{ge} + \rho_{ga} d\mu_{ga} + \rho_{gu} d\mu_{gu} \quad , \text{pour la phase gazeuse} \quad (116)$$

Si on reporte (104), (105) et (106) dans (116) on obtient:

¹ VERBRUGGE J.C. [1974, 2, pp. 6-7]

² GUGGENHEIM E.A [1965, 1, p. 28]

$$dp_g = \rho_{gu} \frac{R.T}{M_u} . d(\ln(p_{gu}^*)) + \rho_{ga} \frac{R.T}{M_a} . d(\ln(p_{ga}^*)) + \rho_{ge} \frac{R.T}{M_e} . d(\ln(p_{ge}^*)) \quad (117)$$

(117) peut se mettre sous la forme:

$$dp_g = \rho_{gu} \frac{R.T}{M_u} . \frac{dp_{gu}^*}{p_{gu}^*} + \rho_{ga} \frac{R.T}{M_a} . \frac{dp_{ga}^*}{p_{ga}^*} + \rho_{ge} \frac{R.T}{M_e} . \frac{dp_{ge}^*}{p_{ge}^*} \quad (118)$$

En définitive d'après (102) il vient:

$$dp_g = n_g . (dp_{ga}^* + dp_{ge}^* + dp_{gu}^*) = n_1 . dp_g^*$$

n_g représente le volume occupé par la phase gazeuse par unité de volume géométrique (voir relation 99 bis), en supposant que la phase gazeuse est continue.

La relation:

$$dp_g = n_g . dp_g^* \quad (118)$$

permet d'interpréter p_g comme la pression que prendrait la phase gazeuse si elle occupait tout l'espace géométrique, dans ce sens la pression phénoménologique p_g peut être qualifiée de pression partielle de la phase gazeuse.

En reportant (109) et (114 ter) dans (115) il vient:

$$dp_1 = \rho_{1e} (g . d\psi + \frac{dp_g^*}{\rho_w} - \frac{d\Pi}{\rho_w}) + \frac{R.T}{M_u} \frac{\rho_{1u}}{N_u} . \frac{dN_u}{N_u} \quad (119)$$

Contrairement à la relation (118), cette relation ne peut faire l'objet d'une interprétation simple à cause de la présence d'interfaces courbes et d'un soluté dans la phase liquide.

5/ RELATIONS PHÉNOMÉNOLOGIQUES TIRÉES DE LA SOURCE D'ENTROPIE:

5.1/ RELATIONS PHÉNOMÉNOLOGIQUES GÉNÉRALES :

La source d'entropie (98) permet d'établir les relations phénoménologiques des divers phénomènes qui se développent dans le sol. En se plaçant dans le cadre de la Thermodynamique des Processus Irréversibles linéaire ¹ et en supposant que le milieu est isotrope à l'équilibre ce qui permet d'appliquer le principe de Curie ², il existe des relations linéaires entre les flux et les forces thermodynamiques de même ordre de tensorialité.

* Relations vectorielles:

$$\begin{bmatrix} J_{gu}^k \\ J_{ge}^k \\ J_{lu}^k \\ \lambda_1^k \\ \lambda_g^k \end{bmatrix} = [L_1] \begin{bmatrix} - \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} \\ - \left[\frac{\mu_{ge} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} \\ - \left[\frac{\mu_{lu} - \mu_{le}}{T} \right]_{,k} \\ \frac{v_1^k}{T} \\ \frac{v_g^k}{T} \end{bmatrix} \quad (120)$$

$[L_1]$ est la matrice des coefficients phénoménologiques propre et de couplage. D'après les relations d'Onsager ³ la matrice $[L_1]$ est symétrique.

¹ GLANSDORFF P., PRIGOGINE I. [1971, 1, p.42]

² DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, p.31]

³ DE GROOT S.R., MAZUR P. [1969, 2, p.35]

Les relations vectorielles sont de la forme:

$$J_i^k = L_{ij} \cdot X_j^k \quad (120 \text{ bis})$$

Par la suite l'indice d se rapporte à la diffusion de u en phase gazeuse, d' à la diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse, d'' à la diffusion de u en phase liquide, l à la filtration de la phase liquide, et g à la filtration de la phase gazeuse. Les relations (120 bis) seront écrites sous la forme:

$$J_i^k = L_{ii} X_i^k + F_i(X_j^k) ; i = d, d', d'', l, g \quad (120 \text{ ter})$$

où $L_{ij} X_j^k$ représente le terme propre de J_i^k et $F_i(X_j^k)$ est une forme linéaire des X_j^k avec $j \neq i$, qui représente les termes de couplage. Ces termes de couplage sont pour l'instant mal connus dans les sols; ils ne font pas l'objet de l'étude qui suit où l'on s'attache essentiellement à expliciter les termes propres qui paraissent plus importants.

* Relations scalaires:

$$\begin{bmatrix} J \\ J_d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{rr} & L_{br} \\ L_{br} & L_{bb} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\mu_{1e} - \mu_{ge}}{T} \\ \frac{\mu_{gu} - \mu_{1u}}{T} \end{bmatrix} \quad (121)$$

L'indice r sera par la suite réservé au changement de phase de l'eau et l'indice b à la dissolution du constituant u.

Pour les relations scalaires (121) on pourra, sans alourdir l'écriture, expliciter les termes de couplage.

5.2/ RELATIONS DE DIFFUSION EN PHASE GAZEUSE:

5.2.1/ Diffusion de u dans la phase gazeuse.

D'après (120), la relation de diffusion de u gazeux se met sous la forme:

$$J_{gu}^k = - L_{dd} \left[\frac{\mu_{gu} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} + F_d(X_j^k) \quad (122)$$

D'après (104) et (105) compte tenu de l'hypothèse d'une température uniforme, (122) s'écrit:

$$J_{gu}^k = - \frac{L_{dd}}{T} \left[\frac{R \cdot T}{M_u} \cdot (\ln(p_{gu}^*))_{,k} - \frac{R \cdot T}{M_a} \cdot (\ln(p_{ga}^*))_{,k} \right] + F_d(X_j^k)$$

Qui peut se mettre sous la forme:

$$J_{gu}^k = - R \cdot L_{dd} \left[\frac{p_{gu,k}^*}{M_u p_{gu}^*} - \frac{p_{ga,k}^*}{M_a p_{ga}^*} \right] + F_d(X_j^k) \quad (123)$$

Cette relation généralise la loi de Fick ¹ dans le cas où deux gaz diffusent dans une phase gazeuse composée de trois constituants (ici le gaz u, la vapeur d'eau et l'air)

5.2.2/ Diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse:

La relation phénoménologique de diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse s'écrit:

$$J_{ge}^k = - L_{d'd'} \left[\frac{\mu_{ge} - \mu_{ga}}{T} \right]_{,k} + F_{d'}(X_j^k) \quad (124)$$

D'après (105) et (106), la température étant supposée uniforme:

$$J_{ge}^k = - R \cdot L_{d'd'} \left[\frac{p_{ge,k}^*}{M_e p_{ge}^*} - \frac{p_{ga,k}^*}{M_a p_{ga}^*} \right] + F_{d'}(X_j^k) \quad (125)$$

Comme précédemment cette relation généralise la loi de Fick dans le cas où la phase gazeuse est composée de trois constituants.

5.3/ RELATION DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE:

La relation phénoménologique de diffusion en phase liquide se met sous la forme:

¹ DE VRIES D.A., KRUGER A.J. [1967,1,p.4]

$$J_{1u}^k = - L_{d''d''} \left[\frac{\mu_{1u} - \mu_{1e}}{T} \right]_{,k} + F_{d''}(X_j^k) \quad (126)$$

D'après (109) et (114 ter) nous avons:

$$J_{1u}^k = - \frac{L_{d''d''}}{T} \left[\frac{R \cdot T}{M_u} \frac{N_{u,k}}{N_u} - g \cdot \psi_{,k} - \frac{p_{g,k}^*}{\rho_w} + \frac{\Pi_{,k}}{\rho_w} \right] + F_{d''}(X_j^k) \quad (127)$$

Cette relation dont le premier terme du second membre est bien conforme à la loi expérimentale de diffusion d'un soluté dans une phase liquide ¹ fait apparaître les termes complémentaires dus aux gradients de suction capillaire, potentiel osmotique et pression de la phase gazeuse.

5.4/ RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES DE CHANGEMENT DE PHASE:

5.4.1/ Changement de phase de l'eau:

D'après (121) la relation phénoménologique de changement de phase de l'eau est de la forme:

$$J = L_{rr} \cdot \frac{\mu_{1e} - \mu_{ge}}{T} + L_{br} \cdot \frac{\mu_{gu} - \mu_{1u}}{T} \quad (128)$$

D'après (104), (106), (110) et (114 ter) nous avons:

$$J = \frac{L_{rr}}{T} \left[\mu^+(T) + \psi \cdot g + \frac{p_g^*}{\rho_w} - \frac{\Pi}{\rho_w} - \mu_{ge}^o(T) - \frac{R \cdot T}{M_e} \cdot (\ln(p_{ge}^*)) \right] + \frac{R \cdot L_{br}}{M_u} \left[\ln(p_{gu}^*) - \ln(K \cdot C_u) \right] \quad (129)$$

Il a été montré ² que la quantité

$\frac{L_{rr}}{T} \cdot [\mu^+(T) - \mu_{ge}^o(T)]$ qui ne dépend que de la température peut être reliée à la variation sur place de la température et au gradient de température. Dans le cadre de l'hypothèse d'une température uniforme et constante, cette quantité est nulle et la relation (129) peut s'écrire:

$$J = - \frac{L_{rr}}{T} \left[\frac{R \cdot T}{M_e} \cdot \ln(p_{ge}^*) - \psi \cdot g - \frac{p_g^*}{\rho_w} + \frac{\Pi}{\rho_w} \right] + L_{br} \frac{R}{M_u} \cdot \ln \frac{p_{gu}^*}{K \cdot C_u}$$

¹ NYE P.H., TINKER P.B. [1977,1,p.69]

(129 bis)

² BENET J.C. [1981,1,p.65]

Le premier terme du second membre de (129 bis) a fait l'objet d'une vérification expérimentale¹; la relation proposée dans cette référence est généralisée ici par la prise en compte dans la force thermodynamique de la succion capillaire, de la pression de la phase gazeuse et de la pression osmotique.

5.4.2/ Relation de dissolution de u:

La relation phénoménologique de dissolution de u est de la forme:

$$J_d = L_{bb} \cdot \frac{\mu_{gu} - \mu_{lu}}{T} + L_{br} \cdot \frac{\mu_{le} - \mu_{ge}}{T} \quad (130)$$

D'où d'après (104), (106), (110) et (114 ter), nous avons:

$$J_d = \frac{R \cdot L_{bb}}{M_u} \cdot \ln \frac{p_{gu}^*}{K \cdot C_u} + \frac{L_{br}}{T} \left[\psi \cdot g + \frac{p_g^*}{\rho_w} - \frac{\Pi}{\rho_w} - \frac{R \cdot T}{M_e} \cdot \ln(p_{ge}^*) \right] \quad (131)$$

A notre connaissance, la relation phénoménologique de dissolution n'a pas fait l'objet d'études expérimentales. Le programme d'expérience développé dans la troisième partie de ce travail permettra de vérifier le terme propre de cette relation

5.5/ RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES DE FILTRATION:

5.5.1/ Relation de filtration de la phase gazeuse:

D'après (120) la relation de filtration de la phase gazeuse peut se mettre sous la forme:

$$\lambda_g^k = \frac{L_{gg}}{T} \cdot v_g^k + F_g(X_j^k) \quad (132)$$

En supposant les vitesses et accélérations faibles, la relation (42) peut se mettre sous la forme:

$$\lambda_g^k = \rho_g \cdot g^k - p_{g,k} \quad (133)$$

¹ BENET J.C., JOUANA P. [1982, 1, pp.1747-1754]

En reportant (133) dans (132) il vient:

$$v_g^k = \frac{T}{L_{gg}} \cdot [\rho_g \cdot g^k - p_{g,k}] - \frac{T \cdot F_g(X_j^k)}{L_{gg}} \quad (134)$$

D'après (118), cette relation s'écrit:

$$v_g^k = \frac{T}{L_{gg}} \cdot [\rho_g \cdot g^k - n_1 \cdot p_{g,k}^*] - \frac{T}{L_{gg}} \cdot F_g(X_j^k)$$

D'après la relation (101), cette relation s'écrit:

$$v_g^k = \frac{T \cdot n_g}{L_{gg}} \left[\rho_g^* \cdot g^k - p_{g,k}^* \right] - \frac{T}{L_{gg}} \cdot F_g(X_j^k) \quad (135)$$

Le terme propre de cette relation est conforme à la loi de Darcy¹; il fait apparaître les deux potentiels de transport de la phase gazeuse: le potentiel gravitaire $\rho_g^* \cdot g^k$ est en général négligeable devant le gradient de pression $p_{g,k}^*$.

5.5.2/ Relation de filtration de la phase liquide:

D'après (120) la relation de filtration de la phase liquide s'écrit:

$$\lambda_1^k = \frac{L_{11}}{T} \cdot v_1^k + F_1(X_j^k) \quad (136)$$

En supposant les vitesses et accélérations faibles; le bilan de quantité de mouvement de la phase liquide (42) s'écrit:

$$\lambda_1^k = \rho_1 \cdot g^k - p_{1,k} \quad (137)$$

En reportant (137) dans (136) il vient:

$$v_1^k = \frac{T}{L_{11}} \cdot \left[\rho_1 \cdot g^k - p_{1,k} \right] - \frac{T \cdot F_1(X_j^k)}{L_{11}} \quad (138)$$

¹ SCHEIDEGGER E.A. [1974, 1, p.248]

D'après (119) cette relation s'écrit:

$$v_1^k = \frac{T}{L_{11}} \cdot \left[\rho_1 \cdot g^k - \rho_{1e} \cdot g \cdot \Psi_{,k} - \frac{\rho_{1e}}{\rho_w} \cdot p_{g,k}^* + \frac{\rho_{1e}}{\rho_w} \cdot \Pi_{,k} - \frac{\rho_{1u} \cdot R \cdot T}{M_u} \cdot \frac{N_{u,k}}{N_u} \right] - \frac{T}{L_{11}} \cdot F_1(X_j^k) \quad (139)$$

La relation (127) peut s'écrire:

$$\frac{R \cdot T \cdot N_{u,k}}{M_u \cdot N_u} = - \frac{T}{L_{d''d''}} \cdot \left[J_{1u}^k - F_{d''}(X_j^k) \right] + g \cdot \Psi_{,k} + \frac{p_{g,k}^*}{\rho_w} - \frac{\Pi_{,k}}{\rho_w} \quad (139 \text{ bis})$$

D'après (120 ter):

$$J_{1u}^k - F_{d''}(X_j^k) = L_{d''d''} X_{d''}^k \quad (139 \text{ ter})$$

En reportant (139 bis) et (139 ter) dans (139), il vient:

$$v_1^k = \frac{T}{L_{11}} \cdot \left[\rho_1 \cdot g^k - (\rho_{1u} + \rho_{1e}) \cdot \left(g \cdot \Psi_{,k} + \frac{p_{g,k}^*}{\rho_w} - \frac{\Pi_{,k}}{\rho_w} \right) \right] - \frac{T}{L_{11}} (T \cdot \rho_{1u} \cdot X_{d''}^k - F_1(X_j^k))$$

Soit en introduisant $T \cdot \rho_{1u} \cdot X_{d''}^k$ dans les termes de couplage et en supposant l'axe des z vertical dirigé vers le haut:

$$v_1^k = - \frac{T \cdot \rho_1 \cdot g}{L_{11}} \cdot \left[z + \Psi + \frac{p_g^*}{\rho_w \cdot g} - \frac{\Pi}{\rho_w \cdot g} \right]_{,k} - \frac{T}{L_{11}} \cdot F_1'(X_j^k) \quad (140)$$

Le terme propre de cette relation correspond à la loi de Darcy, il fait apparaître les potentiels de transport de l'eau mis en évidence expérimentalement ¹ :

¹ BAVER L.D. & al. | 1972, 1, pp.293-299 |

- le potentiel gravitaire: z, k
- le potentiel capillaire: ψ, k
- le potentiel dû à la pression de la phase gazeuse: $\frac{p_{g,k}^*}{\rho_w \cdot g}$
- et le potentiel osmotique: $\frac{\Pi, k}{\rho_w \cdot g}$

6/ MODÈLE MATHÉMATIQUE LOCAL GÉNÉRAL:

On résume l'ensemble des relations établies dans les paragraphes précédents et qui constituent le modèle général.

6.1/ LES INCONNUES DU MODELE.

ρ_{lu} : masse volumique apparente de u dissous dans l'eau

ρ_{gu} : masse volumique apparente de u gazeux

ρ_{ge} : masse volumique apparente de la vapeur d'eau

ρ_{le} : masse volumique apparente de l'eau liquide

ρ_{ga} : masse volumique apparente de l'air.

6.2/ EQUATIONS DE BILAN DE MASSE.

$$\star \text{ Eau liquide : } \frac{\partial}{\partial t} \rho_{le} = J_{lu,k}^k - (\rho_{le} \cdot v_l^k)_{,k} - J \quad (145)$$

$$\star \text{ U dissous : } \frac{\partial}{\partial t} \rho_{lu} = -J_{lu,k}^k - (\rho_{lu} \cdot v_l^k)_{,k} + J_d \quad (146)$$

$$\star \text{ Air : } \frac{\partial}{\partial t} \rho_{ga} = -(\rho_{ga} \cdot v_g^k)_{,k} + J_{ge,k}^k + J_{gu,k}^k \quad (147)$$

$$\star \text{ Vapeur d'eau: } \frac{\partial}{\partial t} \rho_{ge} = -(\rho_{ge} \cdot v_g^k)_{,k} - J_{ge,k}^k + J \quad (148)$$

$$\star \text{ U gazeux : } \frac{\partial}{\partial t} \rho_{gu} = -(\rho_{gu} \cdot v_g^k)_{,k} - J_{gu,k}^k - J_d \quad (149)$$

6.3/ RELATIONS PHENOMENOLOGIQUES.

\star Relation de changement de phase de l'eau, d'après (129 bis):

$$J = - \frac{L_{rr}}{T} \left[\frac{R \cdot T}{M_e} \cdot \ln p_{ge}^* - \psi \cdot g - \frac{p_g^*}{\rho_w} + \frac{\Pi}{\rho_w} \right] + L_{br} \cdot \frac{R}{M_u} \cdot \ln \frac{p_{gu}^*}{K \cdot C_u} \quad (150)$$

* Relation phénoménologique de dissolution du gaz u, d'après (131) :

$$J_d = \frac{R.L_{bb}}{M_u} \cdot \ln \frac{p_{gu}^*}{K.C_u} + \frac{L_{br}}{T} \left[\psi \cdot g + \frac{p_g^*}{\rho_w} - \frac{\Pi}{\rho_w} - \frac{R.T}{M_e} \cdot \ln p_{ge}^* \right] \quad (151)$$

* Relation phénoménologique de diffusion gazeuse

+ Diffusion de la vapeur d'eau, d'après (125):

$$J_{ge}^k = - R.L_{d'd'} \cdot \left[\frac{p_{ge,k}^*}{M_e \cdot p_{ge}^*} - \frac{p_{ga,k}^*}{M_a \cdot p_{ga}^*} \right] + F_{d'} \left[X_j^k \right] \quad (152)$$

+ Diffusion du gaz u, d'après (123):

$$J_{gu}^k = - R.L_{dd} \cdot \left[\frac{p_{gu,k}^*}{M_u \cdot p_{gu}^*} - \frac{p_{ga,k}^*}{M_a \cdot p_{ga}^*} \right] + F_{\zeta} \left[X_j^k \right] \quad (153)$$

* Relation phénoménologique de diffusion liquide, d'après (127):

$$J_{lu}^k = - \frac{L_{d''d''}}{T} \cdot \left[\frac{R.T}{M_u} \cdot \frac{N_{u,k}^*}{N_u} - g \cdot \psi_{,k} - \frac{p_{g,k}^*}{\rho_w} + \frac{\Pi_{,k}}{\rho_w} \right] + F_{d''} \left[X_j^k \right] \quad (154)$$

* Relation phénoménologique de filtration de la phase gazeuse, d'après (135):

$$v_g^k = \frac{T \cdot n_g}{L_{gg}} \cdot \left[\rho_g^* \cdot g^k - p_{g,k}^* \right] - \frac{T}{L_{gg}} \cdot F_g \left[X_j^k \right] \quad (155)$$

* Relation phénoménologique de filtration de la phase liquide, d'après (140):

$$v_l^k = - \frac{T \cdot \rho_l \cdot g}{L_{11}} \cdot \left[z + \psi + \frac{p_g^*}{\rho_w \cdot g} - \frac{\Pi}{\rho_w \cdot g} \right]_{,k} - \frac{T}{L_{11}} \cdot F'_1 \left[X_j^k \right] \quad (156)$$

6.4/ FONCTIONS D'ETAT ET RELATIONS COMPLEMENTAIRES:

$$p_{ge}^* = \frac{R.T}{n_g \cdot M_e} \cdot \rho_{ge} \quad \text{d'après (102)} \quad (157)$$

$$p_{gu}^* = \frac{R.T}{n_g \cdot M_u} \cdot \rho_{gu} \quad \text{d'après (102)} \quad (158)$$

$$p_{ga}^* = \frac{R.T}{n_g \cdot M_a} \cdot \rho_{ga} \quad \text{d'après (102)} \quad (159)$$

avec:

$$n_g = 1 - \rho_s / \rho_S - \rho_l / \rho_w \quad (159 \text{ bis})$$

et

$$p_g^* = p_{ga}^* + p_{ge}^* + p_{gu}^* \quad (160)$$

$$C_u = \rho_{1u} / \rho_{1e} \quad (\text{solution diluée}) \quad \rho_{1u} \ll \rho_{1e} \quad (161)$$

$$N_u = \frac{M_e \cdot \rho_{1u}}{M_u \cdot \rho_{1e}} = \frac{M_e}{M_u} \cdot C_u \quad (162)$$

$$\Pi = \frac{\rho_w \cdot R \cdot T}{M_e} \cdot \ln \frac{p_{vs}^0}{p_{vs}} \quad \text{d'après (113 ter)} \quad (163)$$

Il conviendra de "boucler" ce modèle par la détermination expérimentale de la succion capillaire dans l'espace des variables d'état en imbibition et en drainage.

6.5/ CONSTANTES DU MODELE.

R : Constante des gaz parfaits $R = 8,3147 \text{ J. (K.mole)}^{-1}$
 M_e : Masse molaire de l'eau $M_e = 18.10^{-3} \text{ kg/mole}$
 M_a : Masse "molaire" de l'air $M_a = 28,96.10^{-3} \text{ kg/mole}$
 M_u : Masse molaire du gaz u ex. $M_{CO_2} = 44.10^{-3} \text{ kg/mole}$

ρ_S : Masse volumique des grains du sol $\rho_S = 2650 \text{ kg/m}^3$
 ρ_w : Masse volumique de l'eau $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$

$\mu^+(T), \mu_{ge}^0(T), \mu_{gu}^0(T), \mu_{ga}^0(T)$ et $\mu_{1u}^0(T)$ sont des quantités ne dépendant que de la température, non nécessaires dans les calculs.

Le modèle établi dans cette partie de l'étude replace le phénomène de dissolution dans un contexte plus large, incluant les transferts liquides et gazeux. A la suite de ce modèle apparaissent deux directions de recherche:

- La première concerne l'étude expérimentale des relations phénoménologiques et la mesure des coefficients - C'est cette première possibilité qui sera abordée dans la partie III de cette étude.

- La seconde qui concerne l'activation du modèle dans un but de modélisation sera abordée dans la partie IV de ce mémoire.

PARTIE III

Etude locale expérimentale
de la dissolution d'un gaz dans
l'eau d'un sol non saturé

I/ PRESENTATION DE LA PARTIE III:

Il apparait à la suite du modèle théorique développé dans la Partie II, un grand nombre de possibilités de recherches expérimentales qui peuvent porter soit sur la vérification de la forme des relations phénoménologiques, soit sur l'étude de l'importance des termes de couplage, soit sur la mesure des coefficients phénoménologiques et leur étude en fonction des caractéristiques du sol.

Dans le cadre de ce travail nous nous intéresserons au plan expérimental au phénomène de dissolution d'un gaz dans l'eau du milieu poreux. Nous nous limiterons à l'étude du terme "propre", pour d'une part, vérifier la forme de la relation phénoménologique de dissolution (151) et d'autre part proposer une méthode de mesure du coefficient L_{bb} .

Avant d'aborder le phénomène de dissolution en tant que phénomène de non-équilibre thermodynamique, nous traiterons de l'équilibre de dissolution dans le cas du gaz carbonique et du bromure de méthyle.

2/ ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE DE DISSOLUTION D'UN GAZ:

2.1/ RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA DISSOLUTION D'UN GAZ DANS L'EAU LIBRE:

2.1.1/ La loi de Henry:

Lorsque l'on étudie la dissolution d'un gaz dans l'eau on est amené à connaître ou mesurer la concentration du gaz en solution à l'équilibre. Cette concentration peut être exprimée aussi bien en terme de concentration qu'en terme de "pression partielle du gaz en solution" p_{gu}^e , qui est la pression partielle du gaz avec lequel la solution serait en équilibre. Pour des solutions diluées, la concentration en solution et la pression partielle du gaz considéré sont reliées linéairement par la loi de Henry ^{1,2,3}.

Dans de telles circonstances, à l'équilibre, la pression partielle du gaz en solution p_{gu}^e et la pression partielle du gaz p_{gu} sont égales.

D'après Guggenheim ⁴, il est possible d'écrire:

$$p_{gu}^e / p_u^o = N_u \cdot \exp \left[(1 - N_u)^2 \cdot \omega / (R.T) \right] \quad (166)$$

où p_u^o est la pression de vapeur saturante du constituant u; à une température donnée p_u^o est constante.

N_u est la fraction molaire de l'espèce chimique u en phase liquide.

ω est un coefficient ne dépendant que de la température.

Pour une solution diluée, c'est-à-dire lorsque $N_u \ll 1$, l'expression donnant la relation entre la pression partielle du gaz et la fraction molaire, est de la forme:

$$p_{gu}^e / p_u^o = N_u \cdot e^{\omega / (R.T)} \quad (167)$$

¹ STUMM W., MORGAN J.J | 1981, 3, p.125 |

² MASSARD P. & al. | 1978, 1, p.47 |

³ ROQUES H. | 1969, 4, p.16 |

⁴ GUGGENHEIM | 1965, 1, p.235 |

que l'on peut écrire sous la forme:

$$p_{gu}^e = K'(T) \cdot N_u \quad (168)$$

où K' est le coefficient de Henry.

Cette loi peut encore s'exprimer, d'après (162), sous la forme:

$$p_{gu} = K(T) \cdot C_u \quad (169)$$

Il est également possible d'exprimer la loi de Henry à partir de la loi d'action de masse ¹:

Si l'on suppose que le gaz considéré se comporte comme un gaz parfait, si l'on prend l'équilibre suivant:



La loi d'action de masse de cet équilibre, donne:

$$K_D = |u_{\text{aq}}| / |u_{\text{gaz}}|$$

K_D est la constante de distribution, elle est sans dimension.

Si l'on exprime la concentration gazeuse $|u_{\text{gaz}}|$ en terme de pression partielle, grâce à la loi de Dalton, nous avons:

$$|u_{\text{gaz}}| = p_{gu}^e / (R.T)$$

d'où

$$|u_{\text{aq}}| = (K_D / R.T) \cdot p_{gu}^e = K_H \cdot p_{gu}^e \quad (170)$$

Ce coefficient K_H est inversement proportionnel au coefficient K défini précédemment; K peut s'exprimer dans le cas du gaz carbonique, en fonction de K_H , par l'expression suivante:

$$K = 4,342 \cdot 10^{-7} / K_H \quad \text{en pascal.kg/kg., à } 20^\circ\text{C} \quad (171)$$

¹ STUMM W., MORGAN J.J. |1981, 3, p.125|

2.1.2/ Valeurs du coefficient de Henry:

* Valeurs du coefficient de Henry pour le gaz carbonique: Quelques auteurs ont travaillé sur la recherche du coefficient de Henry pour le gaz carbonique, en particulier nous pouvons citer les travaux de Harned & Davis (1943) ¹, qui donnèrent une relation sur le coefficient de Henry pour le gaz carbonique en fonction de la température entre 0°C et 50°C, cette loi est de la forme:

$$\log_{10}(K) = 19,779 - 2299,6/T - 1,422.10^{-2}.T \quad (172)$$

T est la température absolue et K est exprimé en pascal.kg/kg.

La courbe donnant la variation de K en fonction de la température absolue est donnée en figure III.1.

Cette loi nous donne donc:

$$\text{à } 20^{\circ}\text{C} \quad K = 5,812.10^7 \text{ pascal.kg/kg}$$

$$\text{à } 26^{\circ}\text{C} \quad K = 6,873.10^7 \text{ pascal.kg/kg}$$

Nous pouvons également citer les travaux de Roques (1964) ², la courbe de variation de K en fonction de la température absolue est donnée en figure III.1.

Nous avons:

$$\text{à } 20^{\circ}\text{C} \quad K = 6,061.10^7 \text{ pascal.kg/kg}$$

$$\text{à } 26^{\circ}\text{C} \quad K = 7,197.10^7 \text{ pascal.kg/kg}$$

Des expériences ont par ailleurs été réalisées au laboratoire de Science du Sol de l'I.N.R.A. d'Antibes; sur quatorze expériences effectuées, il a été obtenu à 20°C une valeur moyenne du coefficient de Henry, qui est:

$$\text{à } 20^{\circ}\text{C} \quad K = (5,390 \pm 1,081).10^7 \text{ pascal.kg/kg}$$

¹ HARNED H.S., DAVIS Jr.R. |1943,1|

² ROQUES H. |1964,3|

* Valeurs du coefficient de Henry pour le bromure de méthyle:

Le bromure de méthyle est un pesticide gazeux dont la solubilité dans l'eau n'est pas négligeable; les quelques études concernant ce phénomène montrent qu'il est régi par la loi de Henry; nous pouvons citer à ce propos les travaux de Goring (1962) ¹.

Ces travaux font apparaître que l'inverse du coefficient de Henry pour le bromure de méthyle suit une loi linéaire fonction de la température de la forme:

$$1/K = 1,799.10^{-6} - 5,559.10^{-9}.T \quad (173)$$

T est la température absolue,

K est exprimé en pascal.kg/kg

Cette loi nous donne donc:

$$\text{à } 20^{\circ}\text{C} \quad K = 5,87 .10^6 \text{ pascal.kg/kg}$$

¹ GORING C.A.I. | 1962,1 |

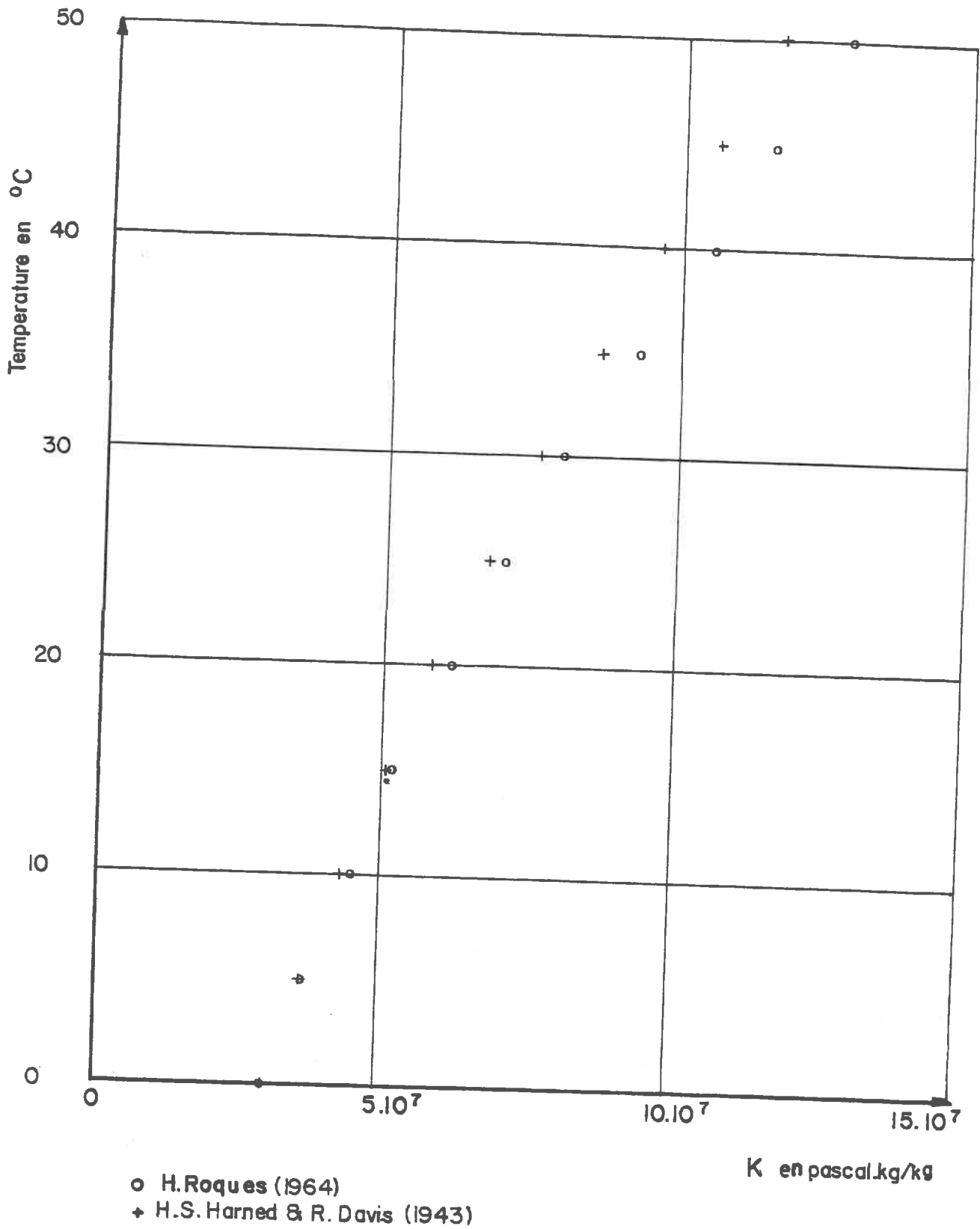


FIG. III.1 VALEURS DE LA CONSTANTE DE HENRY
pour le gaz carbonique en fonction de la temperature

2.2/EQUILIBRE DE DISSOLUTION D'UN GAZ DANS LA PHASE LIQUIDE D'UN MILIEU POREUX:

La solubilité d'un gaz dans un liquide est, comme nous l'avons souligné au paragraphe précédent, un phénomène régi en général par la loi d'équilibre de Henry, qui stipule que la pression partielle d'un gaz au-dessus de la surface du solvant considéré est proportionnelle à la concentration en molécule de gaz dissoutes dans la phase liquide. Toutefois il est indispensable de s'interroger sur le devenir de cette loi, et surtout de ses coefficients, lorsque la phase liquide se trouve dispersée dans un milieu poreux, avec la présence d'interfaces courbes entre liquide et gaz. Nous avons donc réalisé un certain nombre d'expériences afin d'étudier le comportement de cet équilibre en milieu poreux.

2.2.1/ Etude de l'équilibre de dissolution du bromure de méthyle en milieu poreux:

L'équilibre de dissolution du bromure de méthyle a été étudié pour certains milieux poreux dont la teneur en eau était proche de la saturation.

a/ Principe des expériences:

Ces expériences ont été réalisées à la station de Science du Sol de l'I.N.R.A. d'Antibes.

Le principe d'étude de l'équilibre de dissolution du bromure de méthyle dans la phase liquide d'un milieu poreux est le suivant:

- un échantillon de milieu poreux à une teneur en eau fixée est placé dans une cellule fermée dans laquelle on injecte une certaine quantité de bromure de méthyle. Il s'en suit une augmentation de la pression dans cette cellule, puis par suite de la dissolution du bromure de méthyle cette pression décroît jusqu'à atteindre l'équilibre. A cet équilibre, connaissant la pression partielle du bromure de méthyle et la concentration du bromure de méthyle en phase liquide, il est possible de calculer le coefficient de Henry grâce à la relation (169)

b/ Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé en figure III.2, il est composé de trois parties:

- une cellule de mesure où est placé le milieu poreux, cette cellule de mesure est placée dans une enceinte thermostatée.

- un système d'injection du gaz dans la cellule, les volumes de gaz injectés sont mesurés grâce à une burette à gaz. Sur ce dispositif expérimental est placé une pompe à vide afin de chasser pratique-

ment tout gaz ayant pu s'introduire dans le dispositif lors de la mise en place de l'échantillon.

- la troisième partie est constituée par le système de mesure des pressions.

Le mode opératoire est le suivant:

Après avoir placé dans la cellule de mesure un échantillon de milieu poreux dont on connaît le volume et la teneur en eau, celle-ci est vidée de l'air présent initialement. Puis on injecte le bromure de méthyle dans la burette à gaz afin de connaître la quantité exacte de gaz que l'on va introduire. Enfin on met en contact le bromure de méthyle et l'échantillon de milieu poreux hydraté. On laisse alors s'établir l'équilibre de la pression partielle du bromure de méthyle. La mesure de la pression partielle d'équilibre finale, la connaissance de la quantité de gaz introduite dans la cellule de mesure et la connaissance de la masse d'eau présente dans l'échantillon permettent de calculer la concentration en bromure de méthyle dissous; nous avons ainsi accès à la constante de Henry (d'après la relation (169)).

c/ Matériau utilisé:

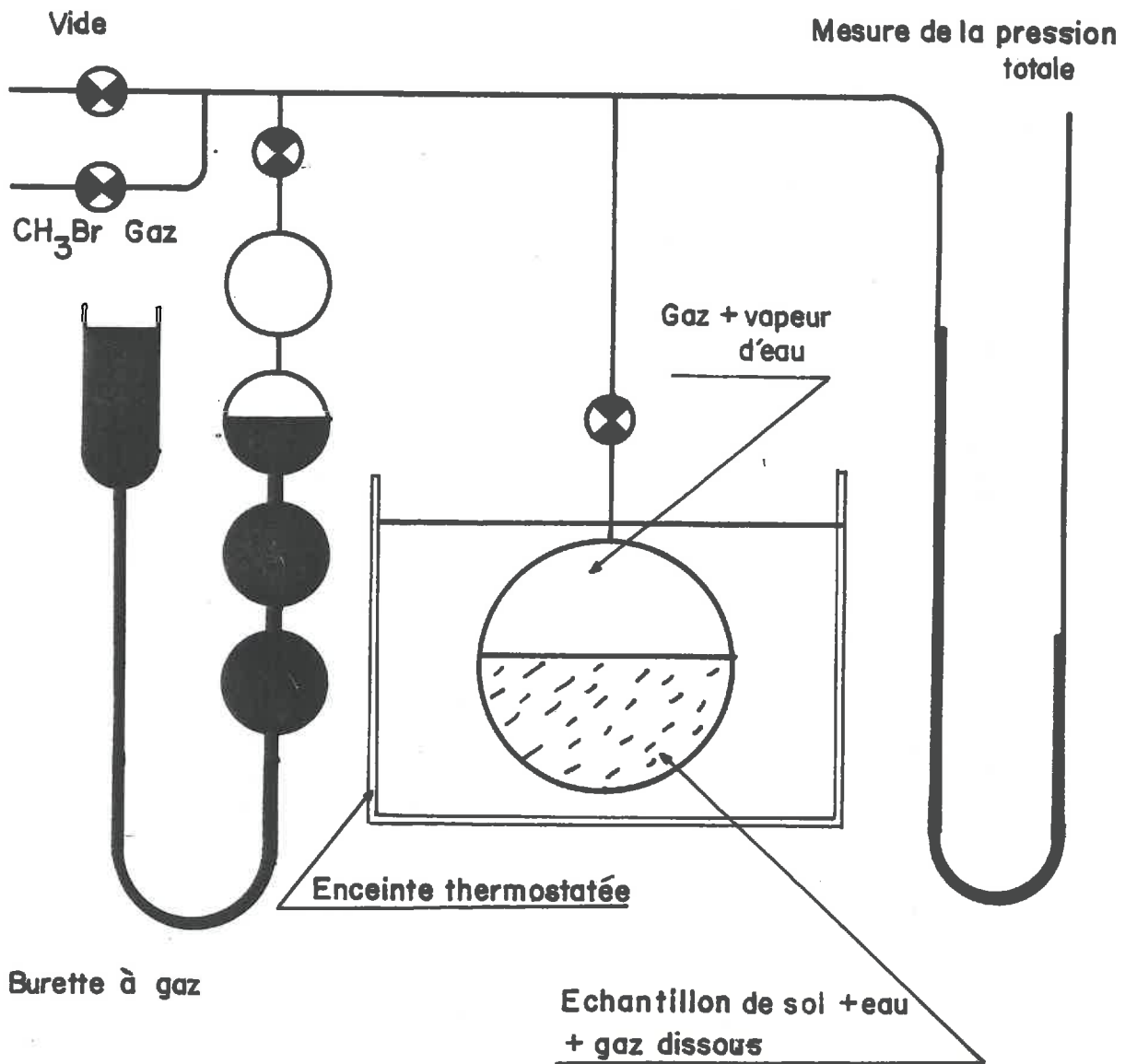
Le matériau utilisé comme milieu poreux est constitué par des fragments de céramique poreuse, provenant d'un extracteur à plaque; les fragments sont de 0,7 cm d'épaisseur et ont une taille de 2 à 4 cm. La porosité interne des fragments de porcelaine poreuse (% du volume apparent) est de 36%, l'humidité à saturation (% du poids sec) est de 20,5%.

d/ Résultats:

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.a et la figure III.3 donne les valeurs du coefficient de Henry pour ces expériences en fonction de la teneur en eau.

Il faut signaler que le but premier de ces expériences n'étant pas l'étude du coefficient de Henry du bromure de méthyle en fonction de la teneur en eau, les expériences réalisées ne balayaient pas une gamme de teneur en eau étendue, les expériences furent réalisées au voisinage de la saturation.

Il ressort de ces expériences que le coefficient de Henry pour la dissolution du bromure de méthyle dans l'eau au voisinage de la saturation ne diffère pas de façon importante des valeurs données au paragraphe 2.1.2/ dans le cas de la dissolution dans l'eau libre. Toutefois cette observation n'est pas significative, l'influence du milieu poreux étant limitée du fait de la teneur en eau élevée de celui-ci.



EQUILIBRE DE DISSOLUTION D'UN GAZ DANS L'EAU
D'UN MILIEU POREUX

FIG. III.2 SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Expérience N°	Teneur en eau massique w %	Constante de Henry K en pascal.kg/kg
1	18,6	5,747.10 ⁶
2	21,3	5,867.10 ⁶
3	19,2	6,071.10 ⁶
4	19,6	6,295.10 ⁶
5	18,0	6,019.10 ⁶
6	19,2	6,151.10 ⁶
7	17,1	6,071.10 ⁶
8	17,8	6,071.10 ⁶
9	16,2	5,795.10 ⁶
10	17,6	6,019.10 ⁶
11	17,6	6,124.10 ⁶
12	17,3	5,993.10 ⁶

Nous avons déduit des expériences réalisées:

$$K = (6,021 \pm 0,274) \cdot 10^6 \text{ pascal.kg/kg à } 20^\circ\text{C}$$

TABLEAU III.A : TABLEAU DES VALEURS EXPÉRIMENTALES
DU COEFFICIENT DE HENRY, OBTENUES LORS
DE LA DISSOLUTION DU BROMURE DE MÉTHYLE
DANS LA PHASE LIQUIDE D'UN MILIEU POREUX.

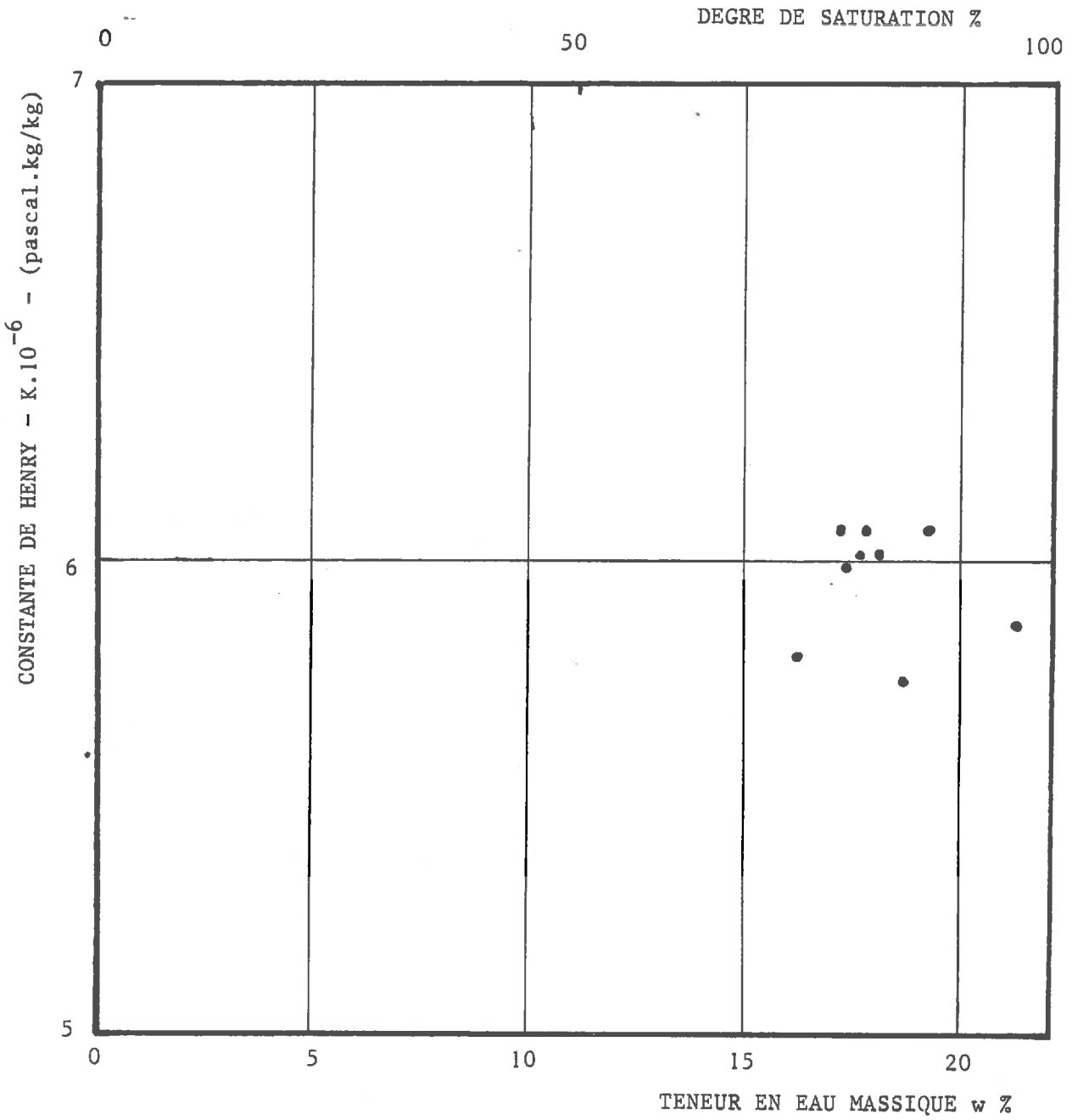


FIG. III.3 : CONSTANTE DE HENRY EXPERIMENTALE ET TENEUR EN EAU
DU MILIEU POREUX ETUDIE. CAS DU BROMURE DE METHYLE

2.2.2/ Etude de l'équilibre de dissolution du gaz carbonique en milieu poreux:

Ces études expérimentales ont été menées pour une part avec le même dispositif expérimental que celui utilisé pour le bromure de méthyle, que nous appellerons dispositif A, et pour une autre part avec un dispositif B, élaboré au laboratoire de Génie Civil de l'U.S.T.L..

Nous ne développerons que le dispositif expérimental utilisé dans le deuxième cas, car le principe expérimental et le dispositif expérimental du premier cas sont inchangés. Pour leur description se référer aux paragraphes 1.2.1a/ et b/.

a/ Dispositif expérimental B:

Le dispositif expérimental est schématisé en figure III.4. Le principe expérimental étant le même, le dispositif ressemble au cas précédent; la seule différence importante est le fait que la mesure de la pression est effectuée différentiellement entre la cellule de mesure et une cellule témoin ayant les mêmes caractéristiques que la cellule de mesure, dans laquelle le milieu poreux est semblable, toutefois le gaz étudié n'est injecté que dans la cellule de mesure, les différences de pression mesurées entre les deux cellules ne sont alors dues qu'à l'injection de gaz carbonique dans la cellule de mesure. Ce dispositif, même en l'absence d'une thermostatisation très performante, permet néanmoins de s'affranchir des problèmes de fluctuation de température.

Le mode opératoire envisagé est plus complet que dans le cas A, l'objectif étant, outre la mesure du coefficient, de juger du degré de validité de l'approximation linéaire de la loi de Henry, (formules 166 et 167). Nous effectuons plusieurs injections. Nous obtenons alors plusieurs couples pression finale - concentration finale.

b/ Expériences et résultats:

* milieu poreux utilisé: Le milieu poreux utilisé dans toutes ces expériences de dissolution du gaz carbonique dans l'eau, est un sable siliceux dont les grains ont un diamètre équivalent compris entre 0,1 et 0,5 mm; les analyses effectuées sur ce milieu poreux montrent l'absence de matière organique et d'alcalinoterreux.

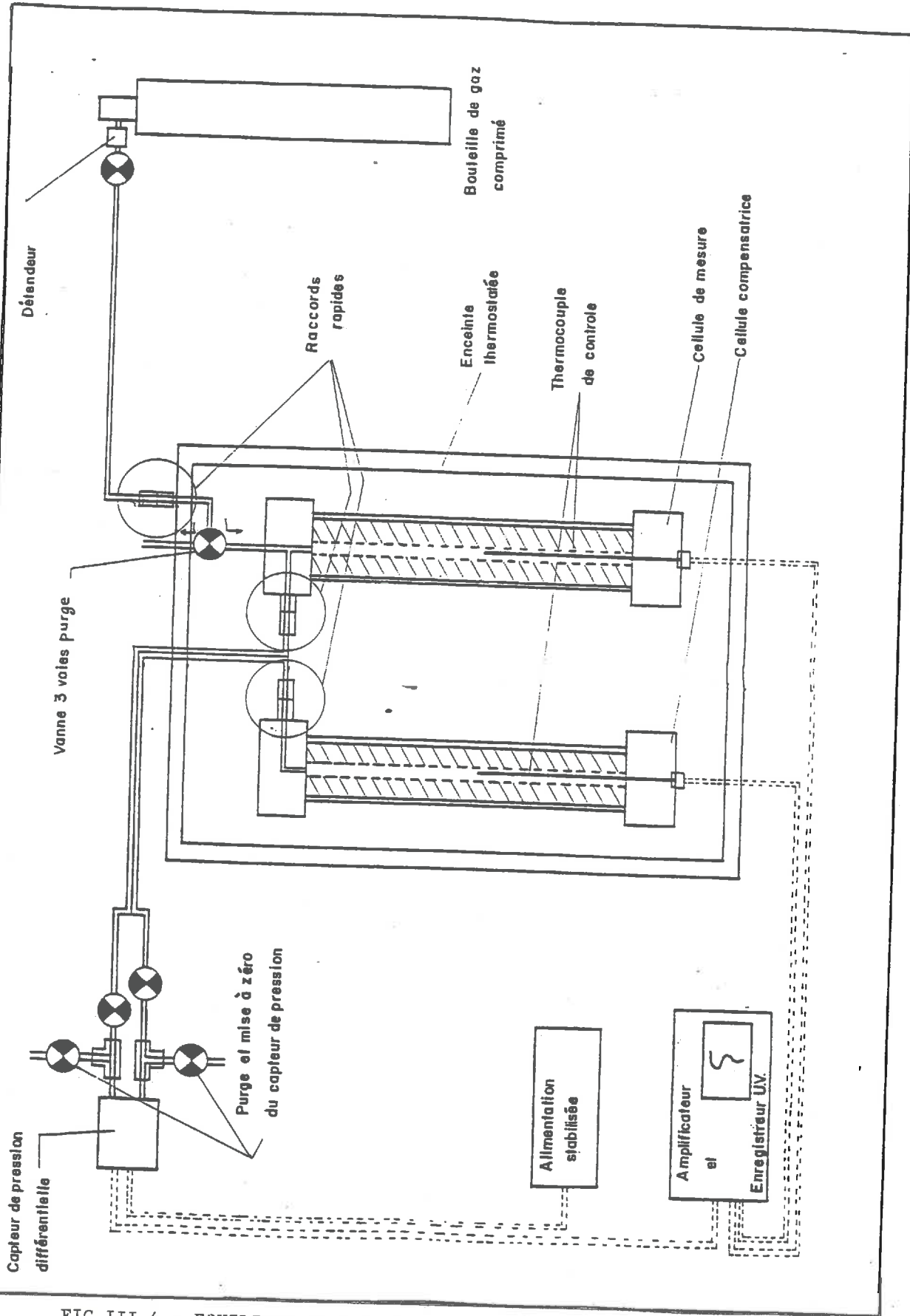


FIG -III.4 : EQUILIBRE DE DISSOLUTION DU CO₂ DANS L'EAU D'UN MILIEU POREUX
SCHEMA DU DISPOSITIF B.

* expériences réalisées avec le dispositif B: Les échantillons utilisés dans ces expériences ont un volume de 5.10^{-4} m^3 et une masse volumique apparente ρ_{os} de 1500 kg/m^3 ; la température des expériences est de 26°C .

Nous présentons en figure III.5 les résultats d'une expérience réalisée avec un échantillon de teneur en eau massique de 6%; la courbe présentée donne les variations de la concentration finale en gaz carbonique dissous en fonction de la pression partielle d'équilibre en gaz carbonique. Cette courbe est très proche d'une droite, dont l'inverse de la pente donne accès directement au coefficient de Henry pour le gaz carbonique à 26°C :

$$\text{Sable siliceux à 6\%} \quad K = 4,44.10^7 \text{ pascal.kg/kg}$$

Nous présentons en figure III.6, les résultats obtenus pour un milieu poreux dont la teneur en eau massique est de 10%, la valeur du coefficient de Henry est alors:

$$\text{Sable siliceux à 10\%} \quad K = 4,17.10^7 \text{ pascal.kg/kg}$$

* expériences réalisées avec le dispositif A: Comme nous l'avons précisé précédemment, le dispositif expérimental utilisé dans ce cas est le même que pour les expériences de dissolution du bromure de méthyle présentées au paragraphe 1.2.1/.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.b, la température des expériences est alors de 20°C .

* Synthèse des résultats: La figure III.7 résume les résultats obtenus pour le coefficient de Henry dans le cas de la dissolution du gaz carbonique dans l'eau du sable siliceux utilisé pour différentes teneurs en eau, comprises entre 4% et 10%. Au vu de cette figure, il est difficile de distinguer une tendance dans la relation entre le coefficient de Henry et la teneur en eau du milieu poreux.

Au vu des dispersions qui apparaissent lors d'une expérience élémentaire - voir Fig.III.6 - il paraît souhaitable de multiplier les expériences de type B, pour obtenir le coefficient de Henry par une distribution de points plutôt qu'un seul point.

De plus les résultats reportés en Fig.III.7 (Dispositif A et Dispositif B) ne sont pas rigoureusement comparables, les valeurs des masses volumiques apparentes et des températures n'étant pas rigoureusement semblables

Enfin il convient de se pencher sur la précision absolue des appareils de mesure (capteurs de pression) ou moyens d'injection des gaz.

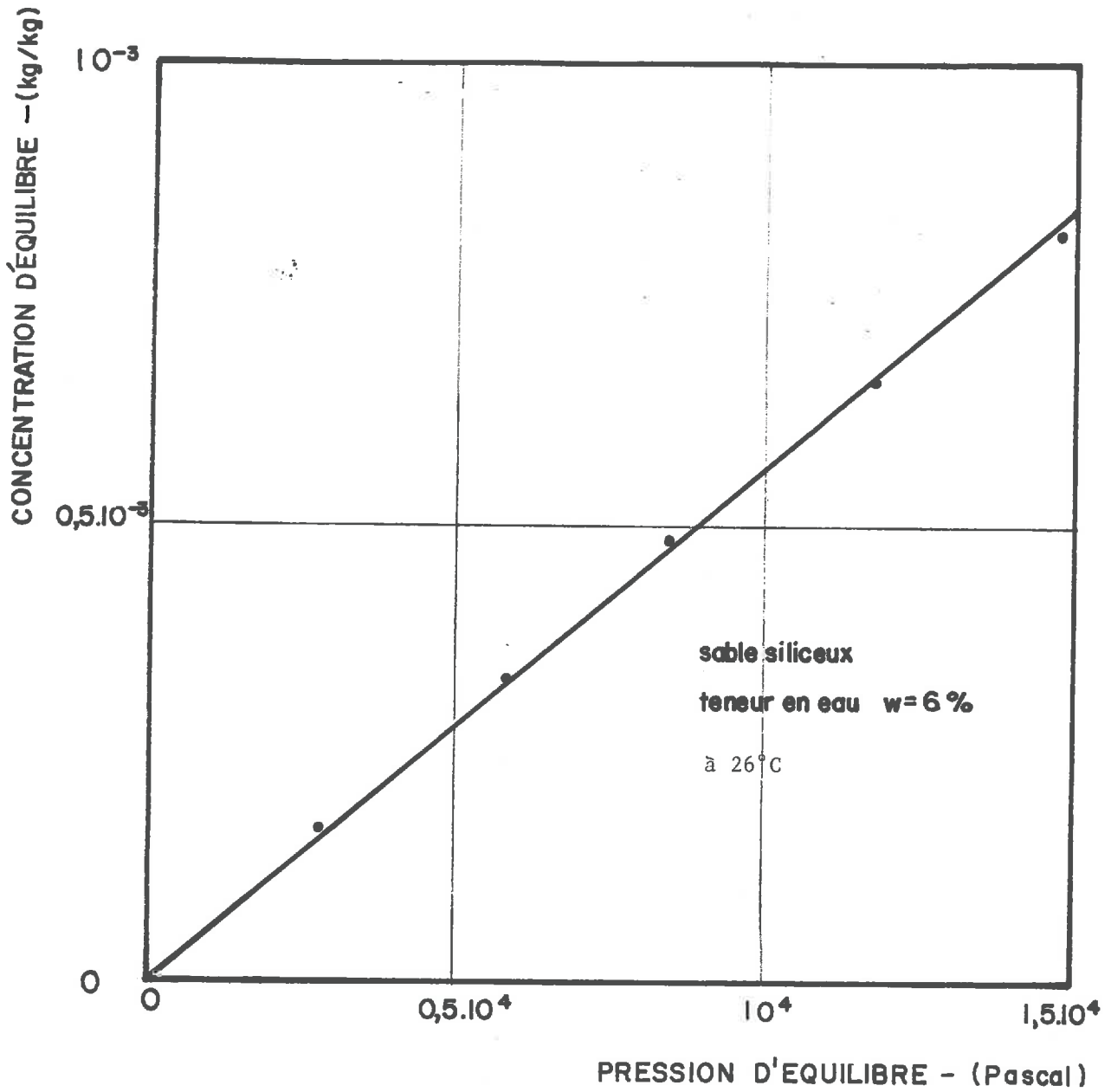


FIG. III.5: Evolution de la concentration finale en CO₂ aqueux en fonction de la pression d'équilibre

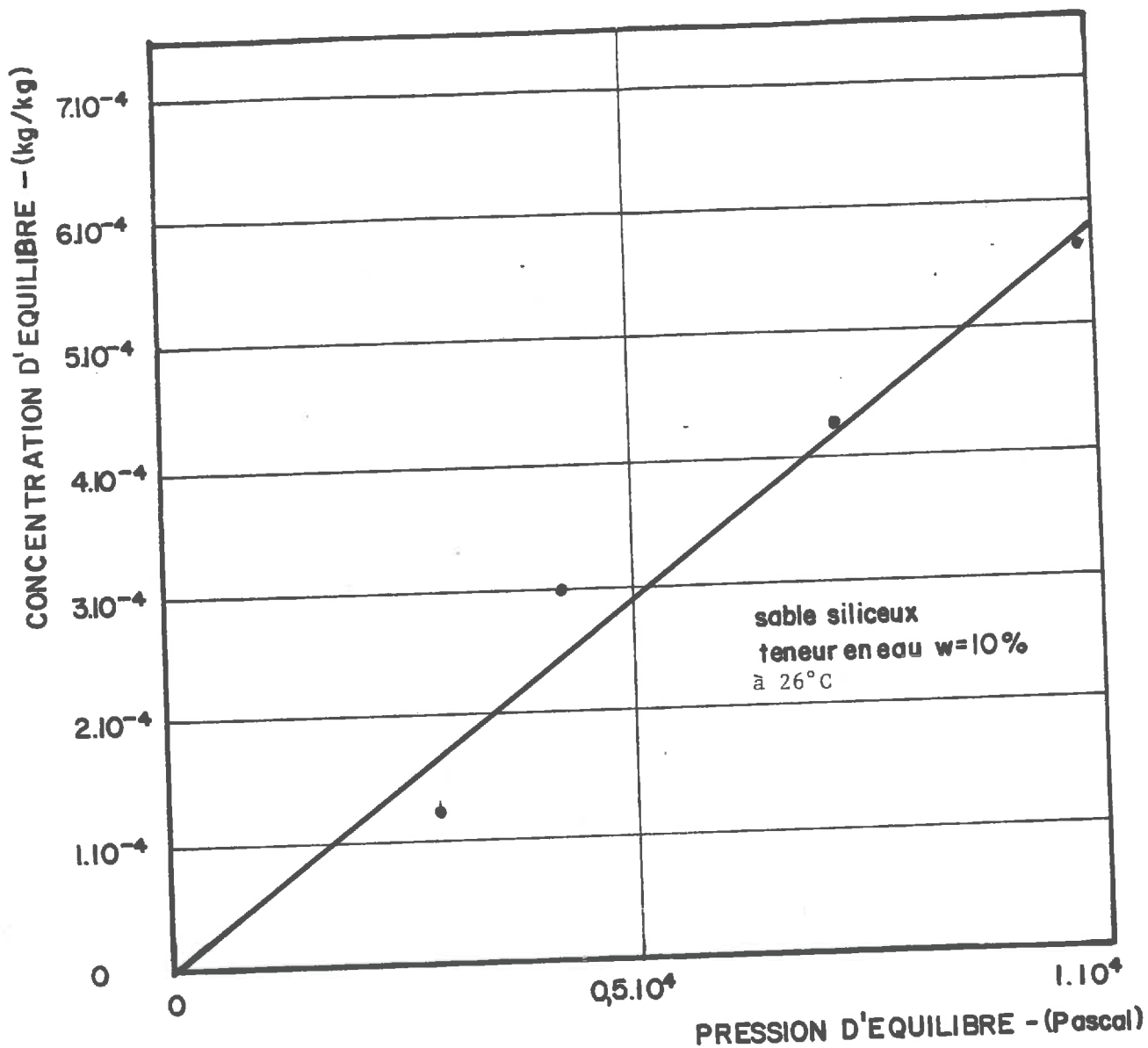


FIG. III.6 : Evolution de la concentration finale en CO₂ aqueux en fonction de la pression d'équilibre

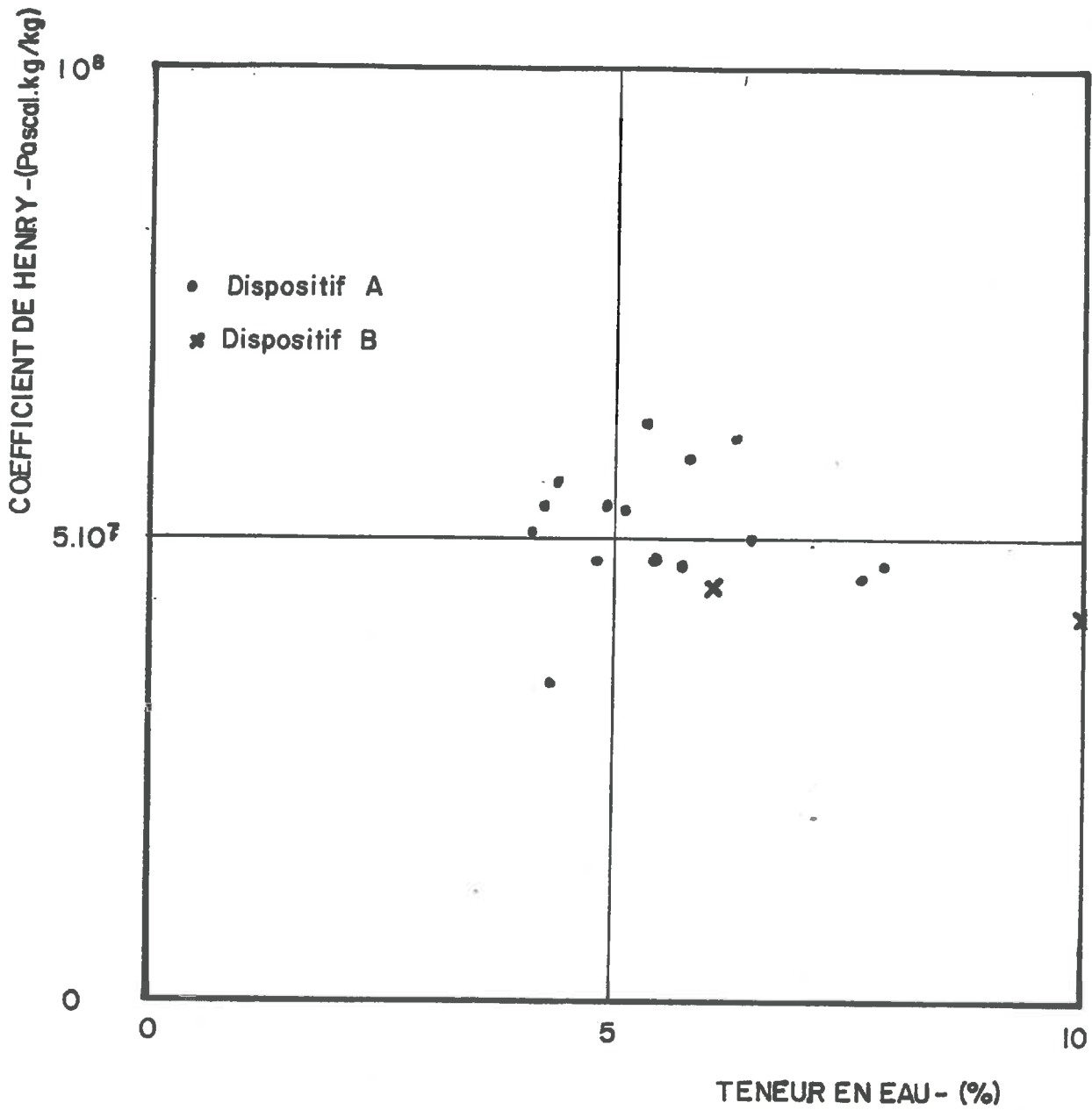


FIG. III.7: Valeurs du coefficient de Henry pour le CO₂ en milieu poreux à différentes teneur en eau

Expérience N°	Teneur en eau massique - w%	Coefficient de Henry K - (pascal.kg/kg)
1	5,35	$6,234 \cdot 10^7$
2	6,25	$6,027 \cdot 10^7$
3	5,58	$4,669 \cdot 10^7$
4	7,63	$4,510 \cdot 10^7$
5	5,76	$5,840 \cdot 10^7$
6	7,86	$4,659 \cdot 10^7$
7	6,47	$5,004 \cdot 10^7$
8	4,28	$3,370 \cdot 10^7$
9	4,80	$4,716 \cdot 10^7$
10	5,41	$4,721 \cdot 10^7$
11	5,08	$5,296 \cdot 10^7$
12	4,92	$5,338 \cdot 10^7$
13	4,05	$5,041 \cdot 10^7$
14	4,33	$5,628 \cdot 10^7$
15	4,21	$5,357 \cdot 10^7$

Valeur moyenne: $K = (4,802 \pm 1,432) \cdot 10^7$ pascal.kg/kg

TABLEAU III.B : VALEURS EXPERIMENTALES DU COEFFICIENT DE HENRY,
POUR LES EXPERIENCES REALISEES SUR LE CO₂ AVEC
LE DISPOSITIF A.

3 / RELATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE DISSOLUTION D'UN GAZ DANS LA PHASE LIQUIDE D'UN MILIEU POREUX.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE :

3.1/ PRINCIPE DES EXPERIENCES:

Comme nous l'avons mis en évidence dans la partie II du présent travail, la relation phénoménologique de dissolution, s'écrit sous sa forme complète: (d'après (151))

$$J_d = L_{bb} \cdot R/M_u \cdot \ln(p_{gu}^*/(K \cdot C_u)) + L_{br}/T \cdot [\psi \cdot g + p_g^*/\rho_w - \Pi/\rho_w - R \cdot T/M_e \cdot \ln p_{ge}^*] \quad (174)$$

Dans cette loi apparaissent deux termes, le premier terme est le terme "propre" à la dissolution du gaz dans la phase liquide du milieu poreux L_{bb} est le coefficient phénoménologique propre de dissolution. Ce terme fait apparaître une relation linéaire entre le taux de dissolution J_d et le logarithme népérien du rapport entre la pression partielle du gaz à l'échelle des pores, p_{gu}^* , et la concentration massique de l'espèce chimique u dissoute dans la phase liquide, C_u , ce logarithme traduisant la différence entre les potentiels chimiques massiques du gaz u et de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide.

Le deuxième terme est un terme de couplage entre les deux phénomènes scalaires apparaissant dans la source d'entropie, que sont la dissolution du gaz u et le changement de phase de l'eau en vapeur d'eau. Ce terme est fonction de :

ψ la succion capillaire,

g l'accélération de la pesanteur,

Π la pression osmotique due à la présence d'un constituant dissous dans la phase liquide

et p_g^* la pression totale de la phase gazeuse prise à l'échelle des pores.

Par la suite, en vue d'une étude expérimentale de la relation phénoménologique de dissolution nous négligerons ce terme de couplage. La relation phénoménologique de dissolution à laquelle nous allons nous intéresser est donc de la forme:

$$J_d = L_{bb} \cdot R/M_u \cdot \ln(p_{gu}^*/(K \cdot C_u)) \quad (175)$$

Cette dernière relation (175), peut se mettre sous une forme qui fait mieux apparaître les conditions d'équilibre ($J_d = 0$):

$$J_d = L_{bb} \cdot R/M_u \cdot [\ln(p_{gu}^*) - \ln(p_{gu}^e)] \quad (175 \text{ bis})$$

Le principe des expériences retenues consiste à placer un échantillon de milieu poreux partiellement saturé en eau dans une cellule fermée; on introduit une quantité connue de gaz dans cette cellule; sous l'action de la dissolution la pression totale de la phase gazeuse va baisser dans la cellule. A partir de l'enregistrement de l'évolution de la pression, on en déduira l'évolution du taux de dissolution J_d d'une part, et la force thermodynamique de dissolution FT d'autre part; avec:

$$FT = R/M_u \cdot \ln(p_{gu}^*/(K \cdot C_u))$$

3.2/ DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé pour l'étude de l'équilibre, il est schématisé en figure III.2.

Ce dispositif est composé de trois parties:

- La première partie est constituée par la cellule de mesure, il s'agit d'un récipient de volume connu dans lequel on place l'échantillon de milieu poreux dont la teneur en eau est parfaitement connue.

- La deuxième partie est composée des instruments d'injection du gaz dans la cellule de mesure, de la pompe à vide et de la burette à gaz qui pour une pression donnée permet de connaître le volume de gaz exactement introduit dans le système; il est donc possible de connaître le nombre exact de moles introduites dans la cellule.

- Enfin la troisième partie est constituée des appareils permettant de suivre l'évolution de la pression totale de la phase gazeuse du système. La mesure peut être soit manométrique, soit effectuée par un capteur de pression différentiel; les mesures sont alors effectuées par rapport à une référence proche du vide.

Le système décrit est placé dans une enceinte thermostatée; on peut alors supposer que les variations de température sont négligeables.

3.3/ MATERIAUX ET MODE OPERATOIRE:

3.3.1/ Les différents milieux poreux utilisés:

Au cours des différentes expériences deux types de milieu poreux ont été utilisés.

- Une argile frittée en grains de 0,5 à 1 mm (Terragreen).
- Une céramique poreuse en fragments de 2 à 4 cm sur 0,7 cm d'épaisseur (provenant d'un extracteur à plaque)

Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.c, ci-dessous.

Matériaux	Diamètre maximum des pores	Porosité interne (% du volume apparent)	Teneur en eau à saturation (% du poids sec)
Argile frittée	2 nm	36%	60 à 70 %
Céramique	3 nm ou 30Å	36%	20,5%

TABLEAU III.c: Caractéristiques des matériaux poreux utilisés.

Les essais réalisés avec la céramique poreuse portent sur des échantillon de teneur en eau comprise entre 16% et la saturation. La préparation des échantillons consiste principalement à porter le matériau utilisé à des teneurs en eau diverses.

Pour les expériences réalisées avec la Terragreen nous avons opéré de la manière suivante: les échantillons de Terragreen sont lavés plusieurs fois, puis saturés sous vide. La Terragreen est alors ressuyée sur Buchner au vide de la trompe à eau. La teneur en eau massique est alors voisine de 60%.

3.3.2/ Mode opératoire:

La démarche expérimentale est la suivante: Après avoir fait le vide dans le système, on laisse s'établir la pression partielle de vapeur d'eau due à l'humidité présente dans l'échantillon de milieu poreux. Celle-ci est ensuite mesurée.

Le gaz est alors introduit dans la burette à gaz, on mesure exactement la quantité de gaz que l'on va introduire dans la cellule de mesure par la suite.

Lorsque le gaz est en contact avec le milieu poreux humide, on suit alors en fonction du temps les variations de la pression totale de la phase gazeuse consécutives à la dissolution du gaz introduit.

La pression partielle du gaz est déduite à tout instant de la connaissance de la pression totale de la phase gazeuse, de la pression partielle de la vapeur d'eau et de la pression atmosphérique (pour les mesures manométriques).

L'expérience se déroule jusqu'à l'établissement d'un équilibre stable qui correspond à l'équilibre de dissolution du gaz, la pression partielle du gaz ainsi obtenue étant p_{gu}^e .

3.4/ ANALYSE DES EXPERIENCES SUR LE BROMURE DE METHYLE ET
PROGRAMME DE TRAITEMENT:

3.4.1/ Analyse des expériences:

On pose les hypothèses suivantes:

- a/ On suppose que la pénétration du bromure de méthyle dans le milieu poreux est rapide par rapport au phénomène de dissolution. Cette hypothèse, qui est d'autant mieux vérifiée que le vide est poussé dans la cellule, entraîne que la pression partielle du bromure de méthyle est uniforme dans la cellule de mesure à l'instant initial et à tout instant.
- b/ On suppose que la température est uniforme et constante dans tout l'échantillon, la cellule de mesure est thermostatée à cet effet.
- c/ On admet qu'avant l'introduction du bromure de méthyle dans la cellule de mesure, toutes les espèces chimiques présentes en phase gazeuse sont en équilibre avec les espèces chimiques dissoutes de même nature, l'équilibre étant en particulier réalisé pour le bromure de méthyle, si tant est qu'il soit présent initialement dans le milieu poreux ou le dispositif expérimental. Cette hypothèse implique que le phénomène de dissolution ne concerne que le bromure de méthyle introduit dans l'enceinte de mesure et que ce phénomène est seul responsable de la variation de pression dans l'enceinte expérimentale.
- d/ On suppose que la quantité de gaz introduite est suffisamment faible pour qu'au cours du rétablissement de l'équilibre la phase liquide se comporte comme une solution diluée.
- e/ On admet que la phase gazeuse se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

Compte tenu des hypothèses a/ et c/ la pression partielle du bromure de méthyle, notée p_{gu}^* , se déduit de la mesure de la pression totale de la phase gazeuse p_g^* et de la connaissance de la pression partielle de la vapeur d'eau p_{ge}^* , nous avons alors:

$$p_{gu}^* = p_g^* - p_{ge}^* \quad (177)$$

Pour interpréter les expériences, il faut exprimer les deux termes de la relation phénoménologique de dissolution (175): le taux de dissolution J_d d'une part et la force thermodynamique de dissolution FT d'autre part.

* Calcul du taux de dissolution J_d : Compte tenu de l'hypothèse e/, le taux de dissolution du bromure de méthyle J_d , qui est la masse de gaz qui se dissout par unité de volume de milieu poreux et de temps, s'exprime par:

$$J_d \equiv [M_u \cdot V_g / (V \cdot R \cdot T)] \cdot \frac{dp_{gu}^*}{dt} \quad (178)$$

Où V est le volume de l'échantillon de milieu poreux,

V_g est le volume occupé par la phase gazeuse dans la cellule expérimentale.

* Calcul de la force thermodynamique de dissolution FT: A tout instant le système étant fermé, la variation de la masse de bromure de méthyle dissoute est égale et de signe contraire à la variation de masse de bromure de méthyle en phase gazeuse; d'après la relation (178) la dérivée de C_u par rapport au temps, s'écrit:

$$\frac{dC_u}{dt} = J_d \cdot V / M_e = M_u \cdot V_g / (M_e \cdot R \cdot T) \cdot \frac{dp_{gu}^*}{dt} \quad (181)$$

Où M_e est la masse d'eau liquide présente dans l'échantillon de milieu poreux.

En intégrant cette dernière équation entre l'instant initial ($t = 0$ à l'injection du bromure de méthyle) et un instant quelconque compte tenu de l'hypothèse c/ il vient:

$$C_u - C_u^i = V_g \cdot M_u / (M_e \cdot R \cdot T) \cdot (p_{gu}^o - p_{gu}^*) \quad (182)$$

Dans cette relation p_{gu}^o et C_u^i sont respectivement la pression partielle du bromure de méthyle à l'instant initial et la concentration en bromure de méthyle au début de l'expérience (en général dans les expériences présentées $C_u^i = 0$)

La relation (182) permet de calculer la force thermodynamique de dissolution en fonction de la pression partielle du bromure de méthyle soit:

$$FT = R/M_u \cdot \ln[p_{gu}^*/(K \cdot C_u)] = R/M_u \cdot \ln \left[\frac{p_{gu}^*}{K \cdot \left(\frac{g \cdot M_u}{M_e \cdot R \cdot T} \right) \cdot (p_{gu}^o - p_{gu}^*)} \right] \quad (183)$$

p_{gu}^o est déduit de la quantité de gaz introduite dans la cellule:

Soit V_{io} le volume de bromure de méthyle introduit, réduit aux conditions standards ($p^o = 101325$ pascal, $T^o = 273$ K). Le nombre de moles introduites n_{io} est donc:

$$n_{io} = V_{io} \cdot p^o / (R \cdot T^o) = 44,64 \cdot V_{io} \quad (185)$$

Nous avons donc d'après la loi des gaz parfaits:

$$p_{gu}^o = n_{io} \cdot R \cdot T / V_g = 371,16 \cdot T \cdot V_{io} / V_g \quad (186)$$

T est la température à laquelle l'expérience se déroule.

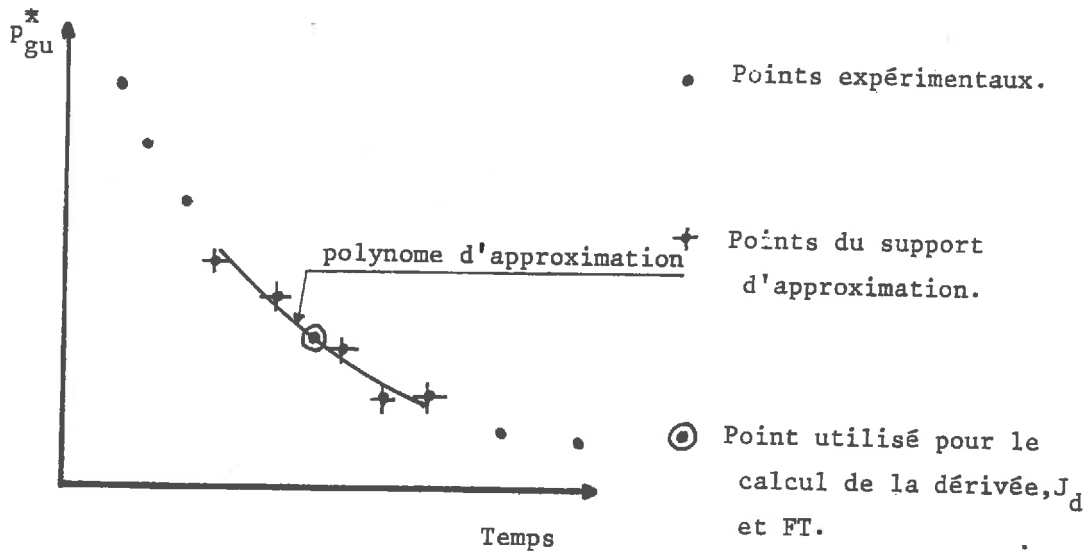
3.4.2/ Programme de traitement:

La détermination d'une dérivée à partir d'une courbe expérimentale étant très délicate, nous avons mis au point un programme de traitement informatique en langage FORTRAN afin d'obtenir, à partir des points expérimentaux:

- un lissage de l'évolution de la pression partielle du bromure de méthyle.
- un calcul des dérivées de la pression partielle du gaz par rapport au temps
- un calcul du taux de dissolution J_d et de la force thermodynamique de dissolution FT à tout instant de l'expérience.

Il a été constaté qu'un lissage complet de la courbe expérimentale présente des oscillations très néfastes dans le calcul de la dérivée. Pour cette raison, le programme mis au point effectue un lissage sur 5 points expérimentaux successifs par un polynôme de degré 3 (Sousprogramme SPLIS cf. Annexe III.1); puis on calcule la dérivée, J_d et FT à partir de l'expression du polynôme d'approximation (Sousprogramme SPCOF cf. Annexe III.2) au milieu de l'intervalle constitué par

les 5 points expérimentaux. Le processus est schématisé ci-dessous:



En déplaçant le support de 5 points d'approximation, le programme balaye ainsi la totalité des N points expérimentaux.

L'organigramme schématique du programme est donné en figure III.8, l'organigramme détaillé et le listing sont donnés en annexes III.3 et III.4.

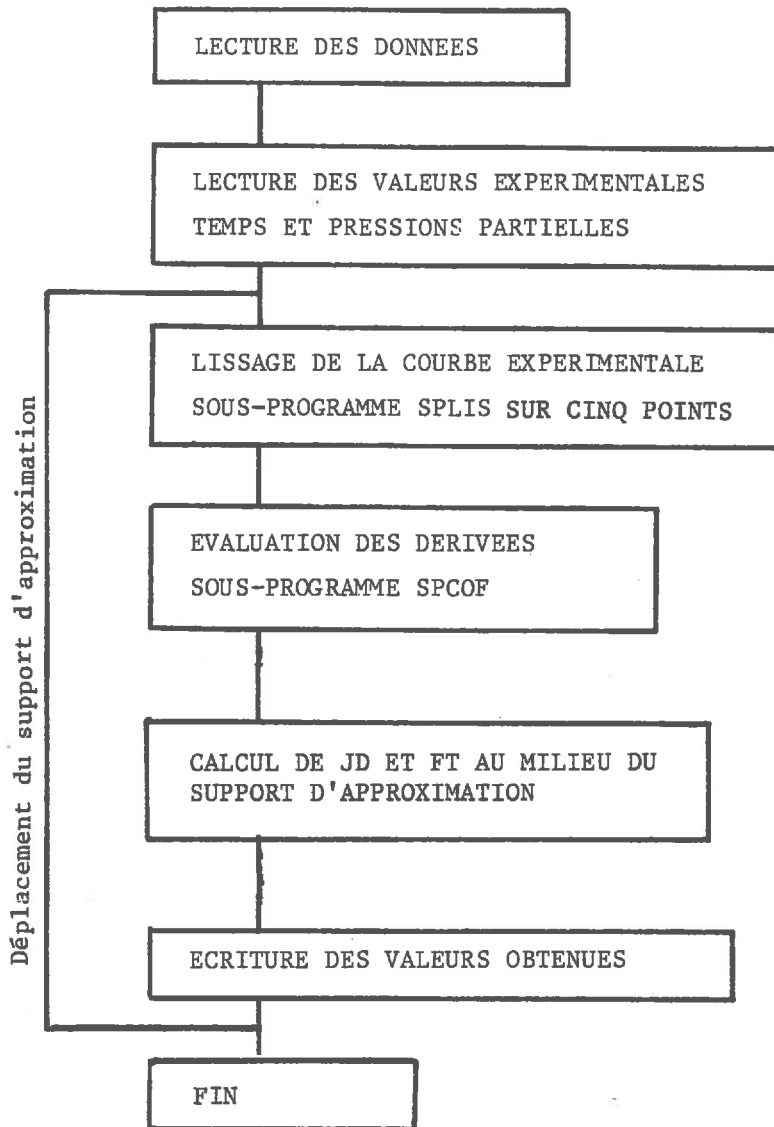


FIG. III.8 : ORGANIGRAMME SCHÉMATIQUE DU PROGRAMME
MDISBM - TRAITEMENT DES EXPÉRIENCES
DE DISSOLUTION.

3.5/ RESULTATS DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION:

3.5.1/ Présentation des expériences effectuées sur la porcelaine poreuse:

A partir des relevés par points de l'évolution de la pression partielle du bromure de méthyle, après traitement par ordinateur, nous présentons les résultats sous forme de planches, chaque expérience faisant l'objet d'une planche (Pl.III.1 à Pl.III.19). Ces planches sont composées de deux figures A et B. Pour chaque essai, la figure A donne l'évolution de la pression partielle du bromure de méthyle, la figure B donne la variation du taux de dissolution J_d en fonction de la force thermodynamique de dissolution FT. Sur chaque planche nous signalons la teneur en eau w, la température T et la valeur du coefficient phénoménologique de dissolution calculé L_{bb} .

On donne dans le tableau III.d, les caractéristiques des différentes expériences réalisées sur la porcelaine. Sur ce tableau figurent toutes les données nécessaires au calcul du taux de dissolution J_d et de la force thermodynamique de dissolution FT.

3.5.2/ Présentation des expériences réalisées sur la Terragreen:

Ces expériences sont présentées sous la même forme que celle adoptée pour les expériences portant sur la porcelaine poreuse. Ces expériences font l'objet des planches Pl.III.20 à Pl.III.25 le tableau III.e rassemble les caractéristiques de ces expériences.

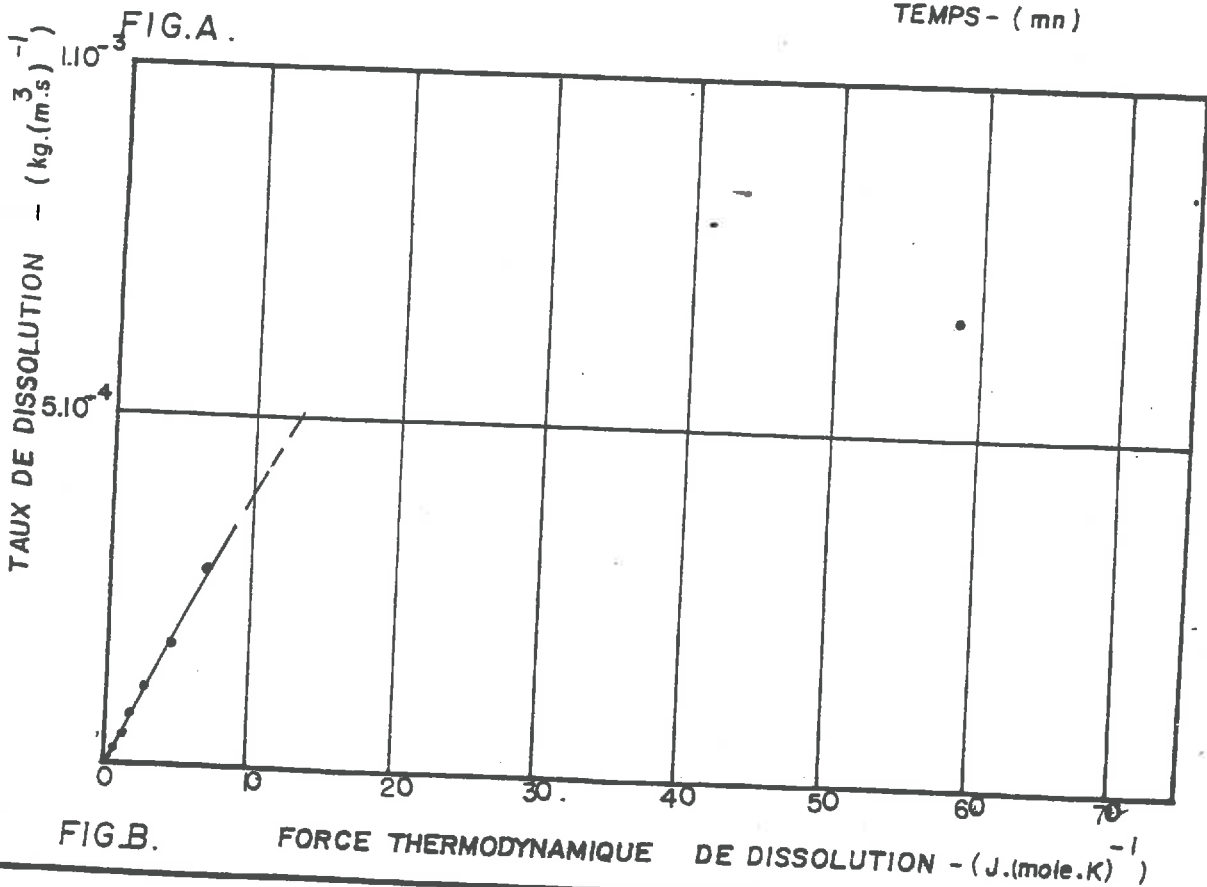
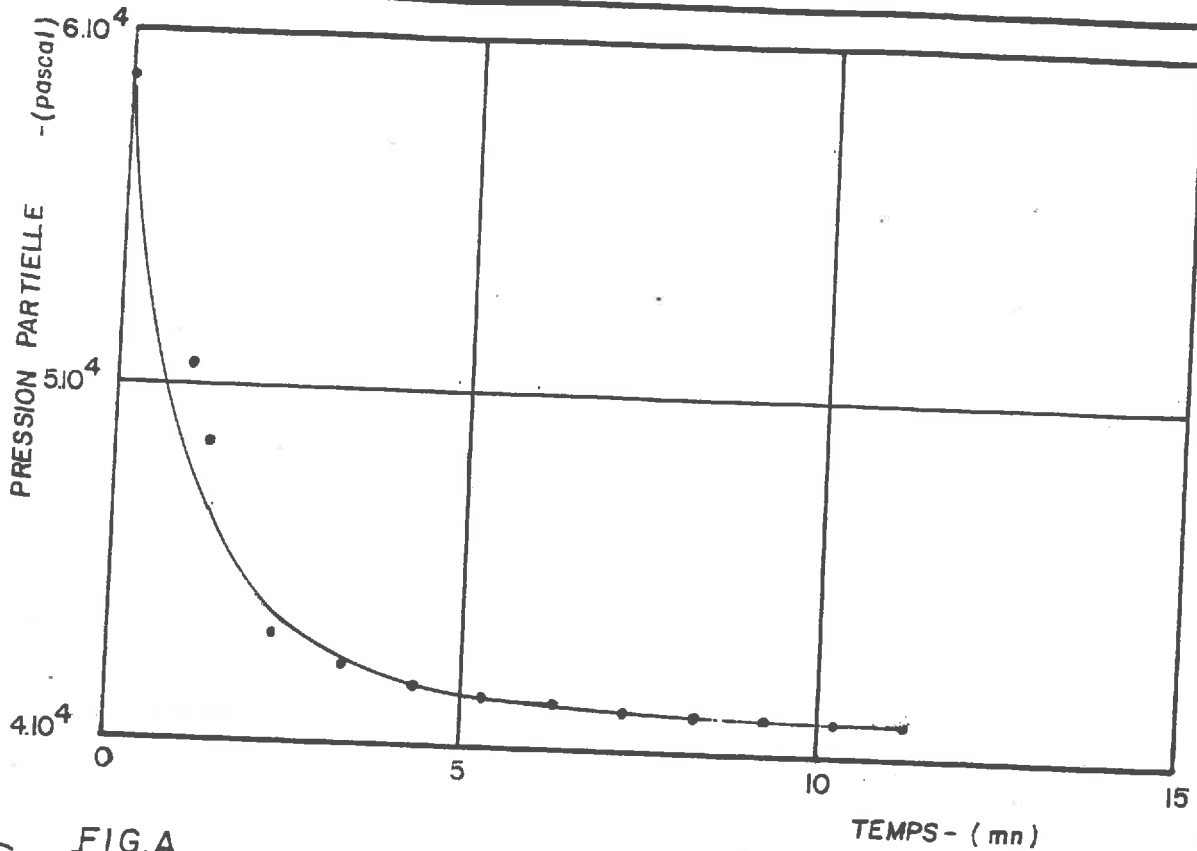


PLANCHE NO: III. I

EXPERIENCE NO: I

$L_{bb} = 38,0 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 16,2 \%$

Temperature $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$

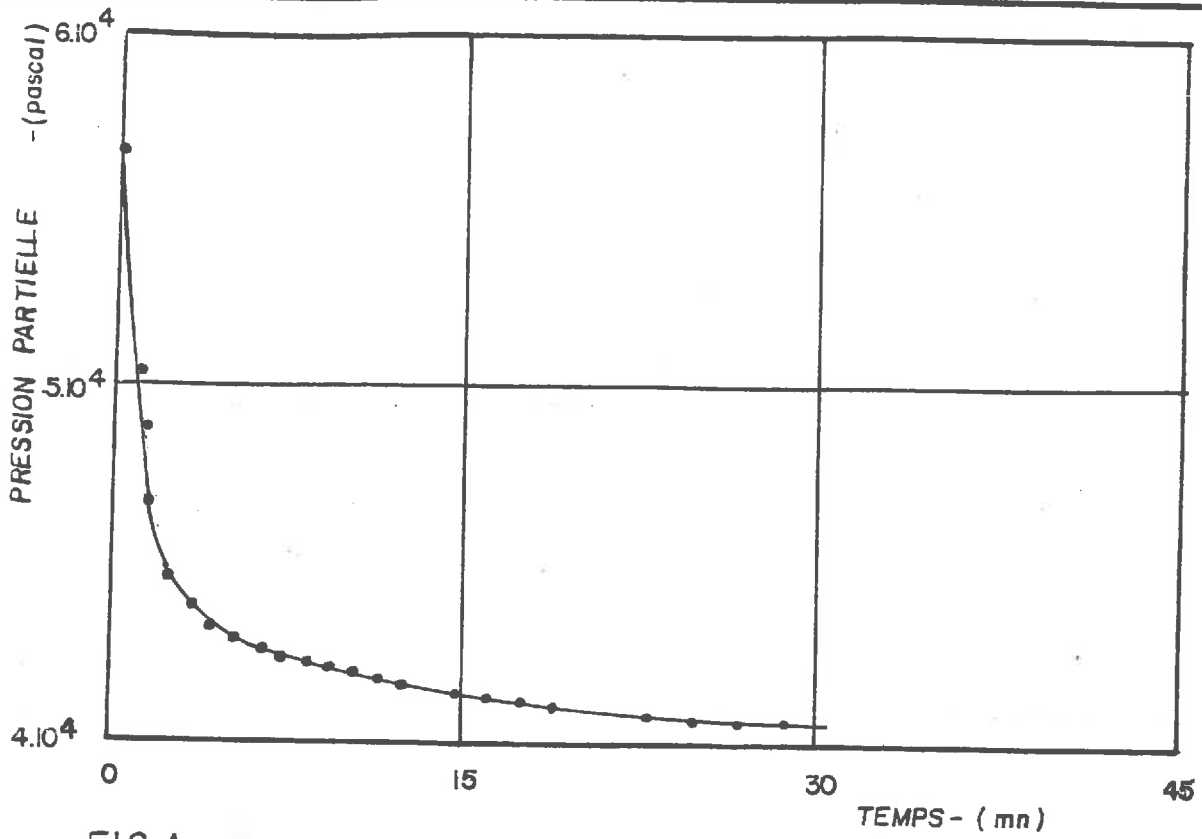


FIG.A.

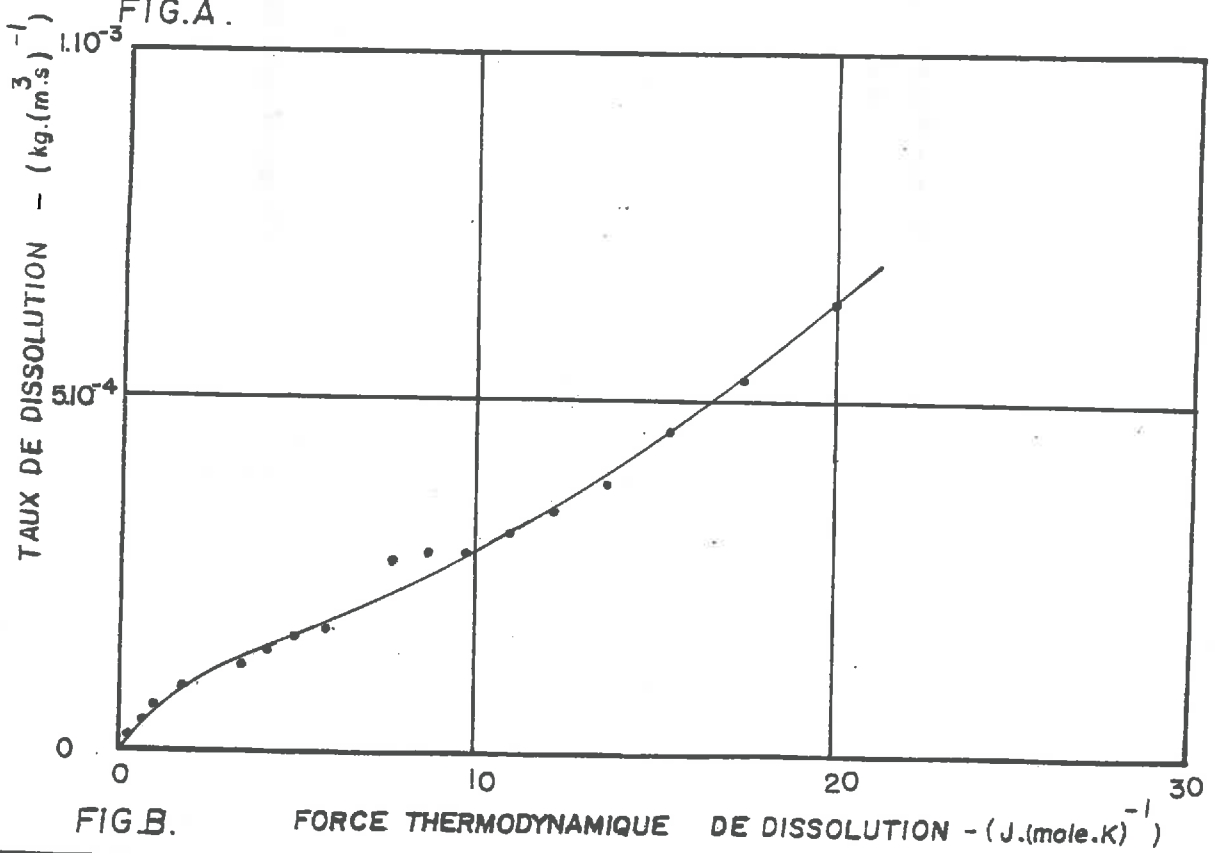


FIG.B.

PLANCHE NO: III. 2

EXPERIENCE NO: 2

$L_{bb} = 31,6 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,2 \%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

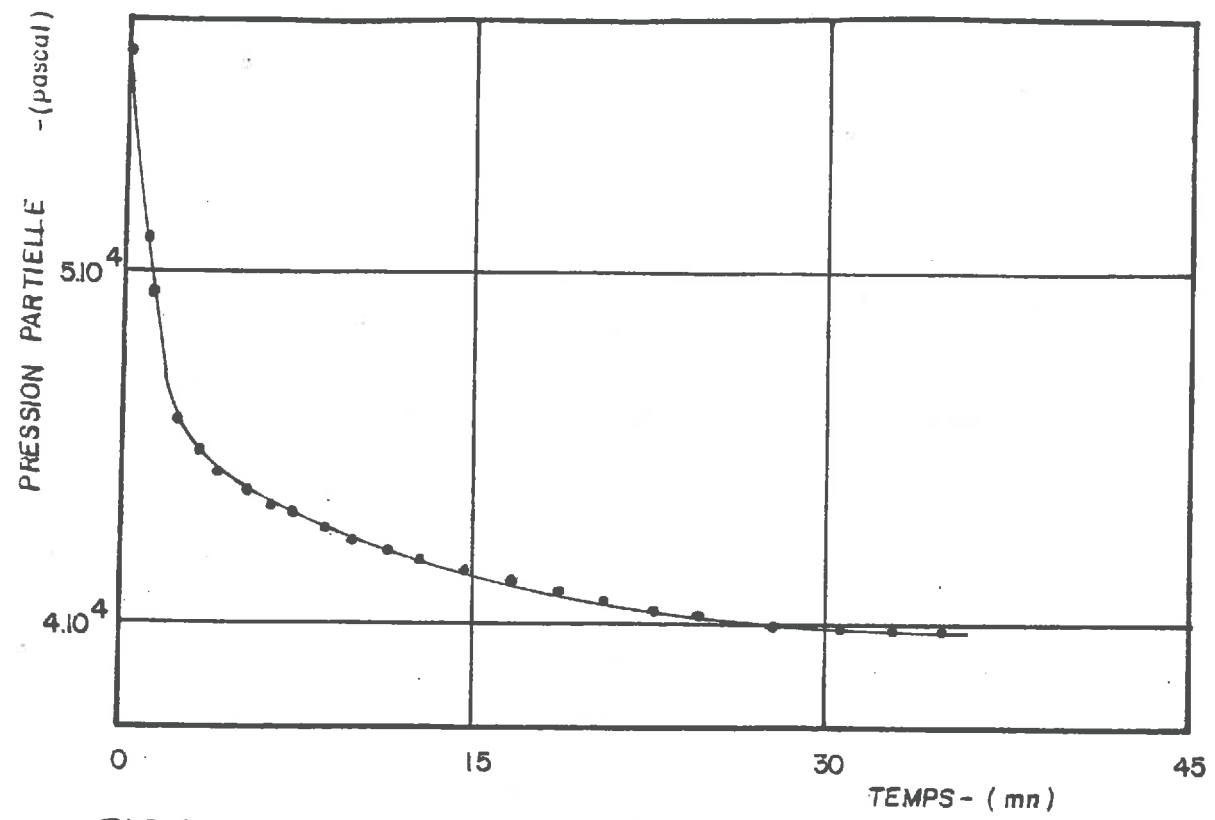


FIG. A.

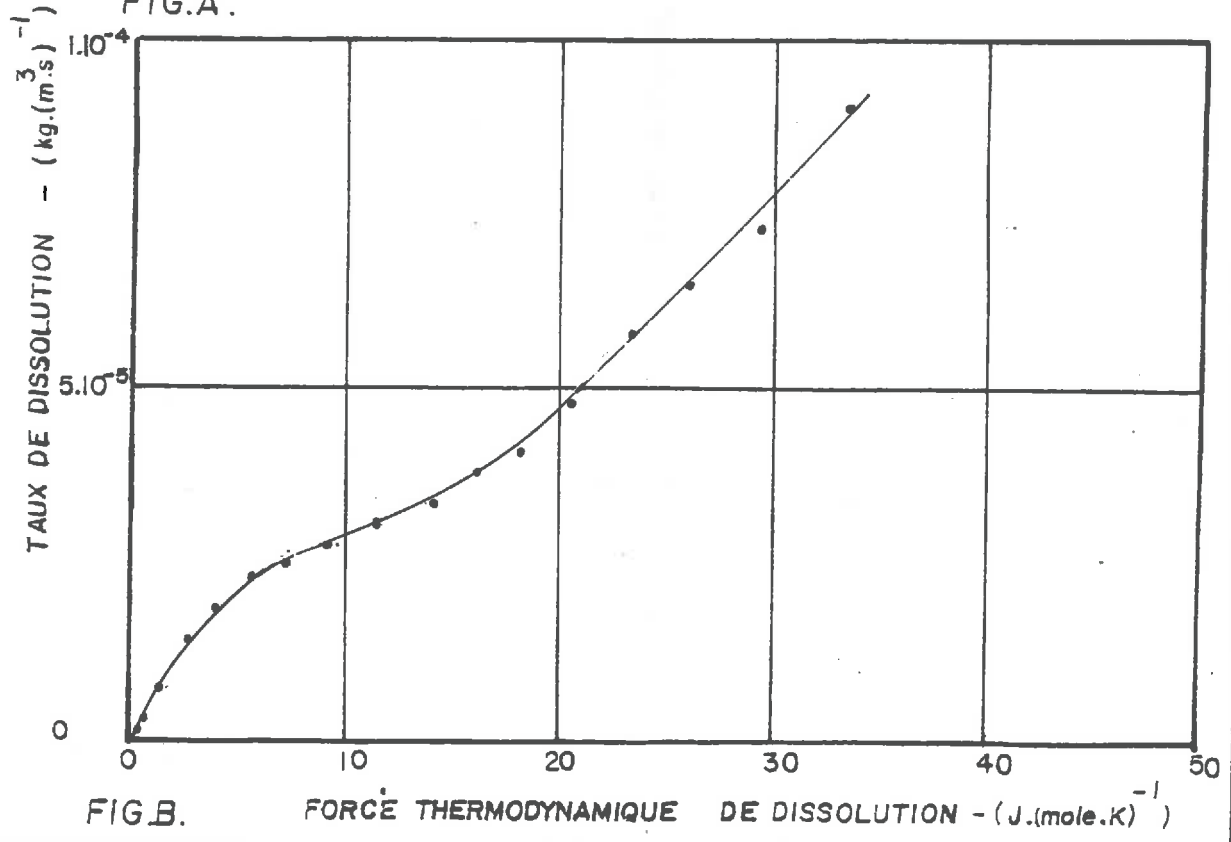


FIG. B.

PLANCHE NO: III.3

EXPERIENCE NO: 3

$$L_{bb} = 5,27 \cdot 10^{-6}$$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,1\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

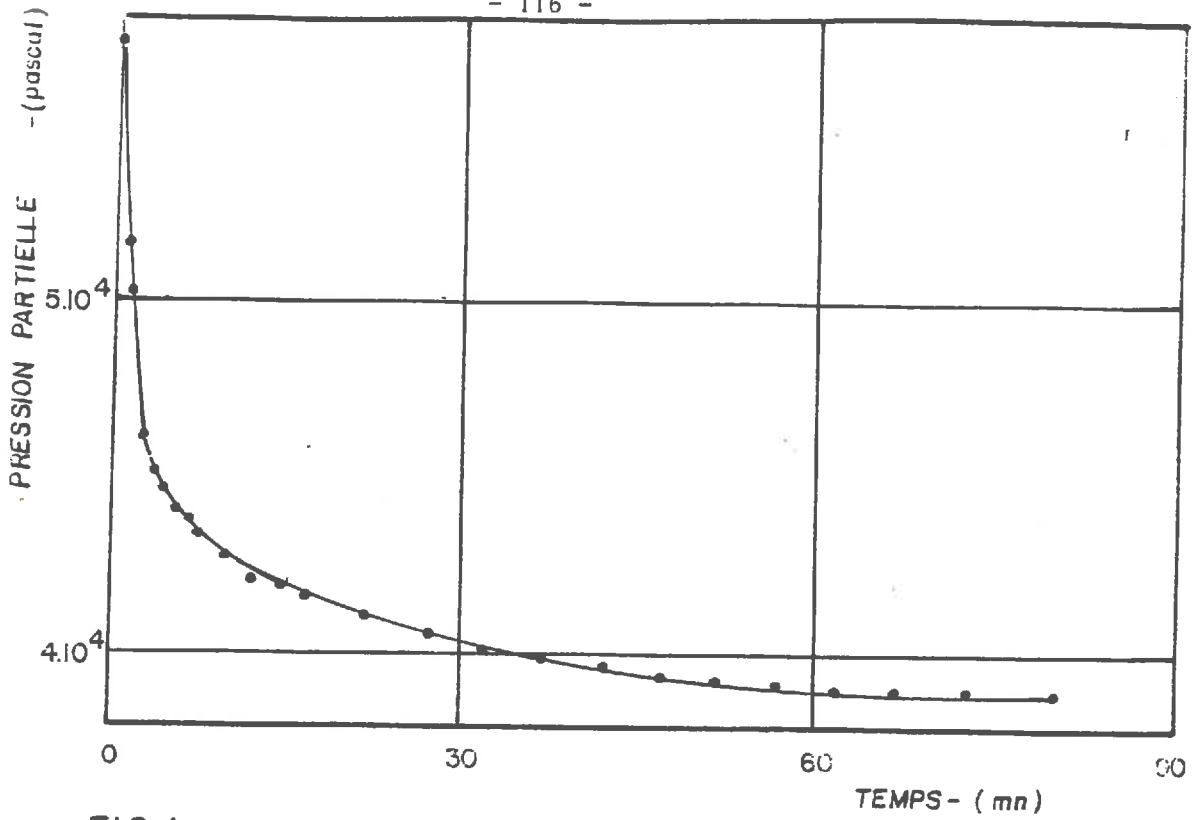


FIG.A.

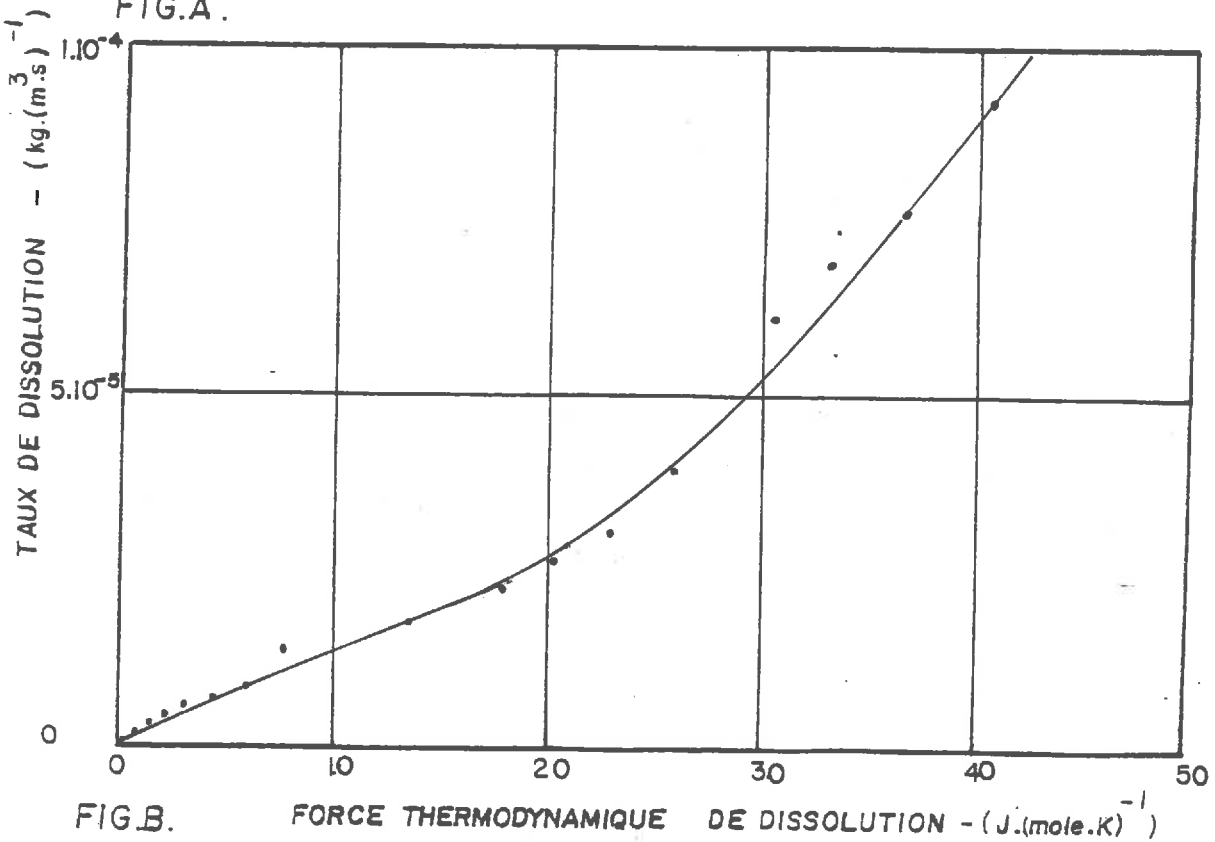


FIG.B.

PLANCHE NO: III. 4

EXPERIENCE NO: 4

$$L_{bb} = 1,14 \cdot 10^{-6}$$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 18,0 \%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

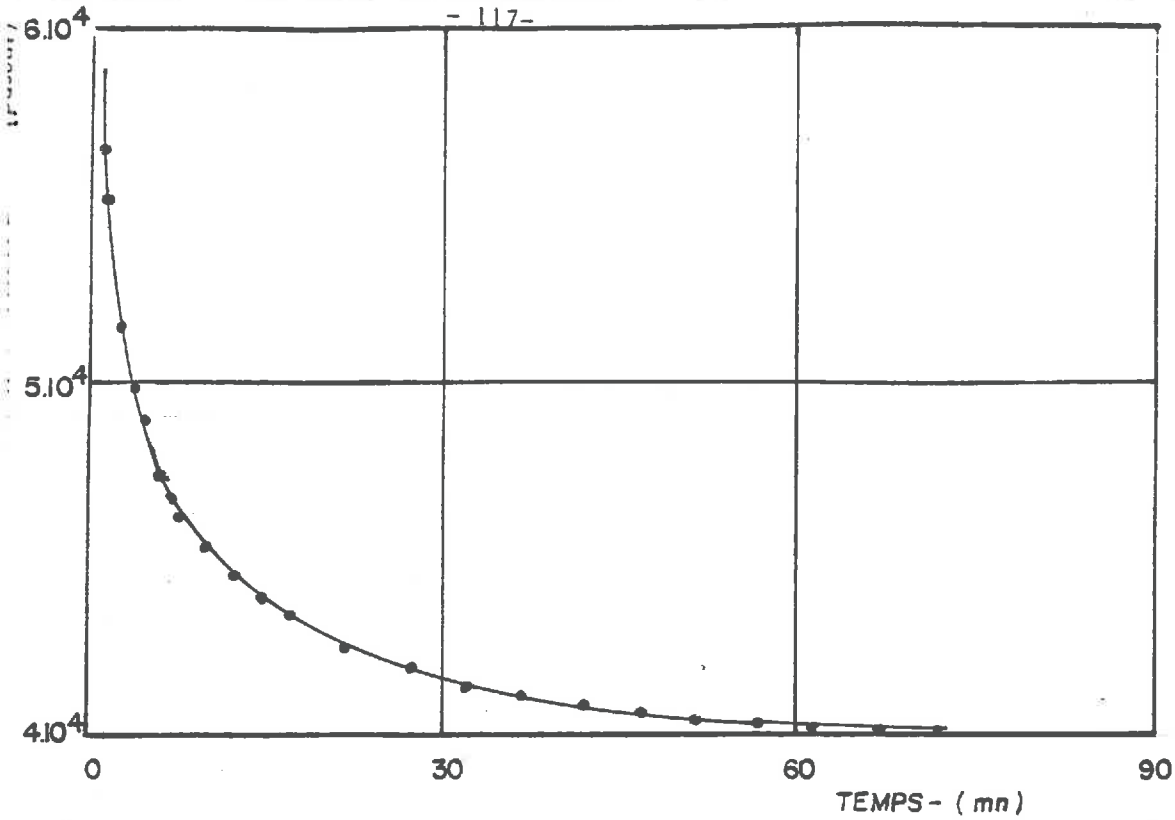


FIG. A.

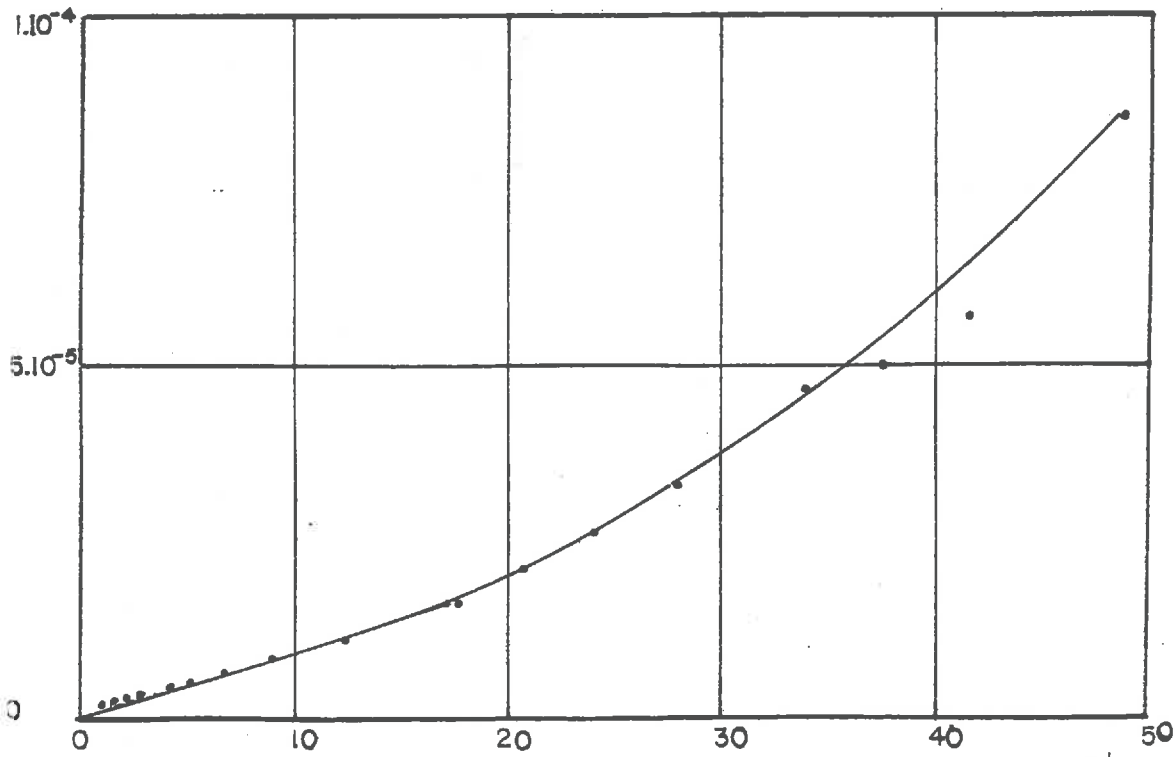


FIG. B. FORCE THERMODYNAMIQUE DE DISSOLUTION - (J.(mole.K)⁻¹)

ANCHE NO: III.5

PERIENCE NO: 5

$b = 0,87.10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,1\%$

Temperature $T = 21^\circ C$

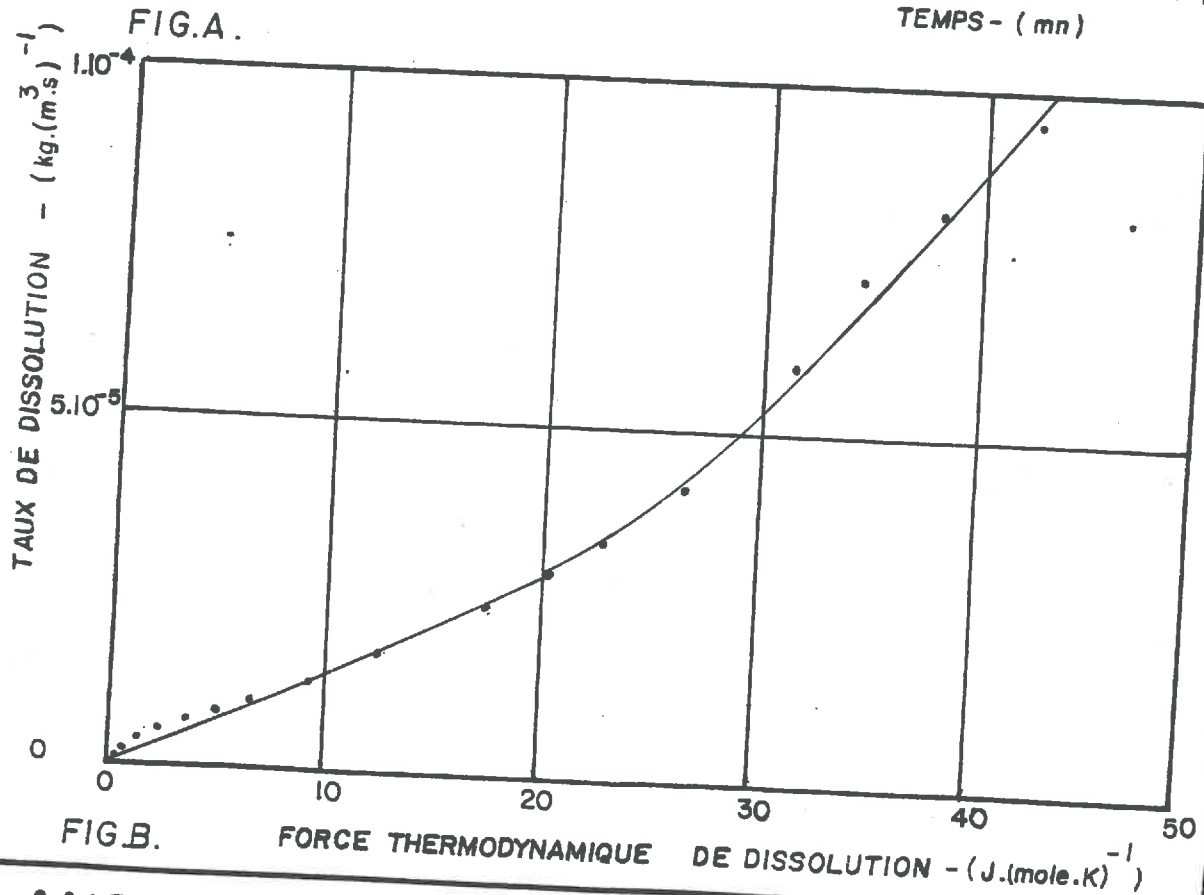
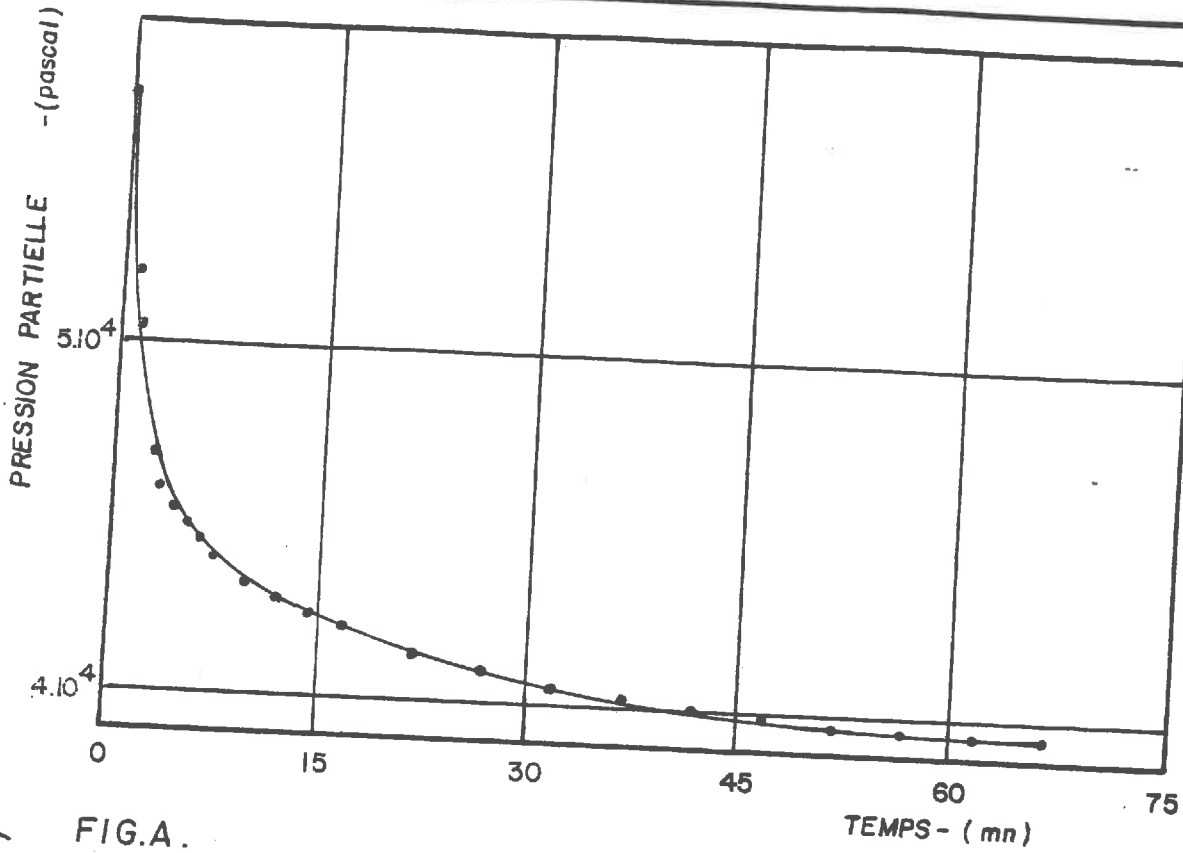


PLANCHE NO: III. 6

EXPERIENCE NO: 6

$L_{bb} = 1,33 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,6\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

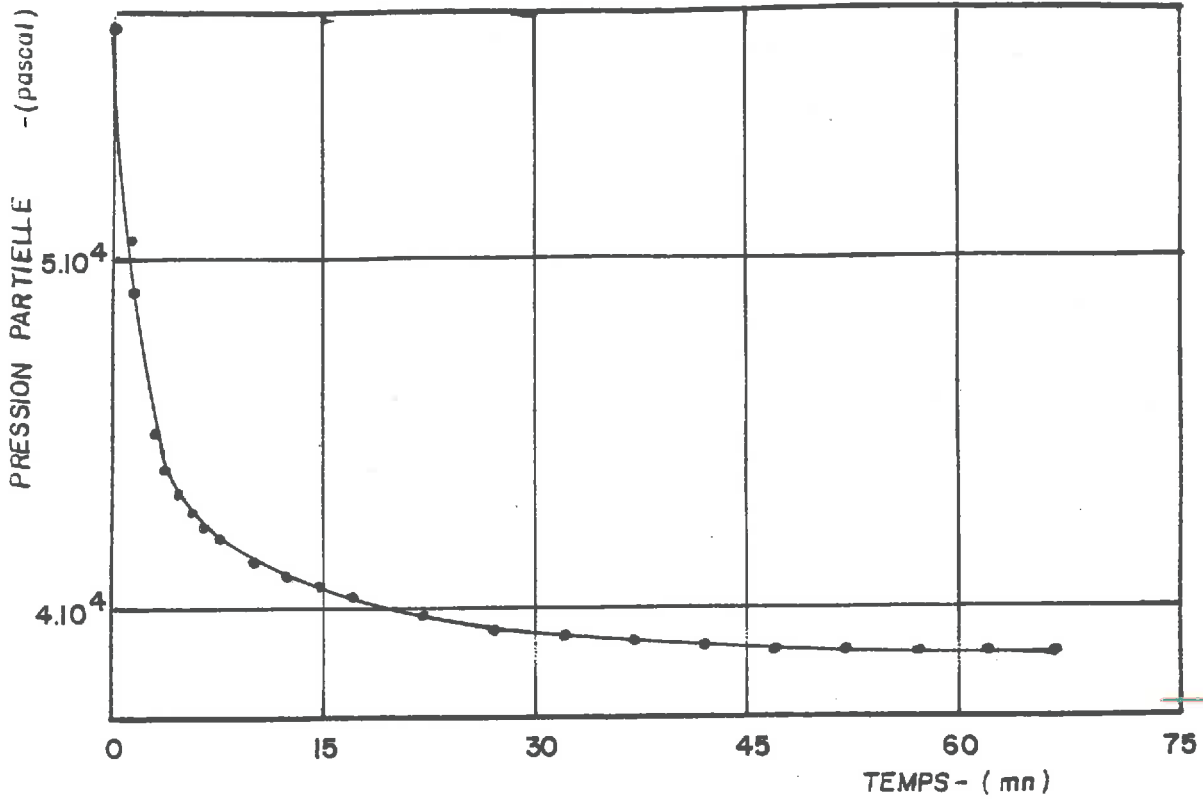


FIG.A.

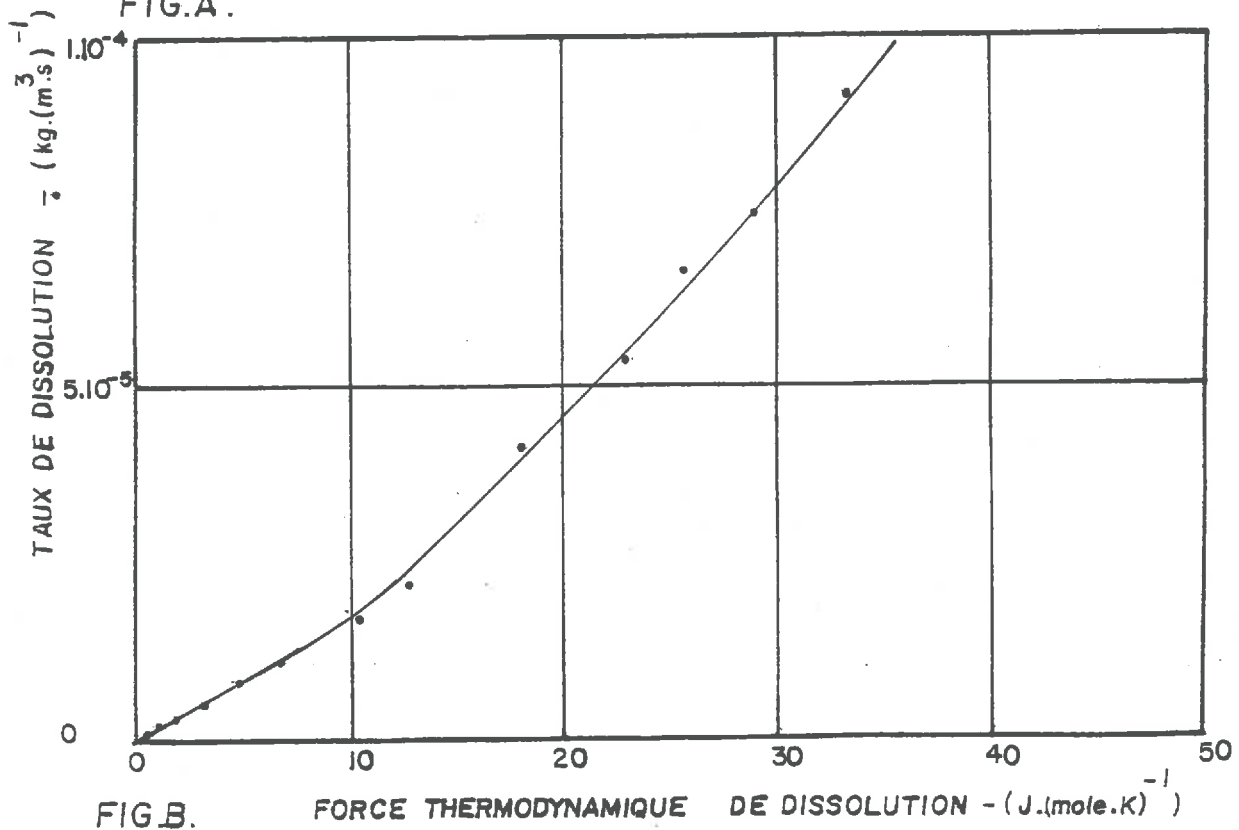


FIG.B.

PLANCHE NO: III. 7

EXPERIENCE NO: 7

$L_{bb} = 1,55 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,8\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

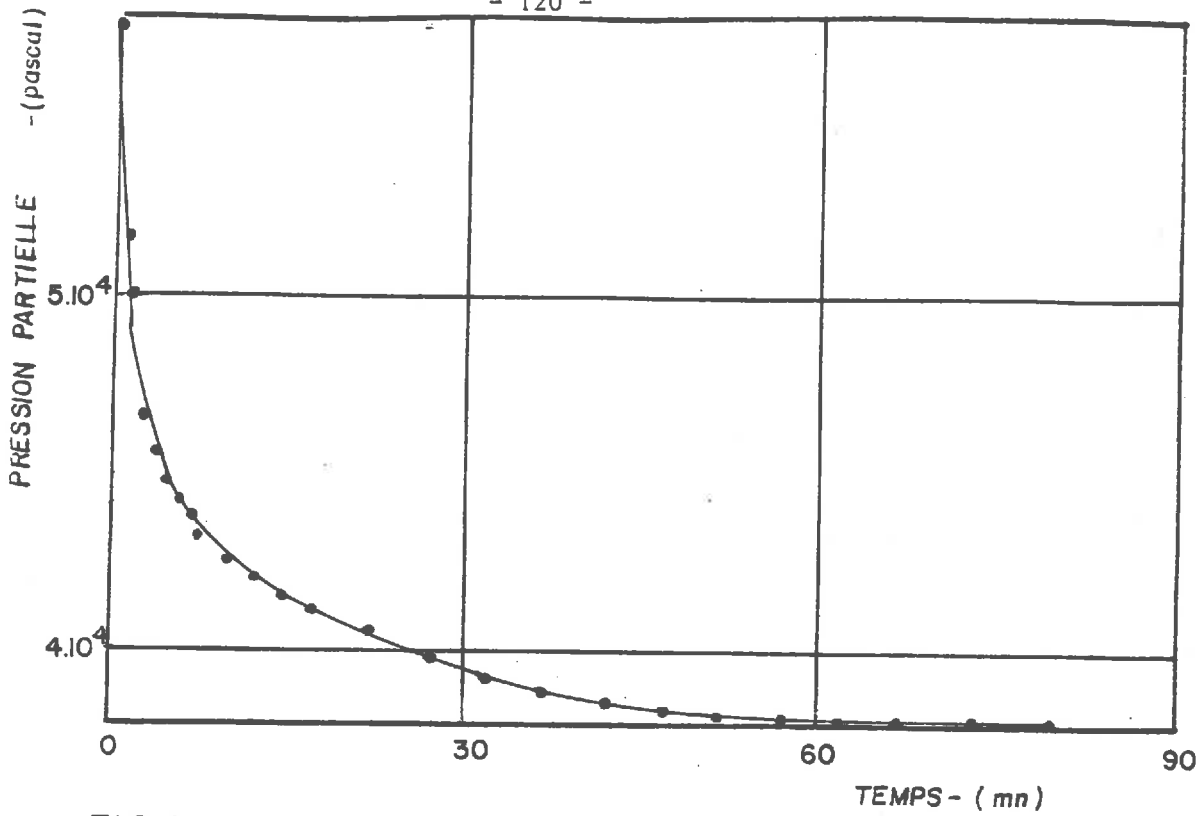


FIG. A.

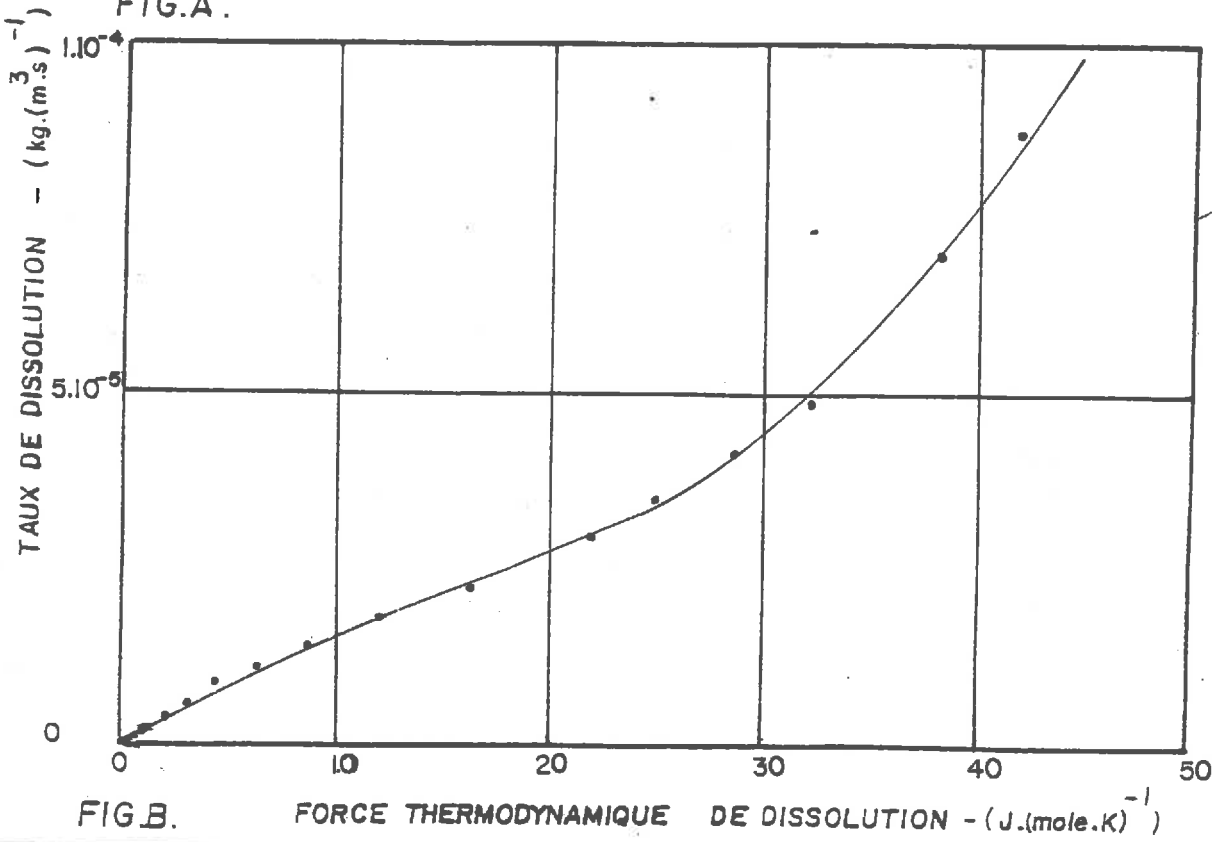


FIG. B.

PLANCHE NO: III. 8

EXPERIENCE NO: 8

$L_{bb} = 1,29 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 16,7 \%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

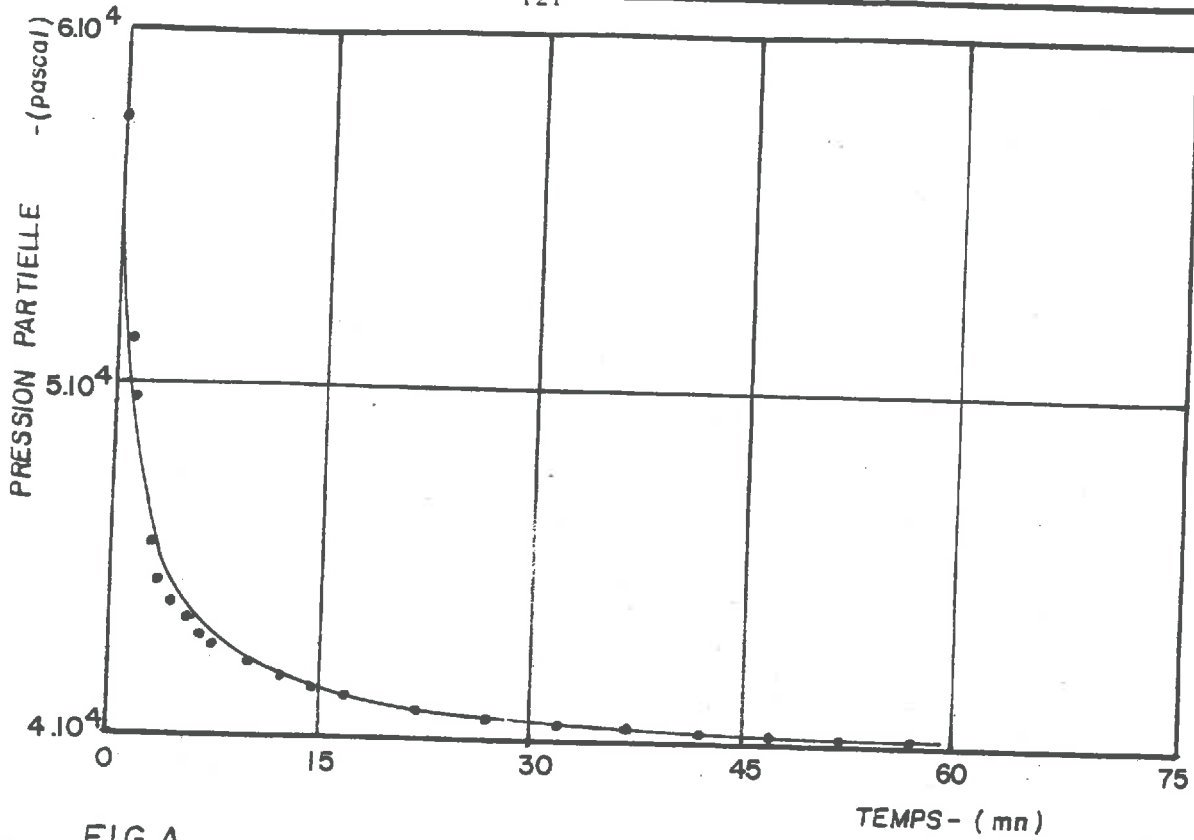


FIG.A.

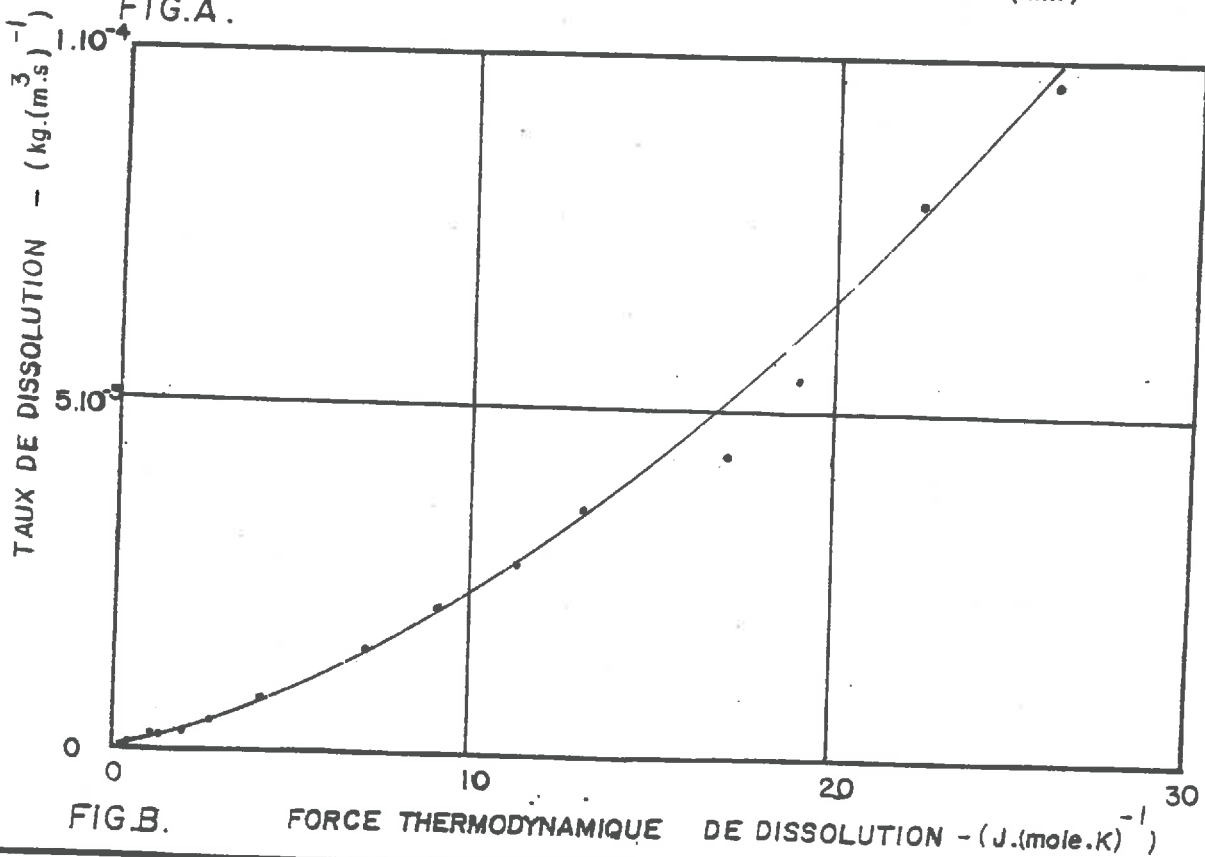


FIG.B.

PLANCHE NO: III.9

EXPERIENCE NO: 9

$L_{bb} = 1,42 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,2\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

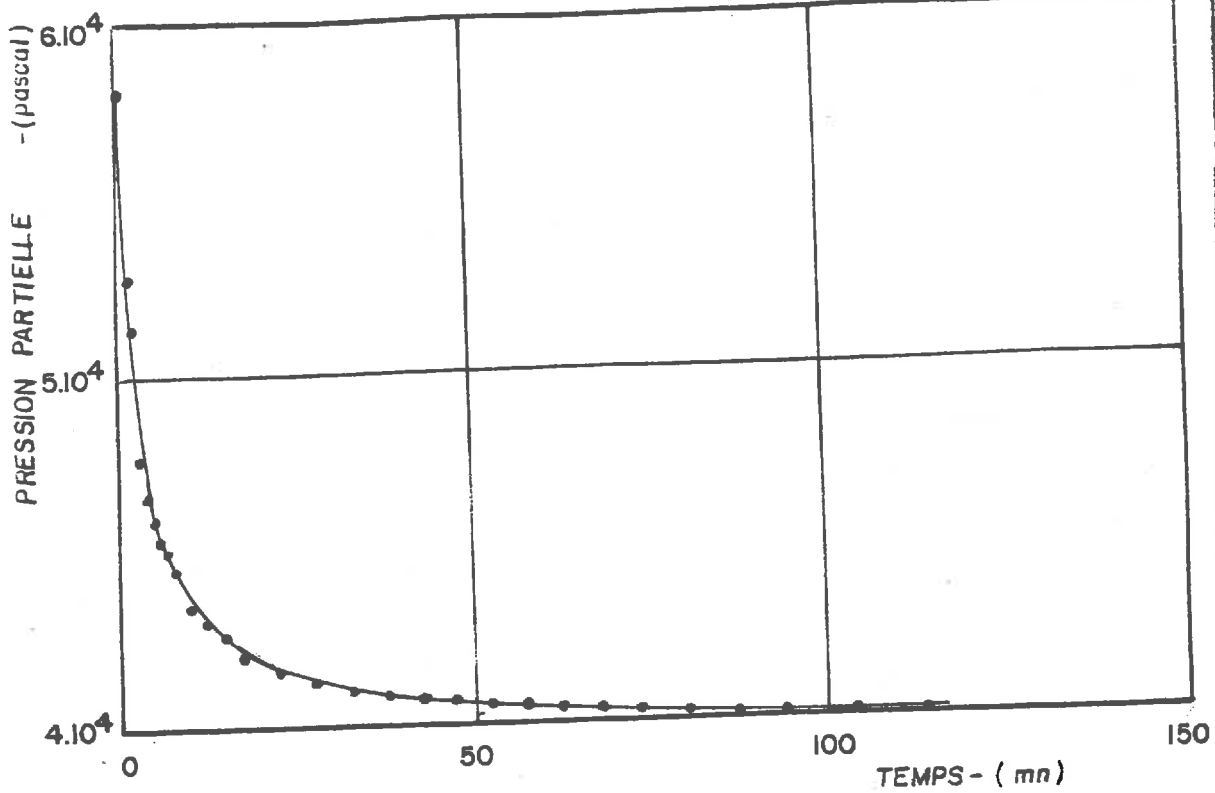


FIG.A.

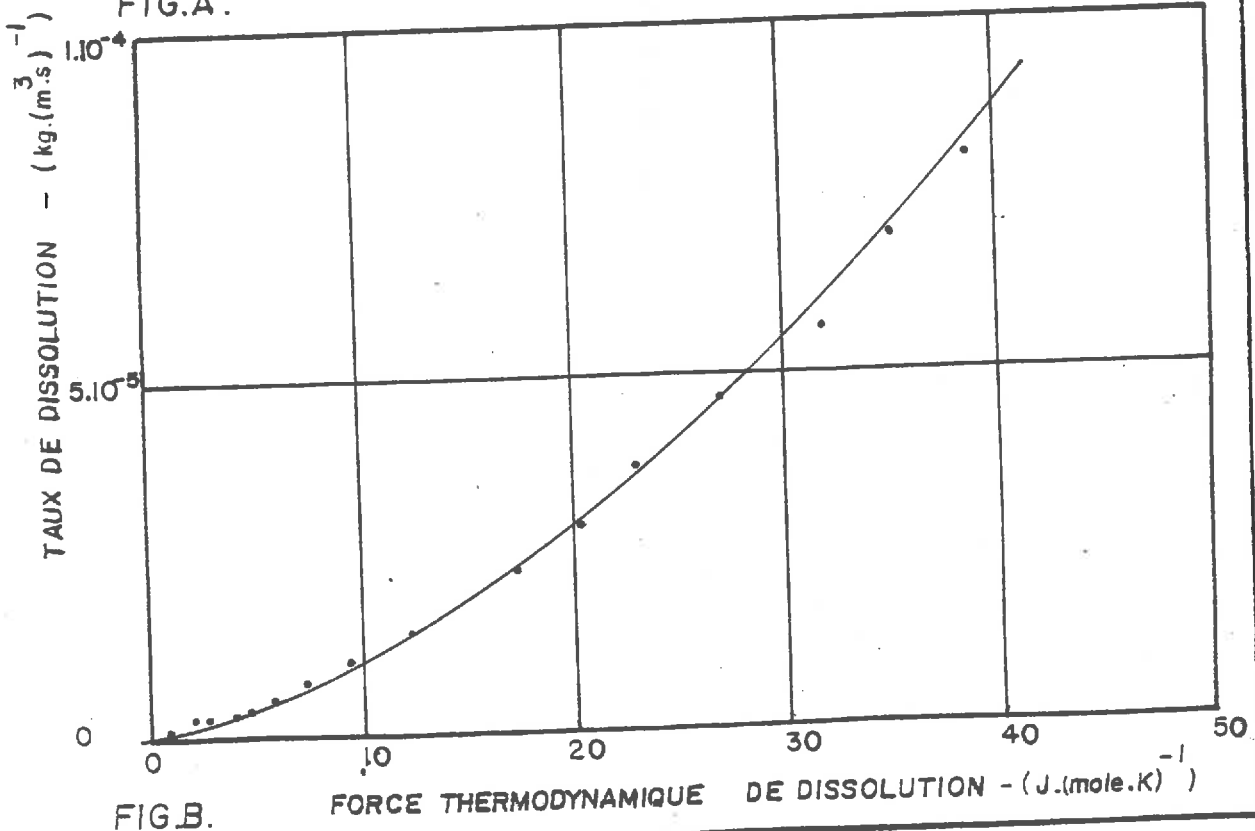


FIG.B.

PLANCHE NO: III.10

EXPERIENCE NO:10

$L_{bb} = 0,9910^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,6$

Temperature $T = 21^{\circ}C$

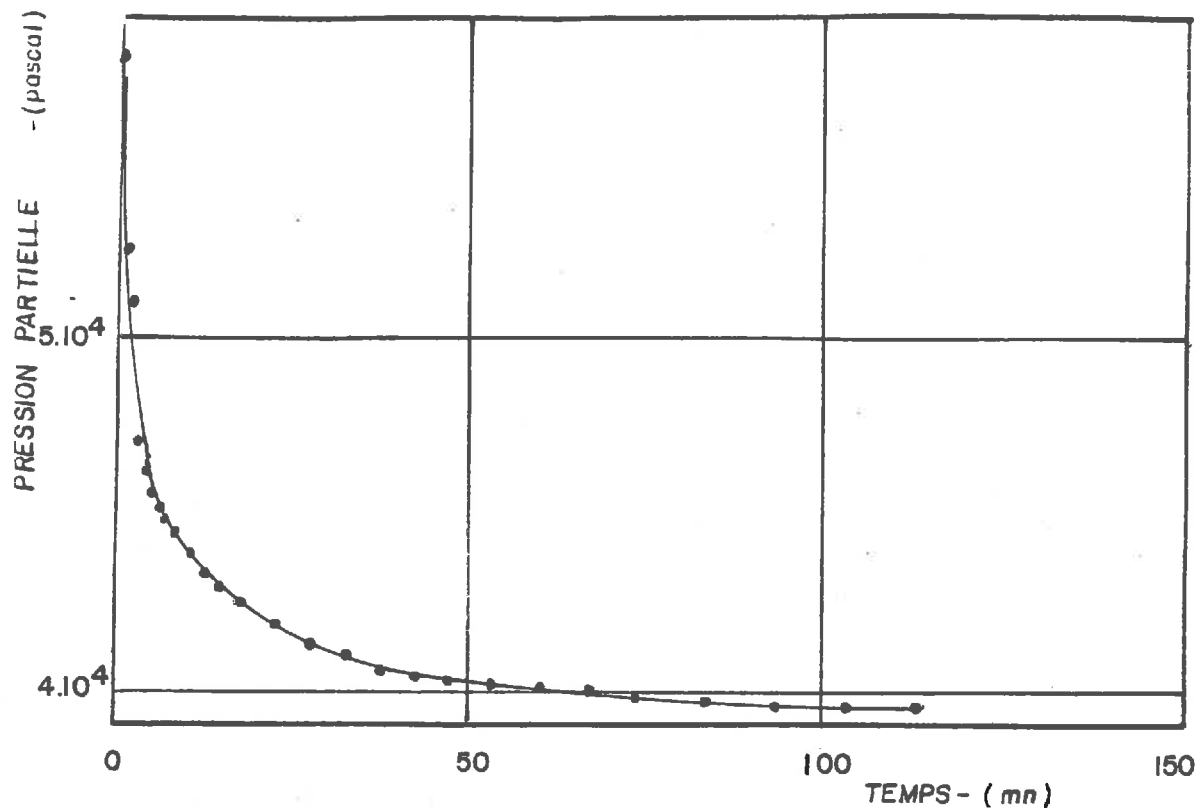


FIG.A.

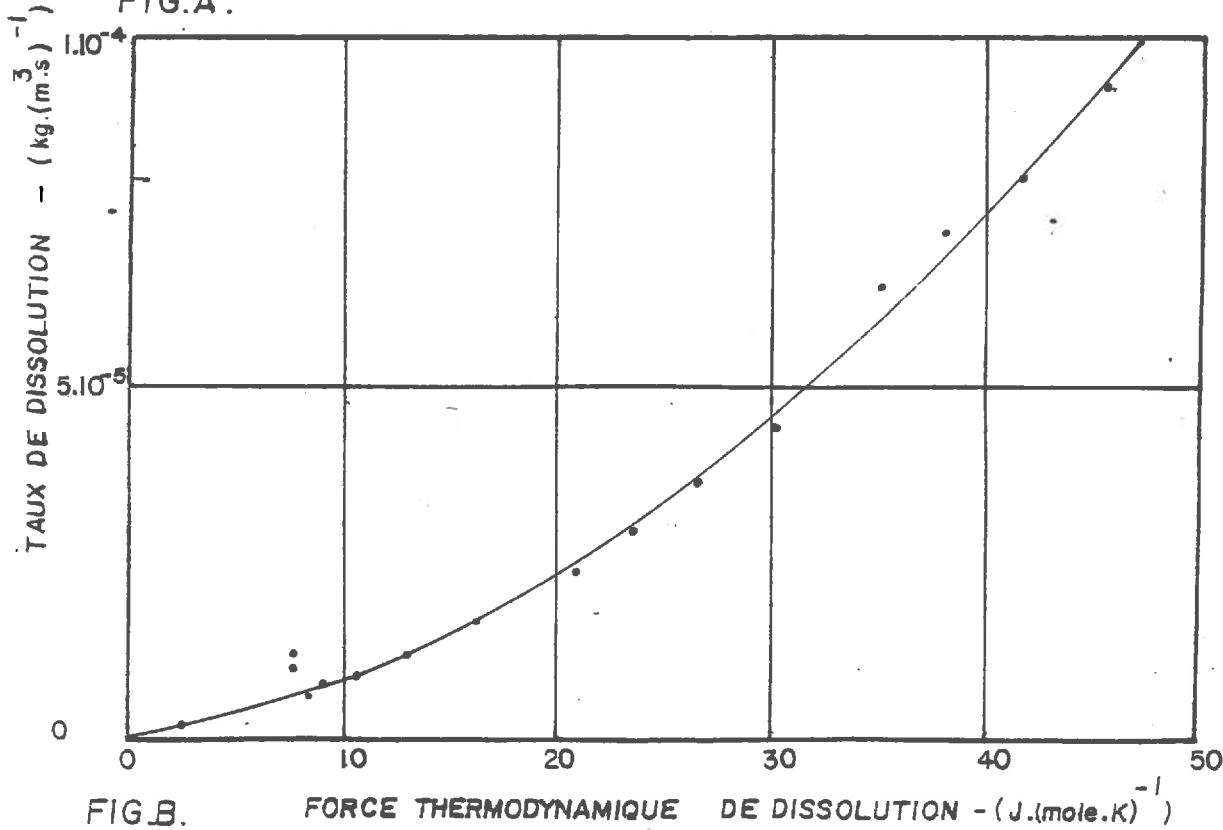


FIG.B.

PLANCHE NO: III.11

EXPERIENCE NO:11

$L_{bb} = 0,92 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 19,6 \%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

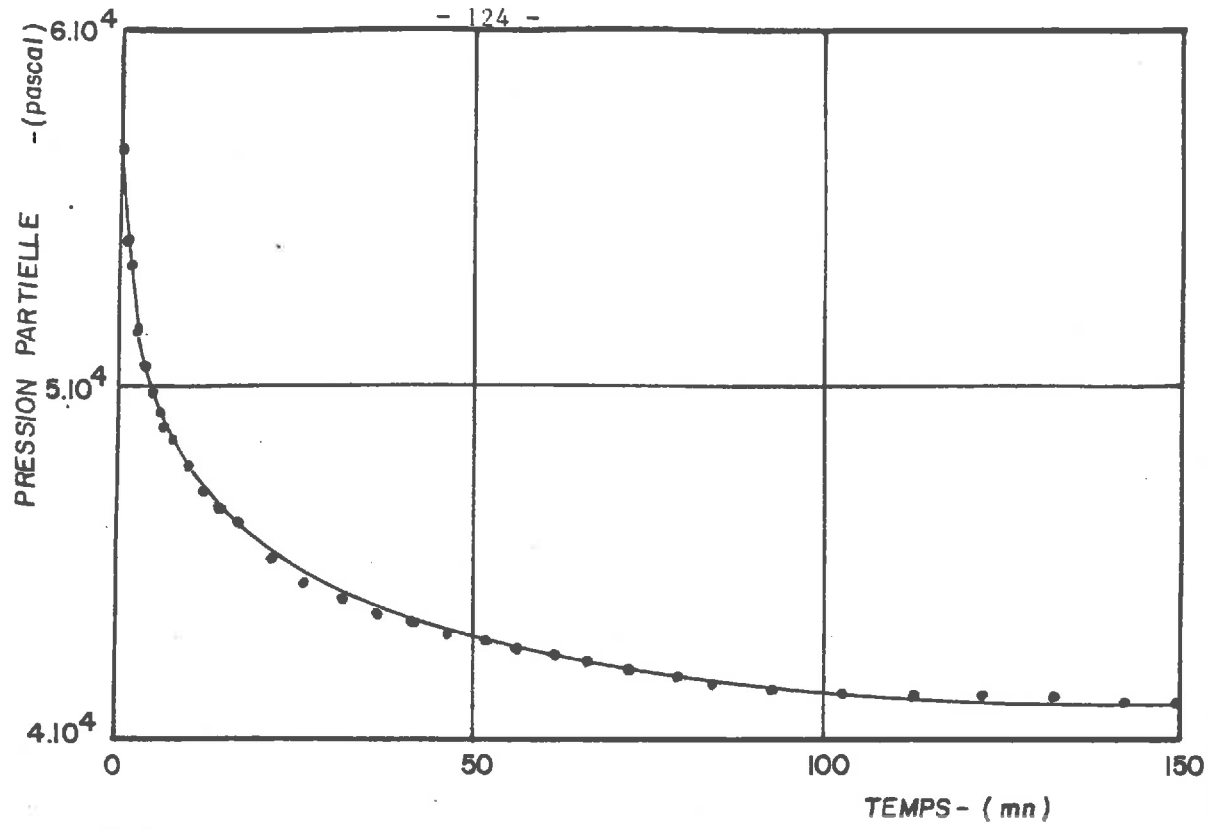


FIG.A.

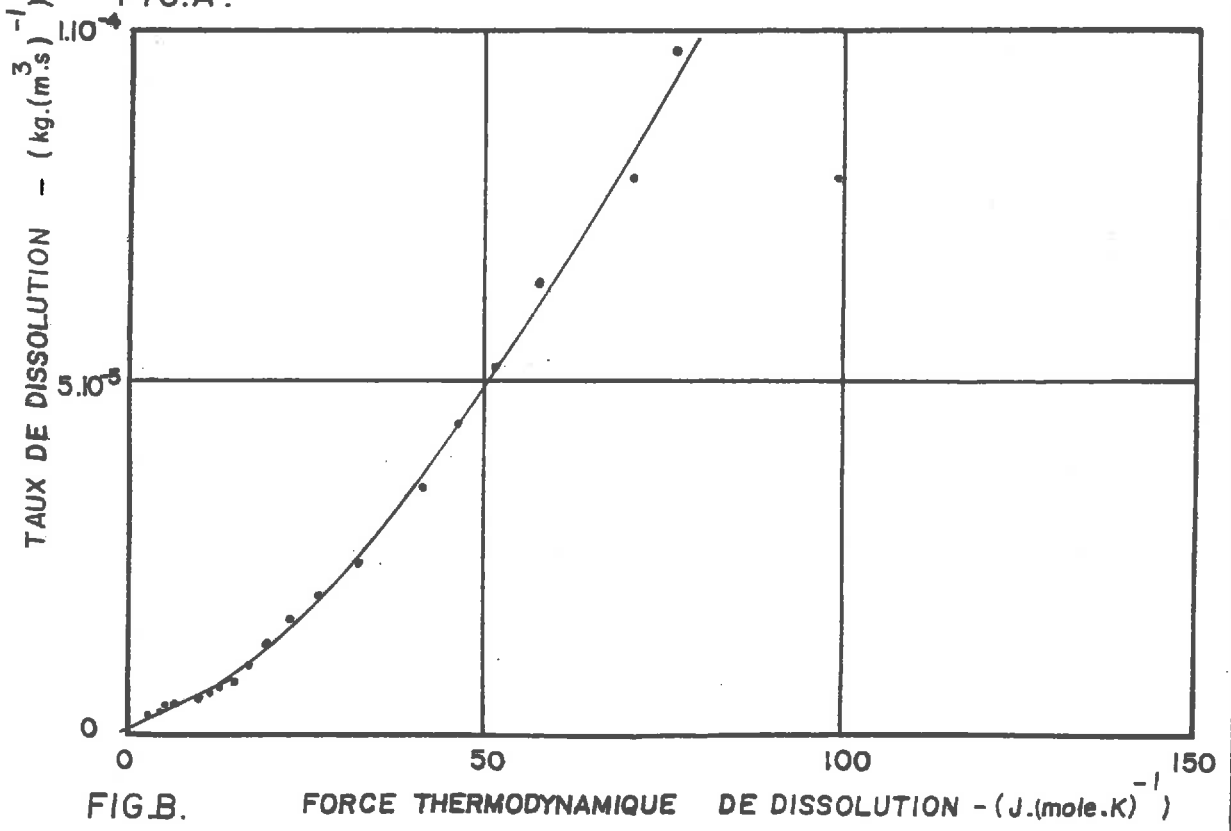


FIG.B.

PLANCHE NO: III.12

EXPERIENCE NO:12

$$L_{bb} = 0,41 \cdot 10^{-6}$$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 16,4 \%$

Temperature $T = 21^{\circ}\text{C}$

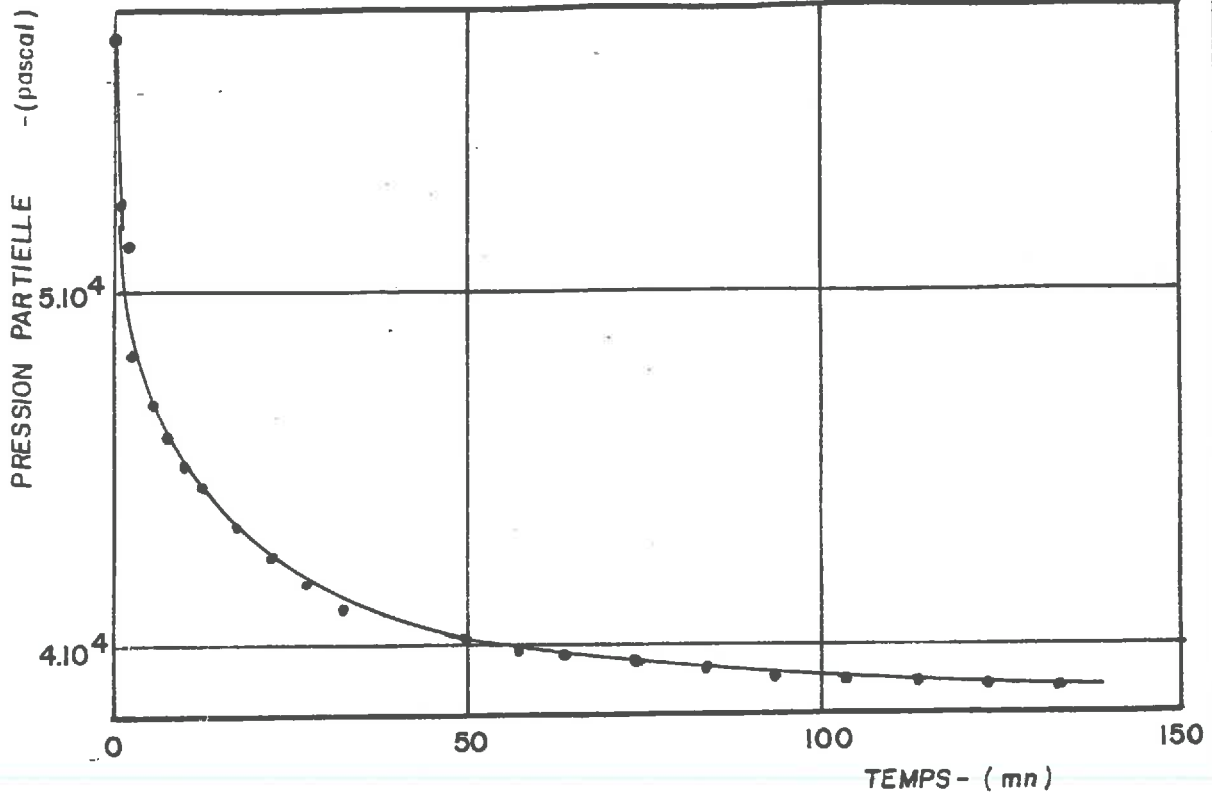


FIG. A.

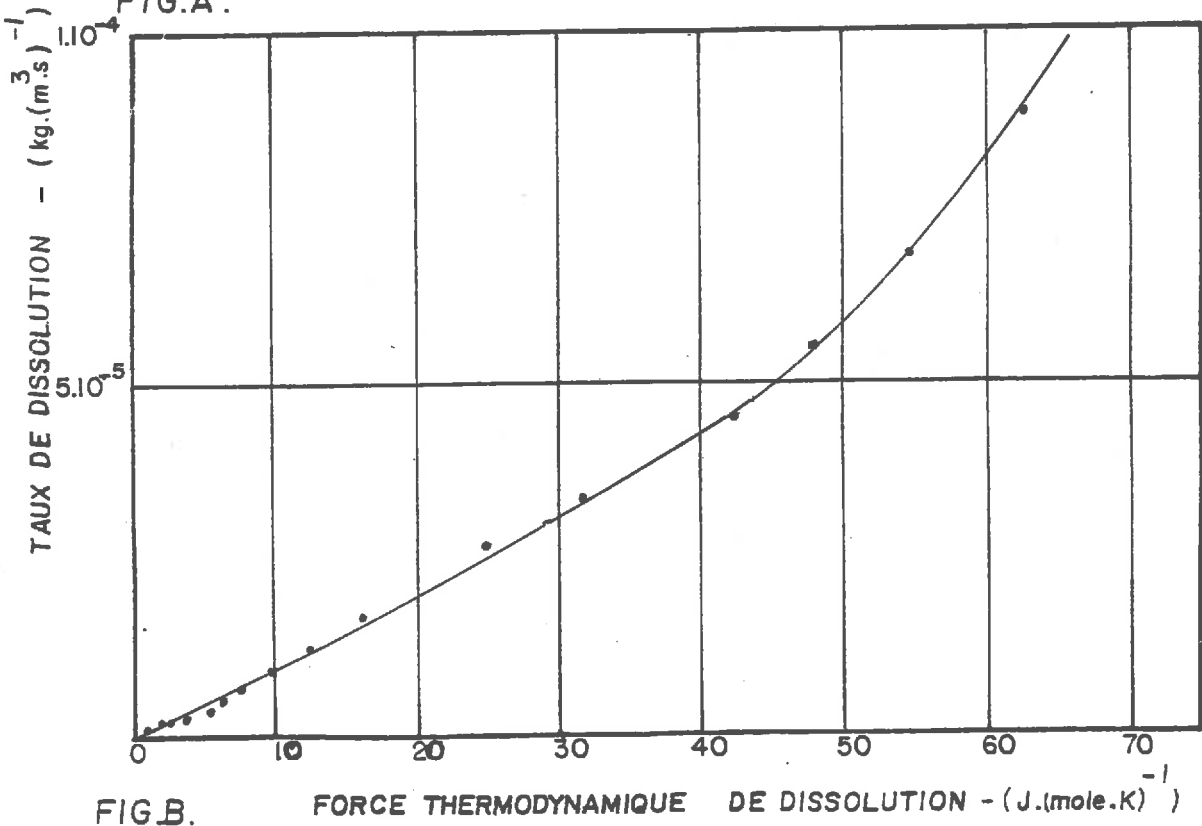


FIG. B.

PLANCHE NO: III.13

EXPERIENCE NO:13

$L_{bb} = 0,95.10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 18,6\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

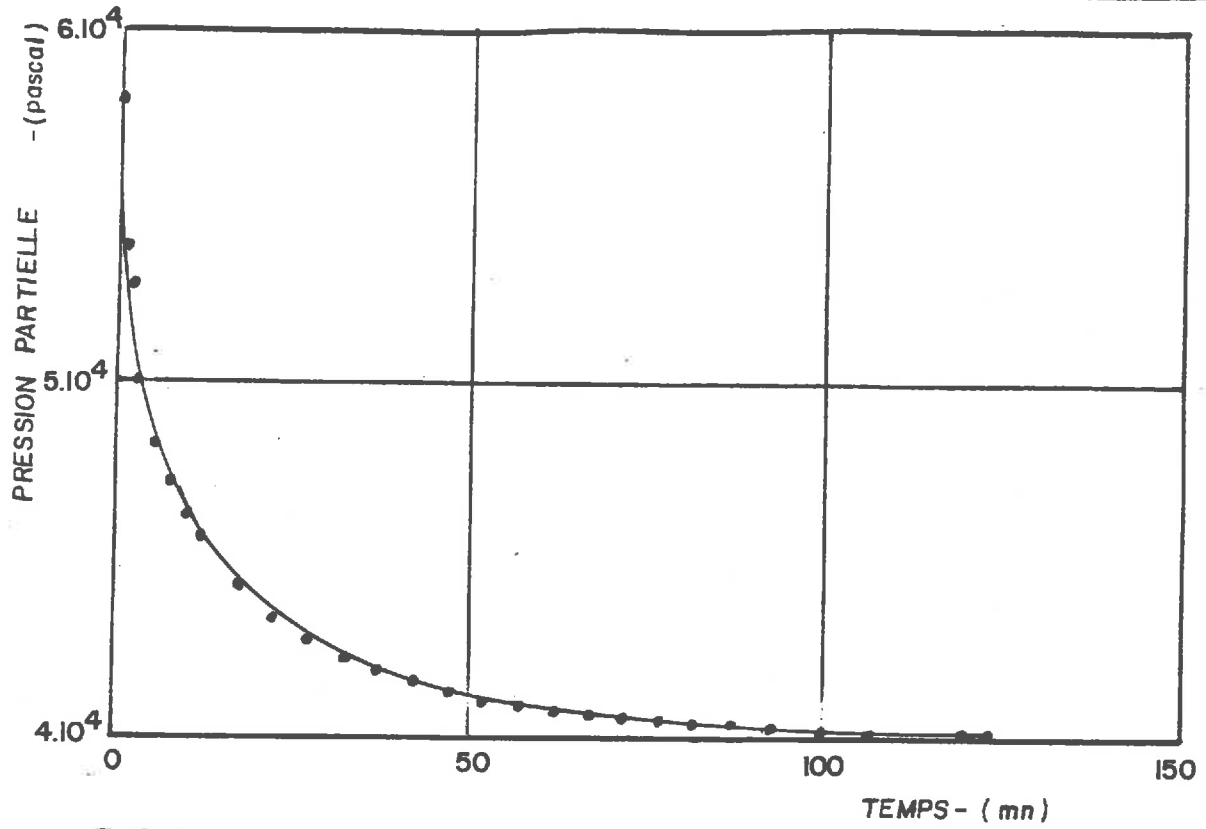


FIG.A.

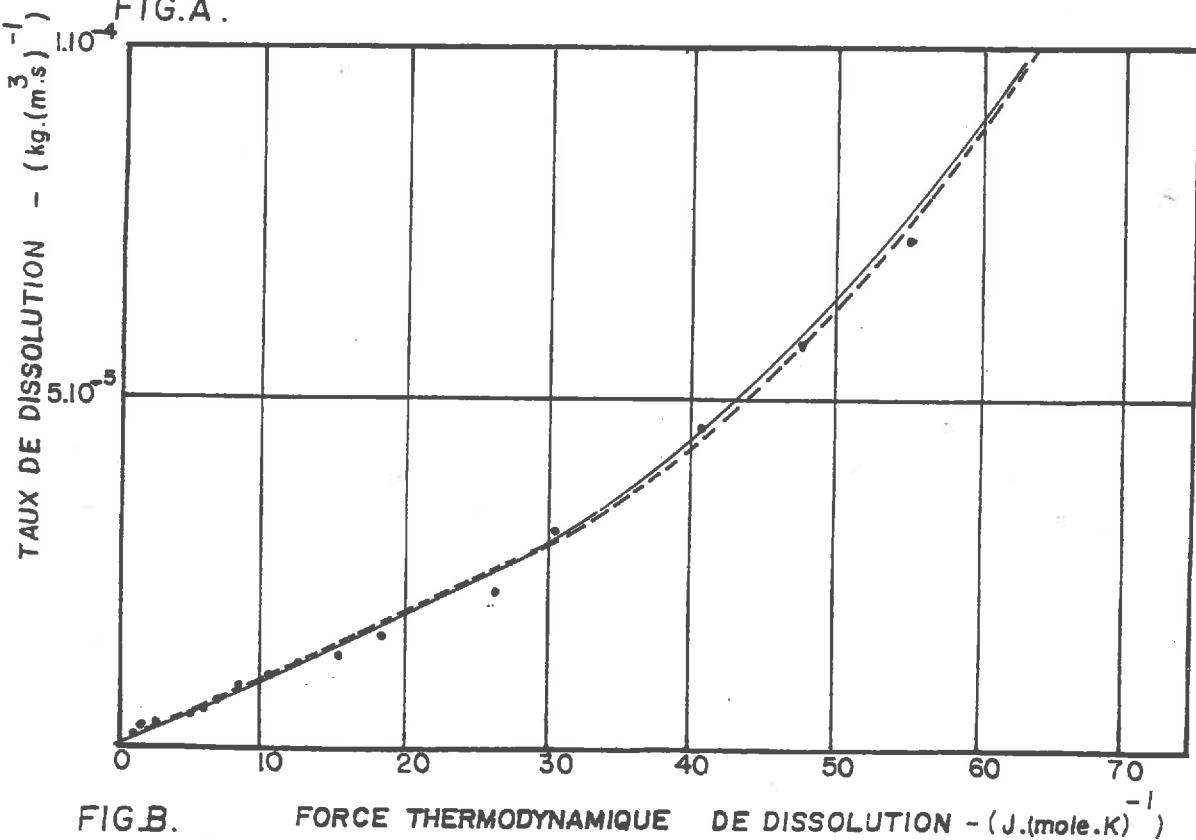


FIG.B.

FORCE THERMODYNAMIQUE DE DISSOLUTION $(\text{J} \cdot (\text{mole} \cdot \text{K})^{-1})$

PLANCHE NO: III.14

EXPERIENCE NO: 14

$L_{bb} = 0,85 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,3\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

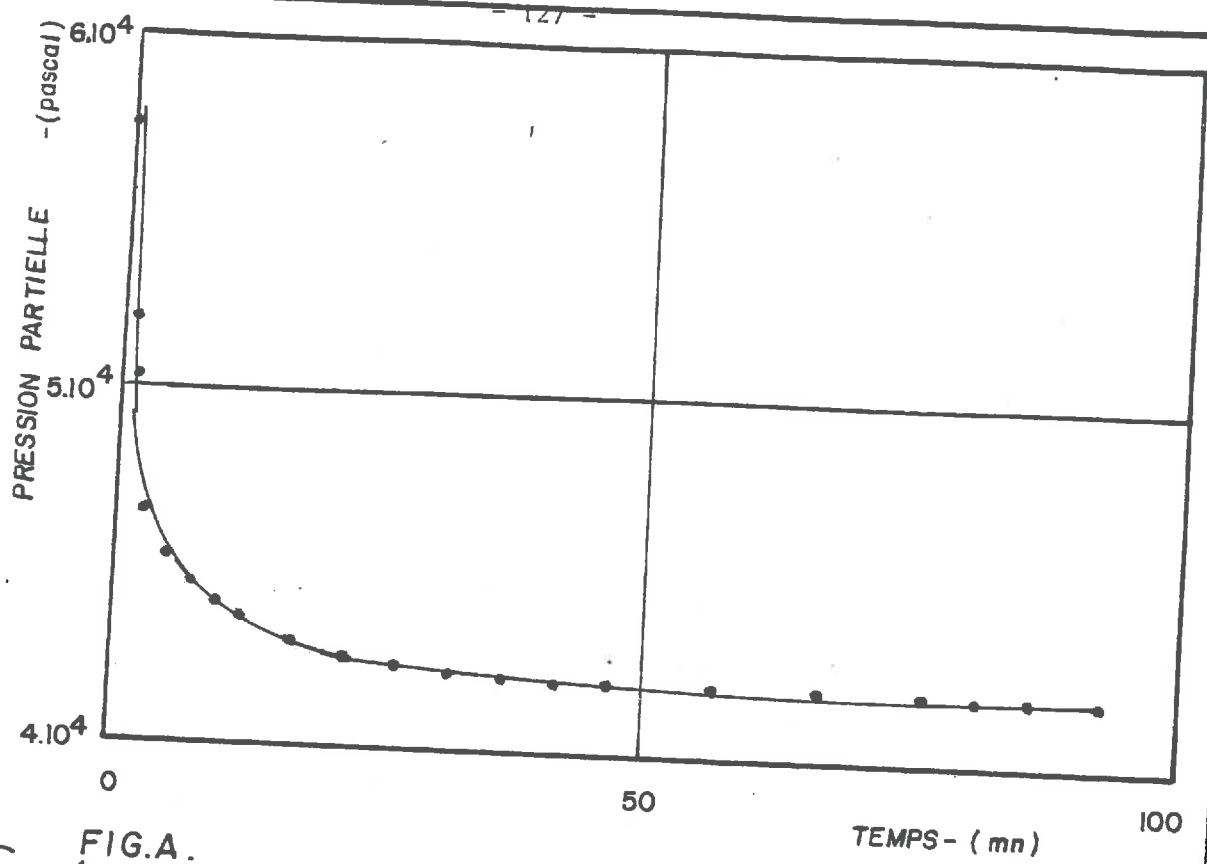


FIG. A.

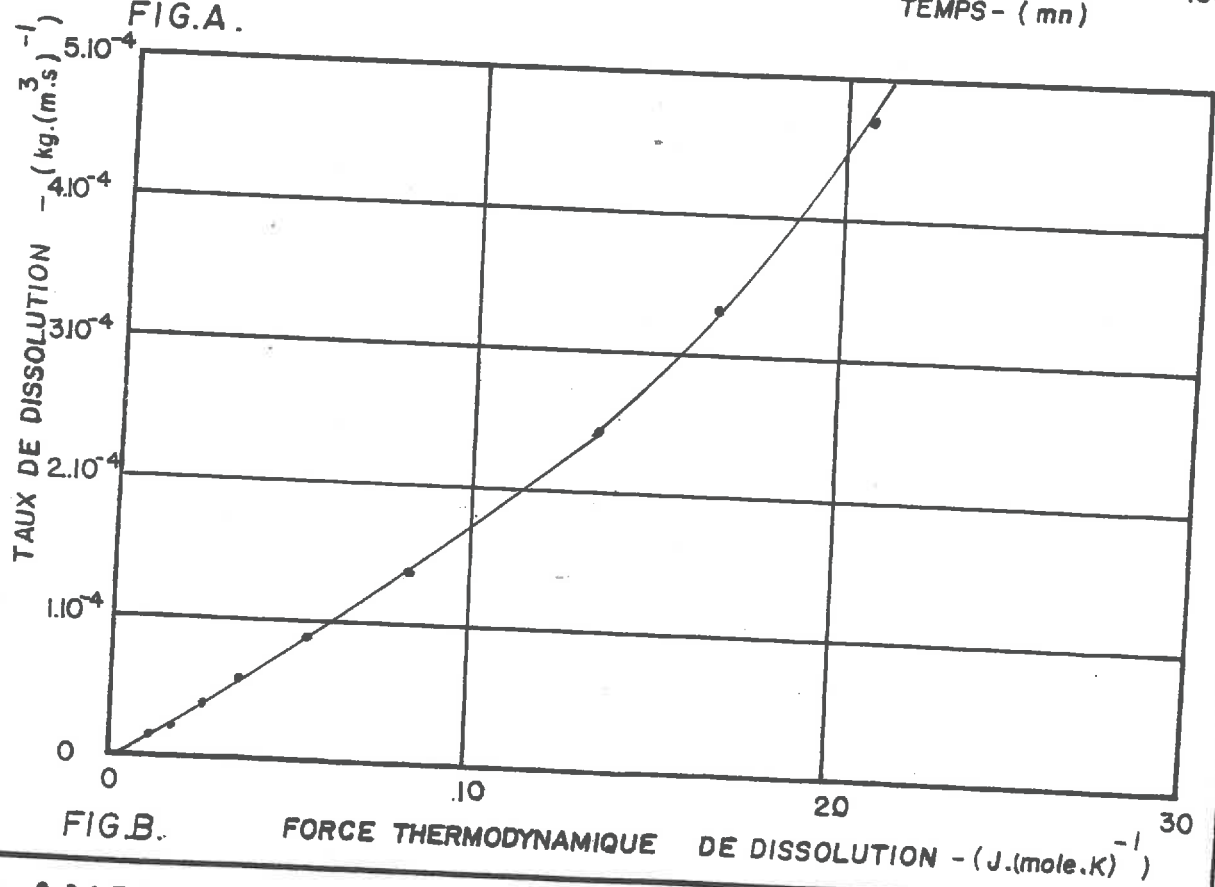


FIG. B.

PLANCHE NO: III.15

EXPERIENCE NO: 15

$L_{bb} = 1.5 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 16,6 \%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

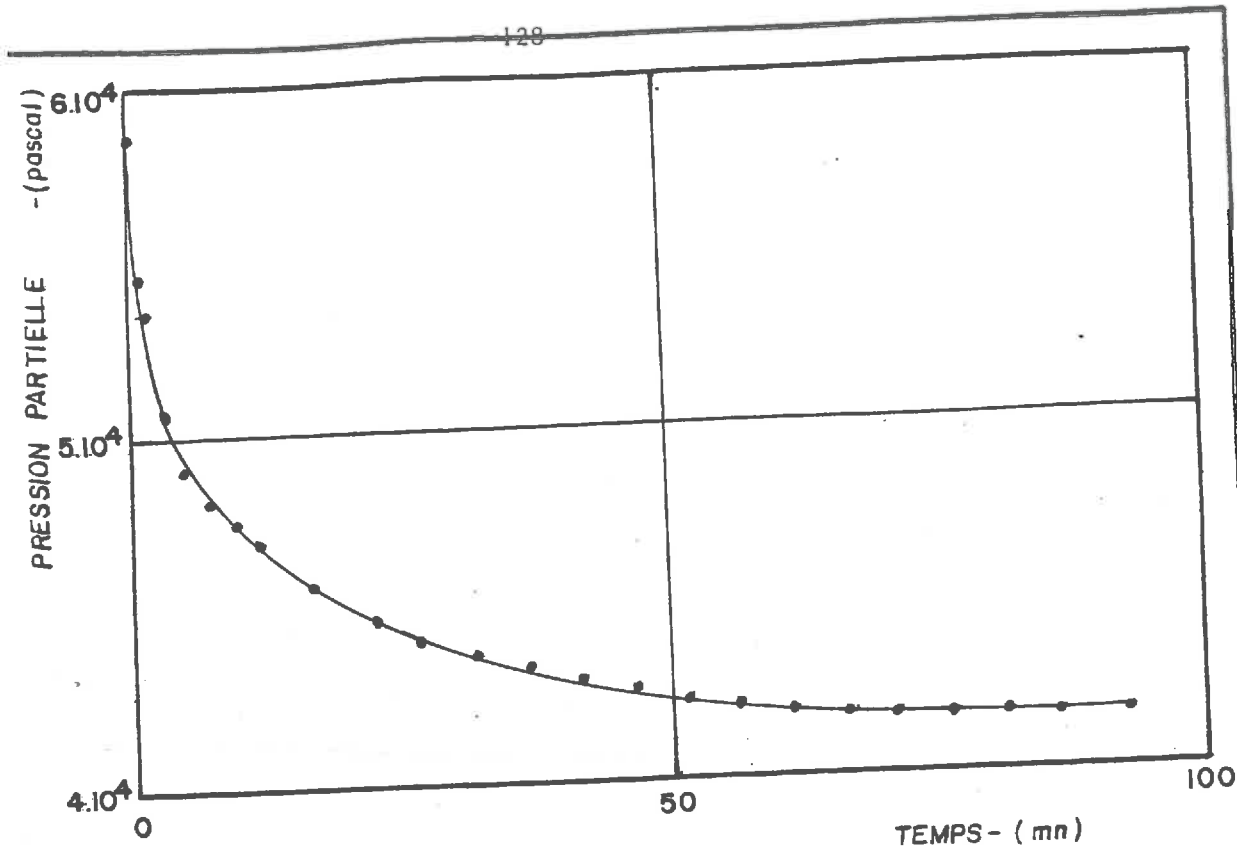


FIG.A.

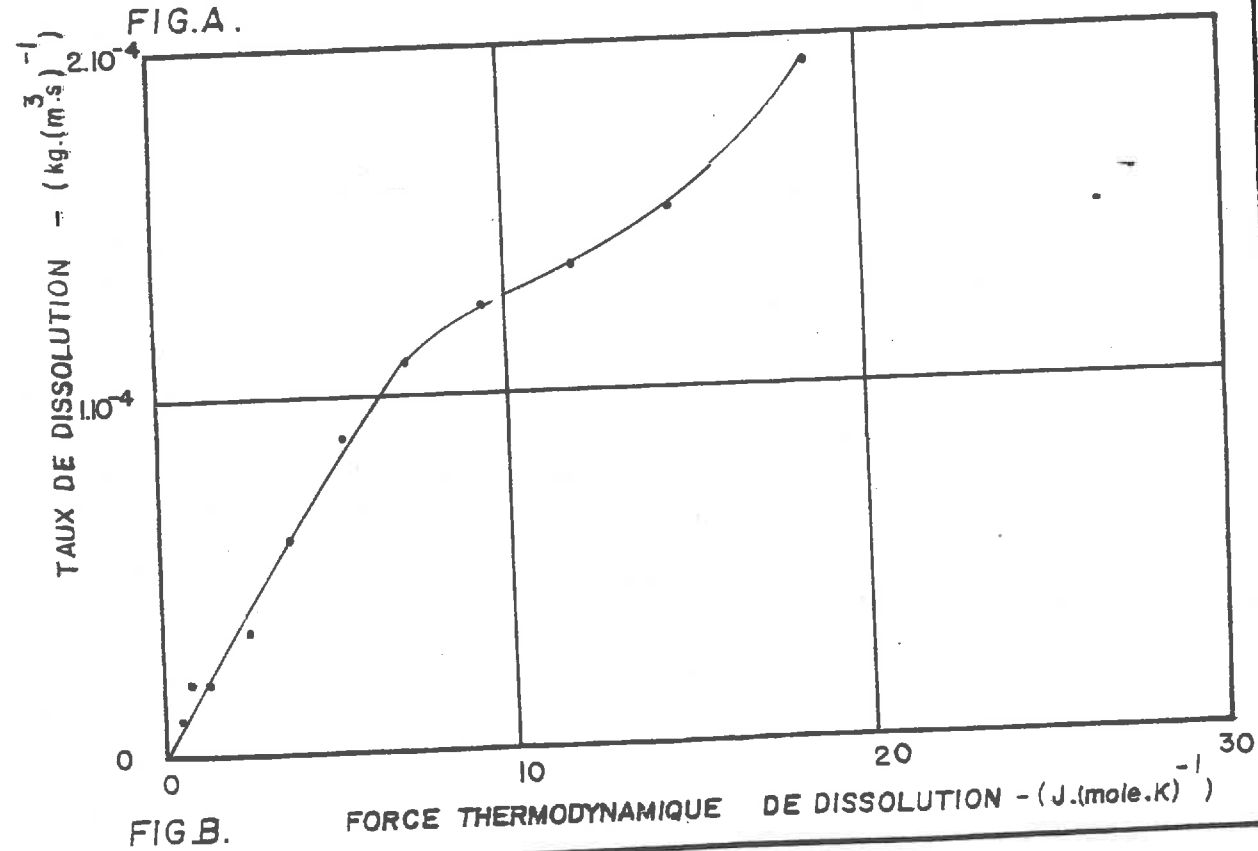


FIG.B.

PLANCHE NO: III.16

EXPERIENCE NO:16

$L_{bb} = 0,15 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 17,7\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

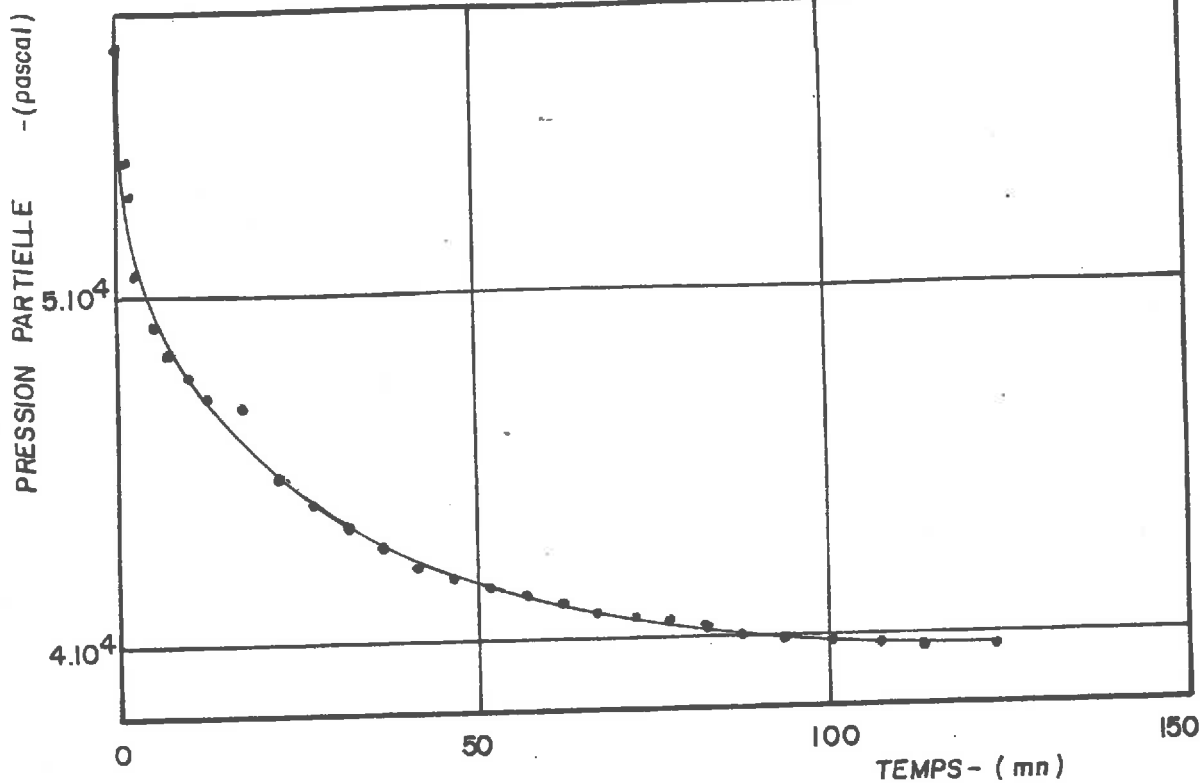


FIG.A.

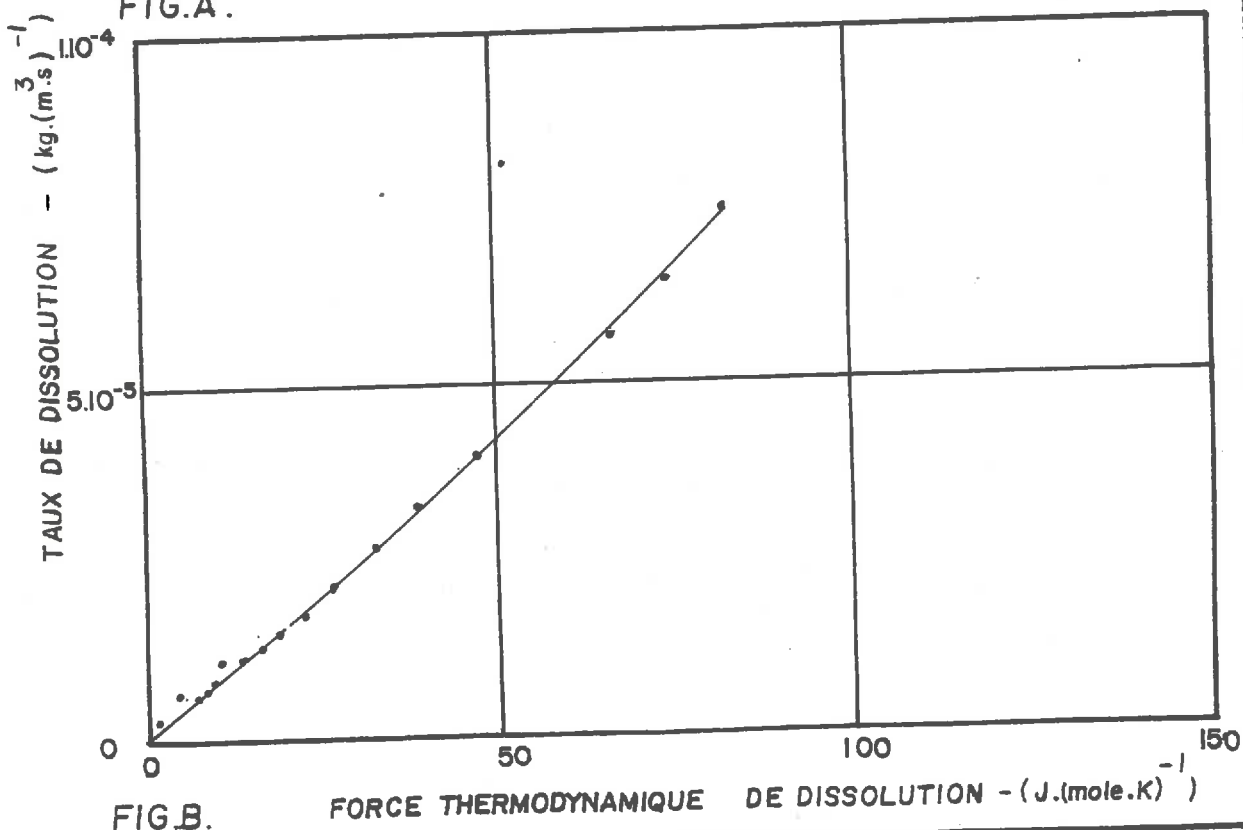


FIG.B.

PLANCHE NO: III.17

EXPERIENCE NO: 17

$L_{bb} = 0,75 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 19,0\%$

Temperature $T = 21^\circ\text{C}$

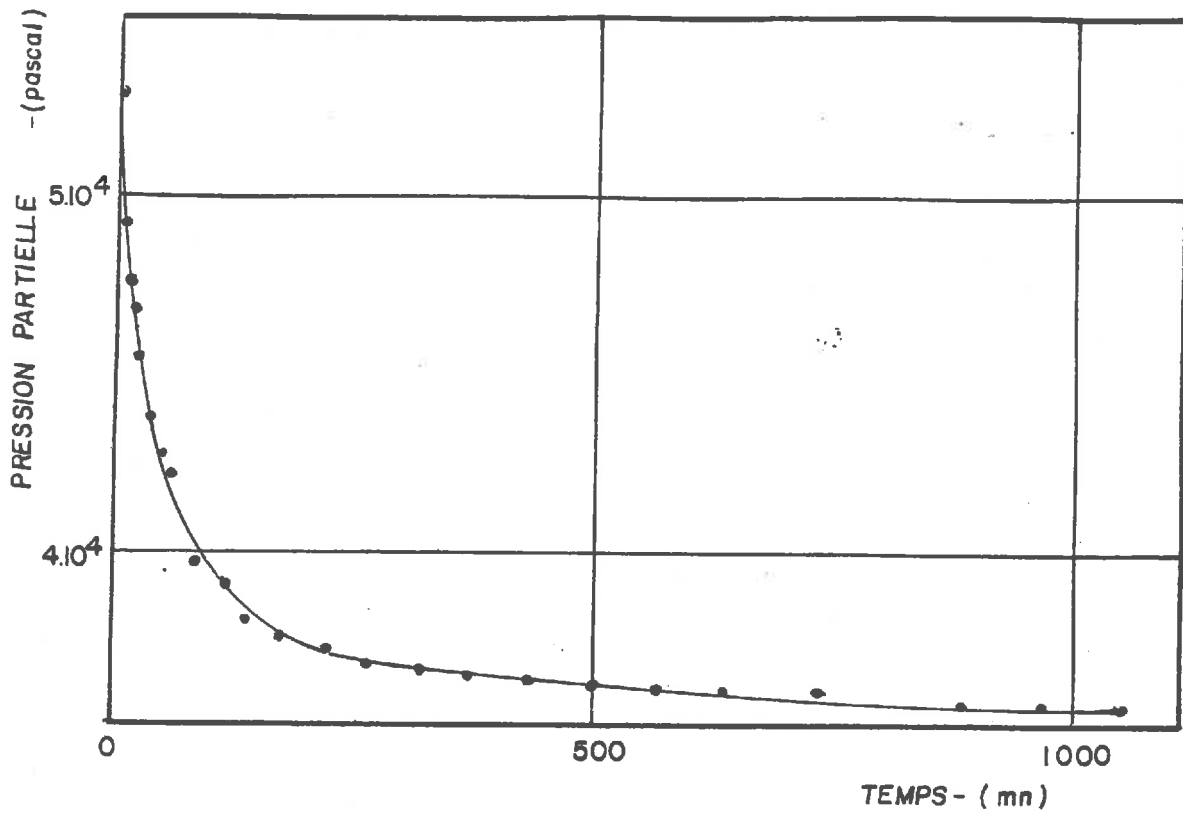


FIG. A.

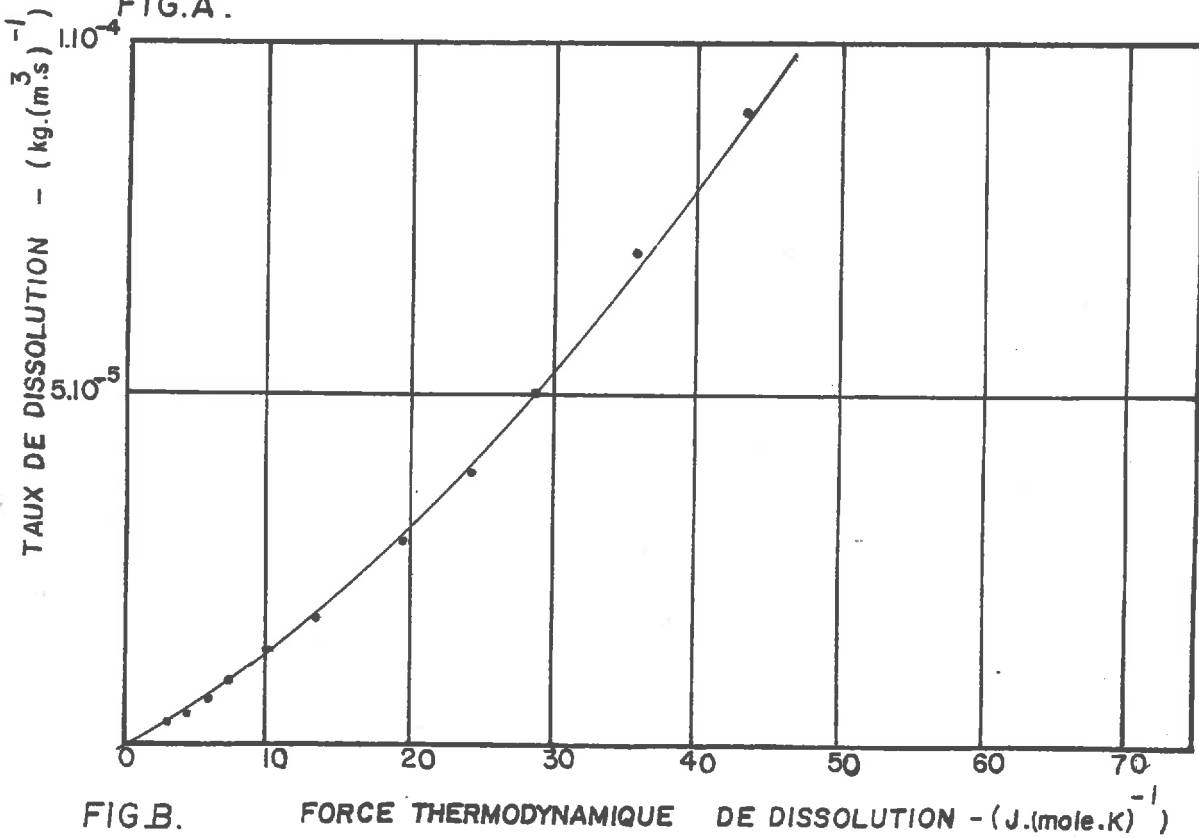


FIG. B.

PLANCHE NO: III.18

EXPERIENCE NO: 18

$L_{bb} = 1,17 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 21,3 \%$

Temperature $T = 21^{\circ}\text{C}$

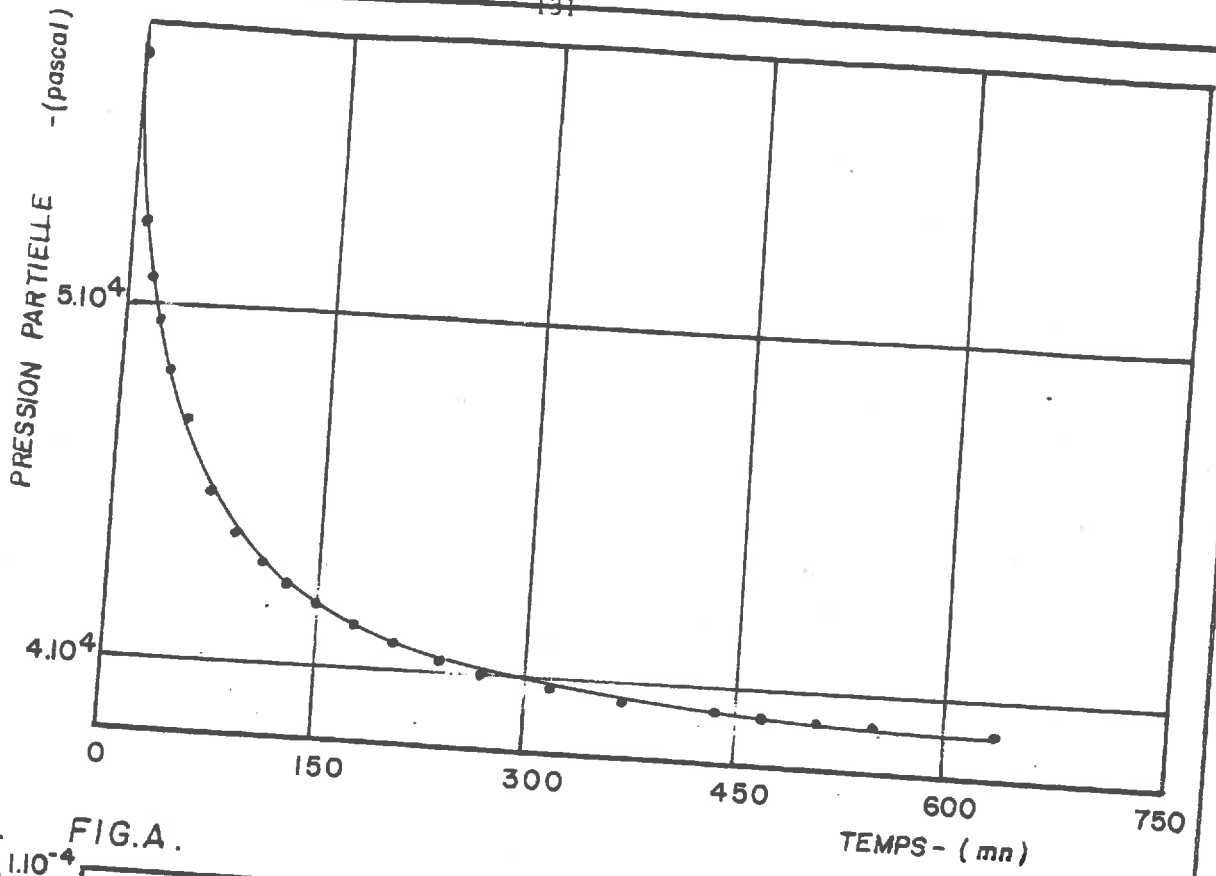


FIG. A.

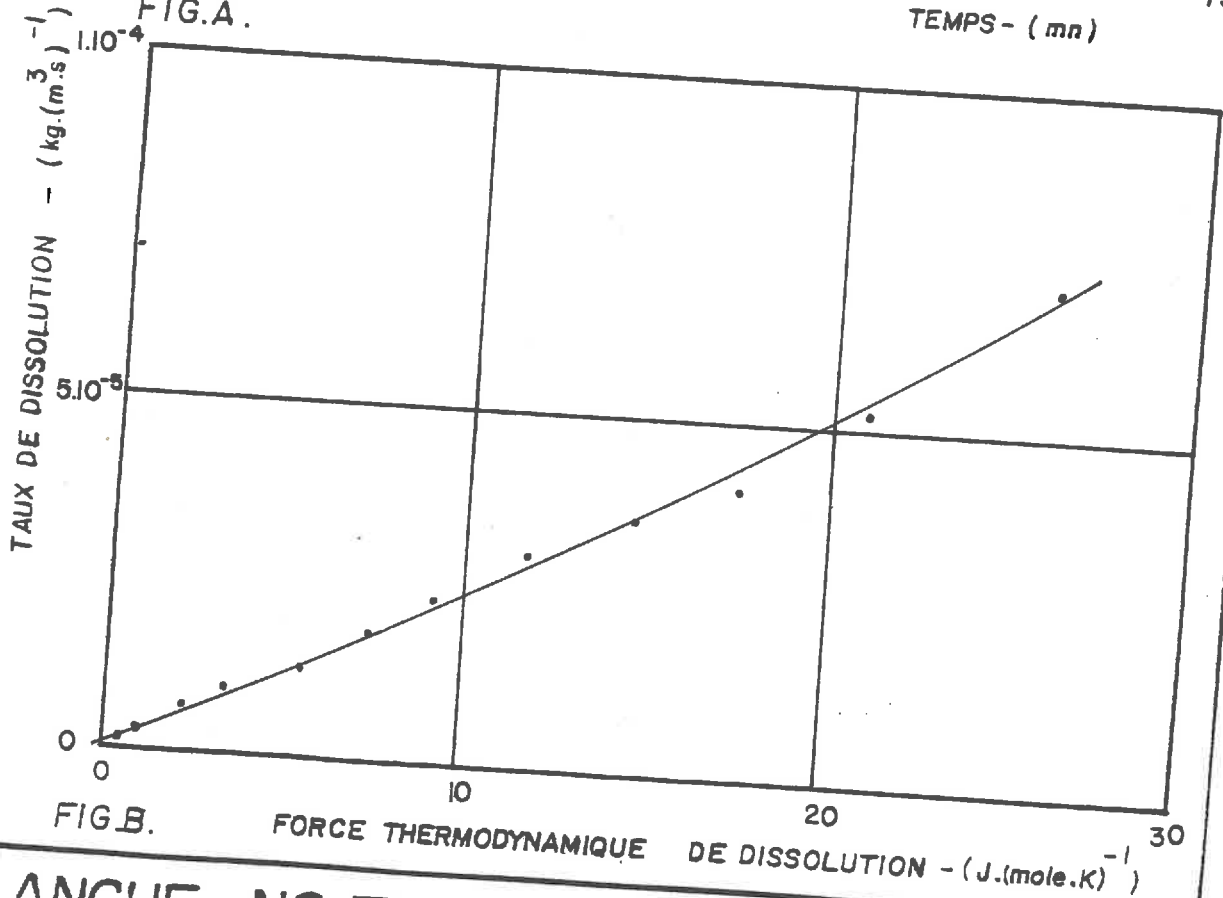


FIG. B.

PLANCHE NO: III.19

EXPERIENCE NO: 19

$L_{bb} = 2,21 \cdot 10^{-6}$

Porcelaine poreuse

Teneur en eau $w = 19,2\%$

Temperature $T = 21^\circ C$

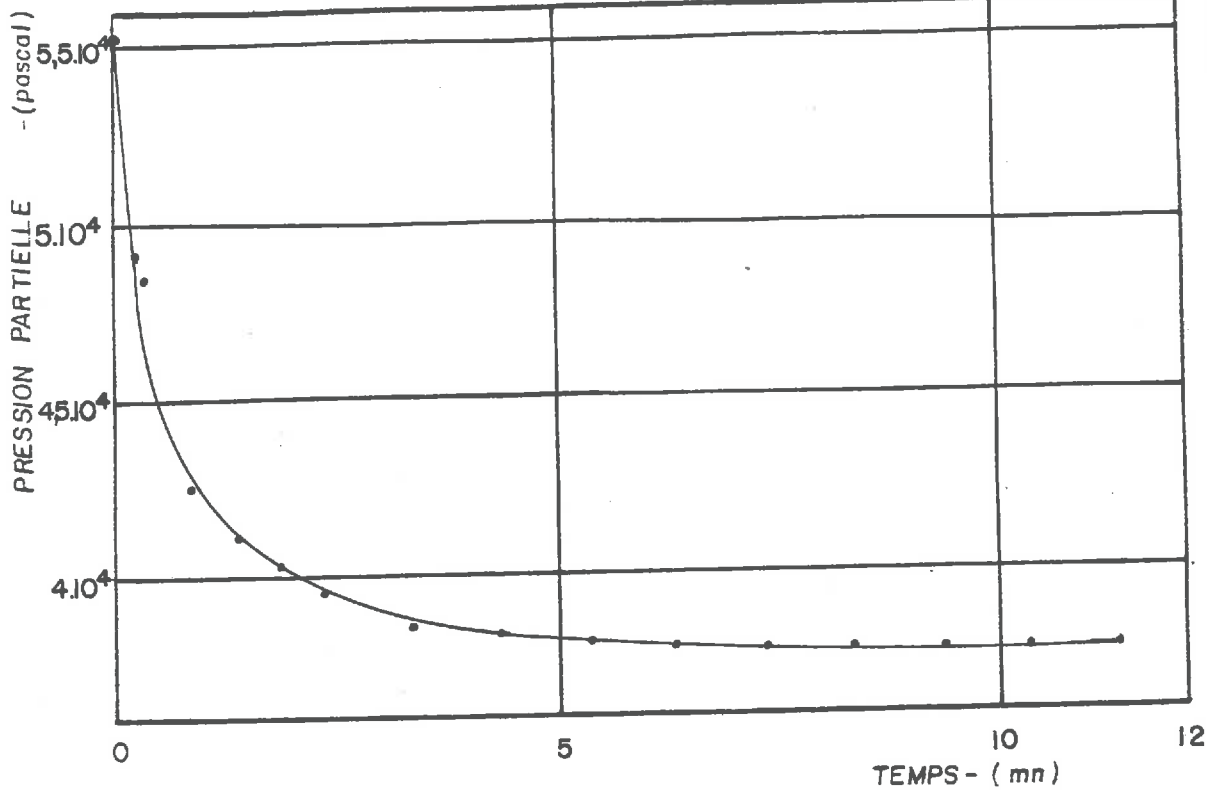


FIG.A.

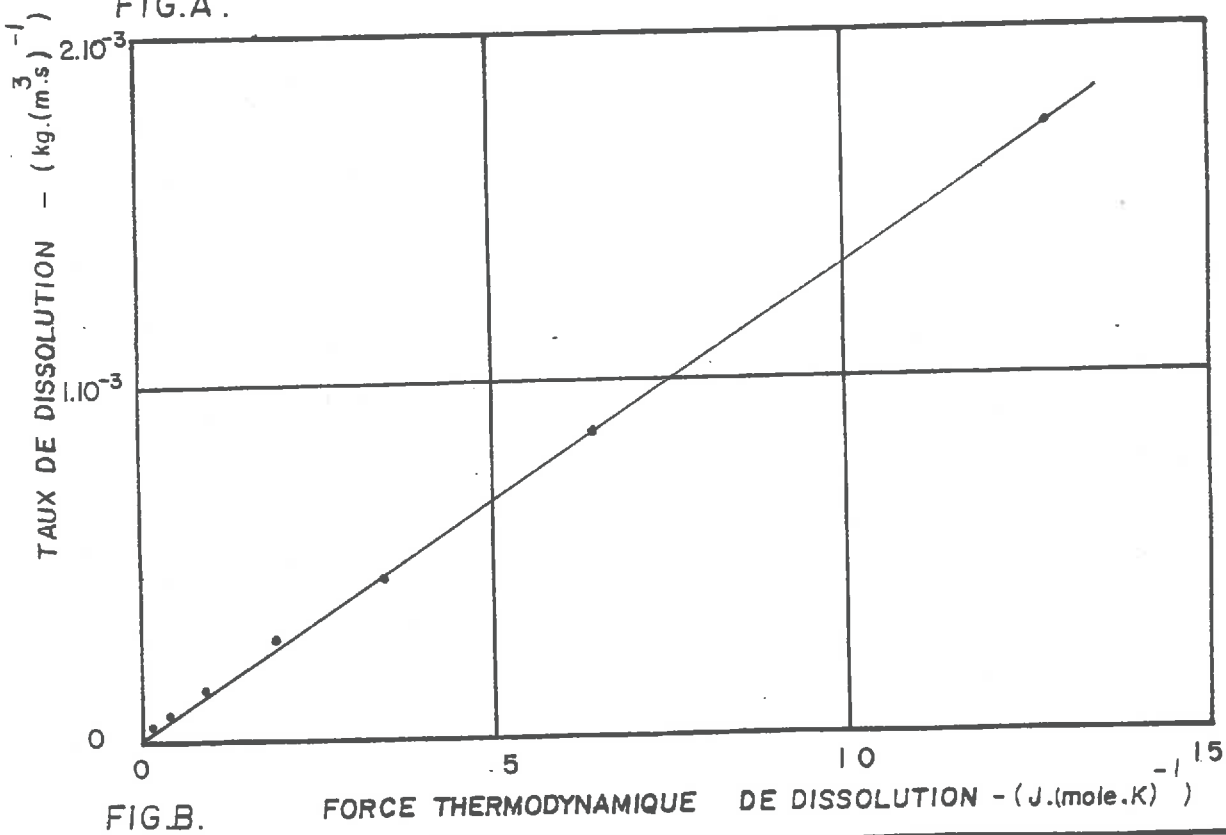


FIG.B.

PLANCHE NO: III. 20

Terra Green

EXPERIENCE NO: 100

Teneur en eau $w = 52,8\%$

$L_{bb} = 1,26 \cdot 10^4$

Temperature $T = 20^\circ\text{C}$

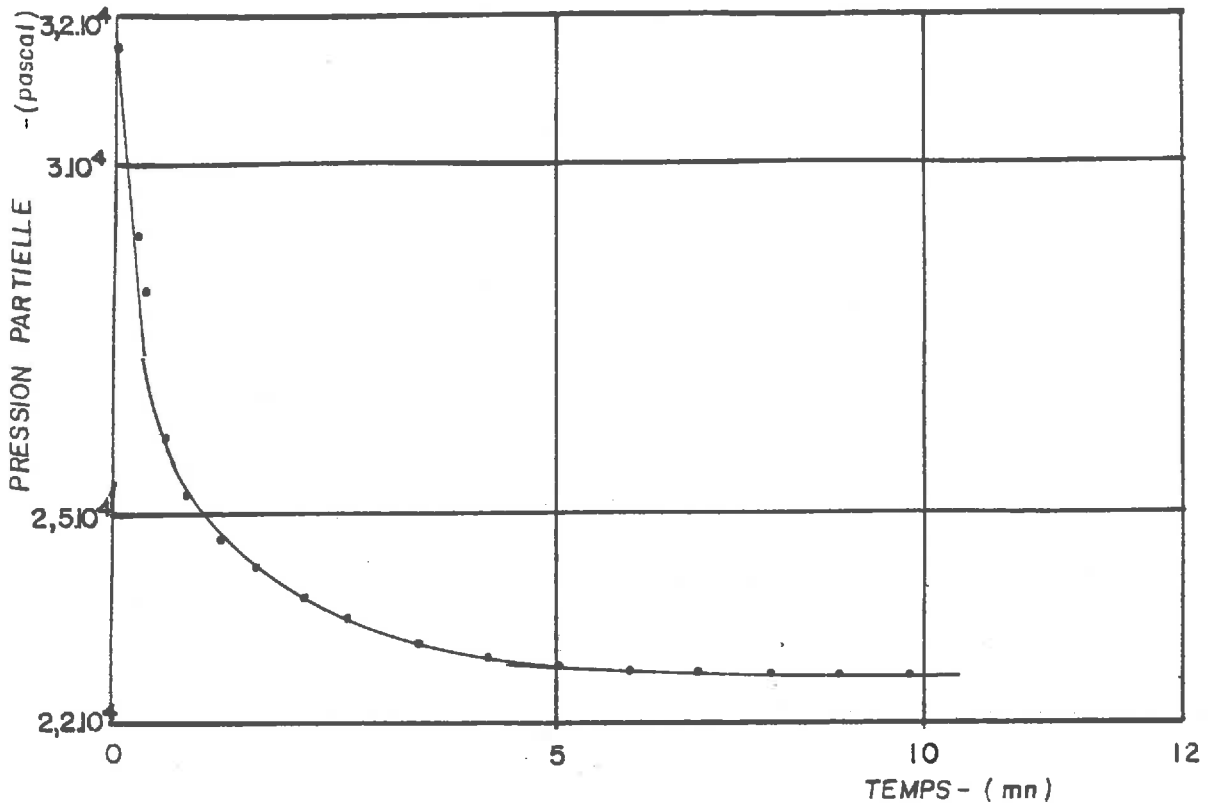


FIG. A.

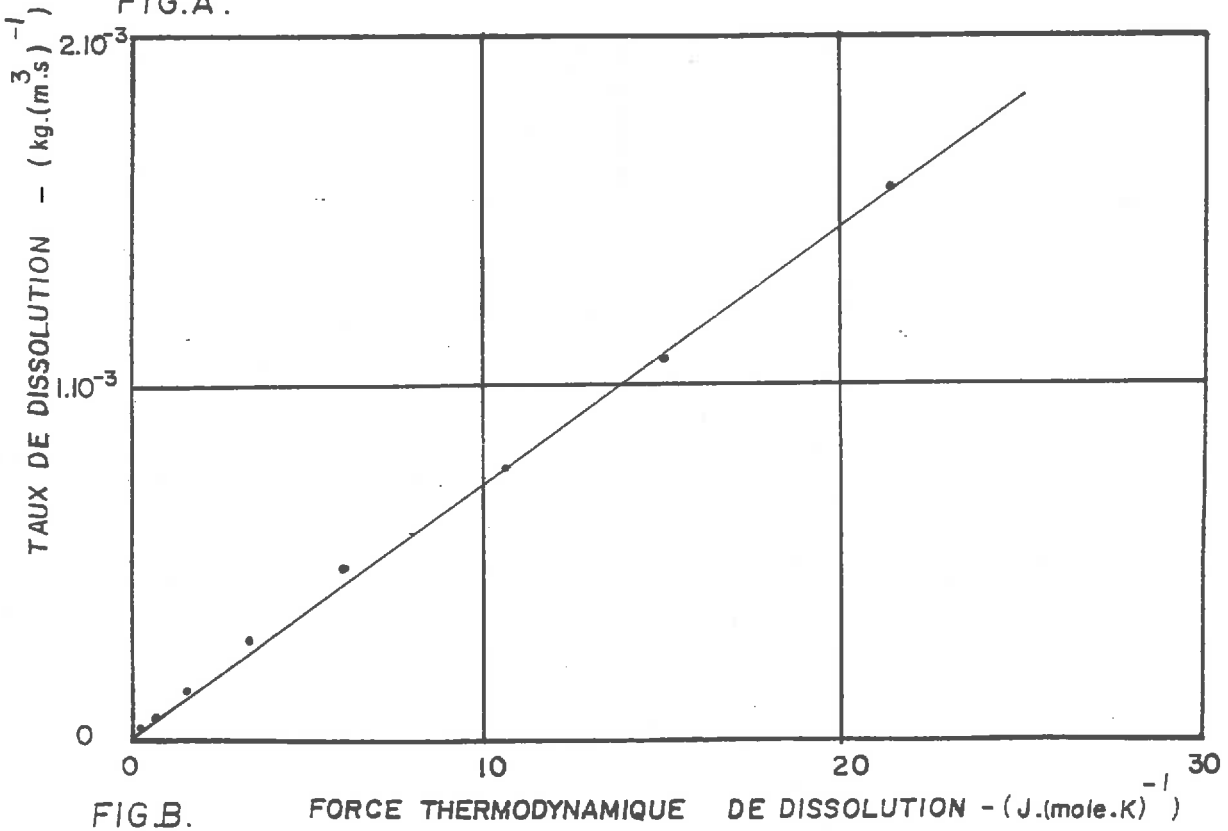


FIG. B.

PLANCHE NO: III.21

Terra Green

EXPERIENCE NO: 101

Teneur en eau $w = 68,0\%$

$L_{bb} = 0,69 \cdot 10^{-4}$

Temperature $T = 20^{\circ}\text{C}$

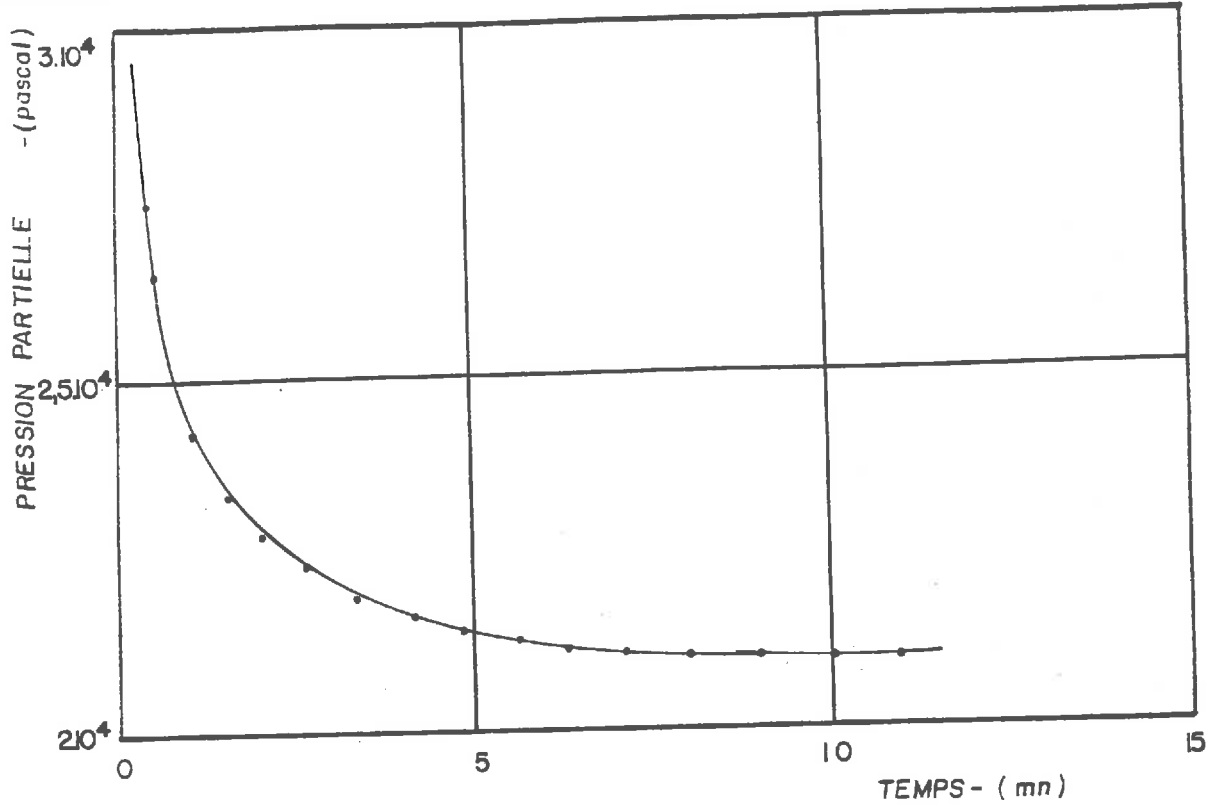


FIG.A.

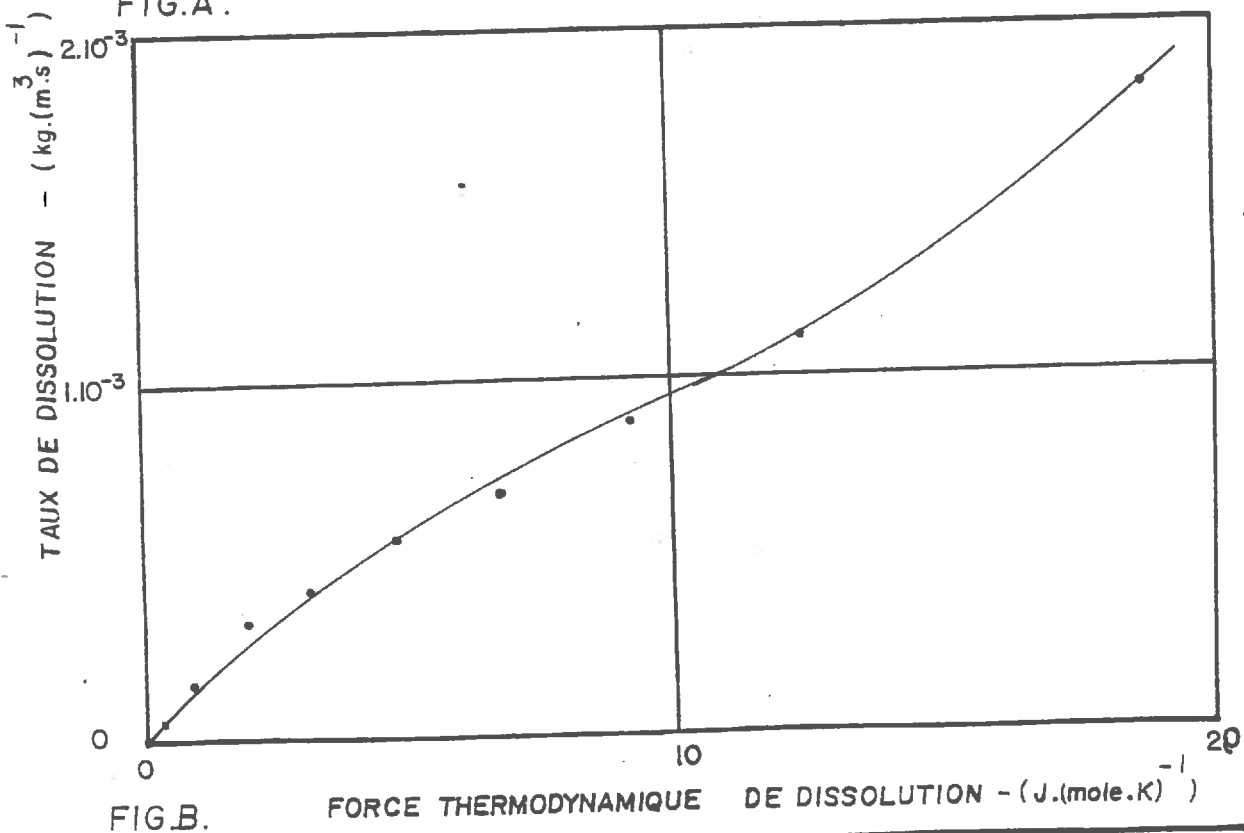


FIG.B.

PLANCHE NO: III.22

Terra Green

EXPERIENCE NO: 102

Teneur en eau $w = 68,0 \%$

$L_{bb} = 0,9510^{-4}$

Temperature $T = 20^\circ\text{C}$

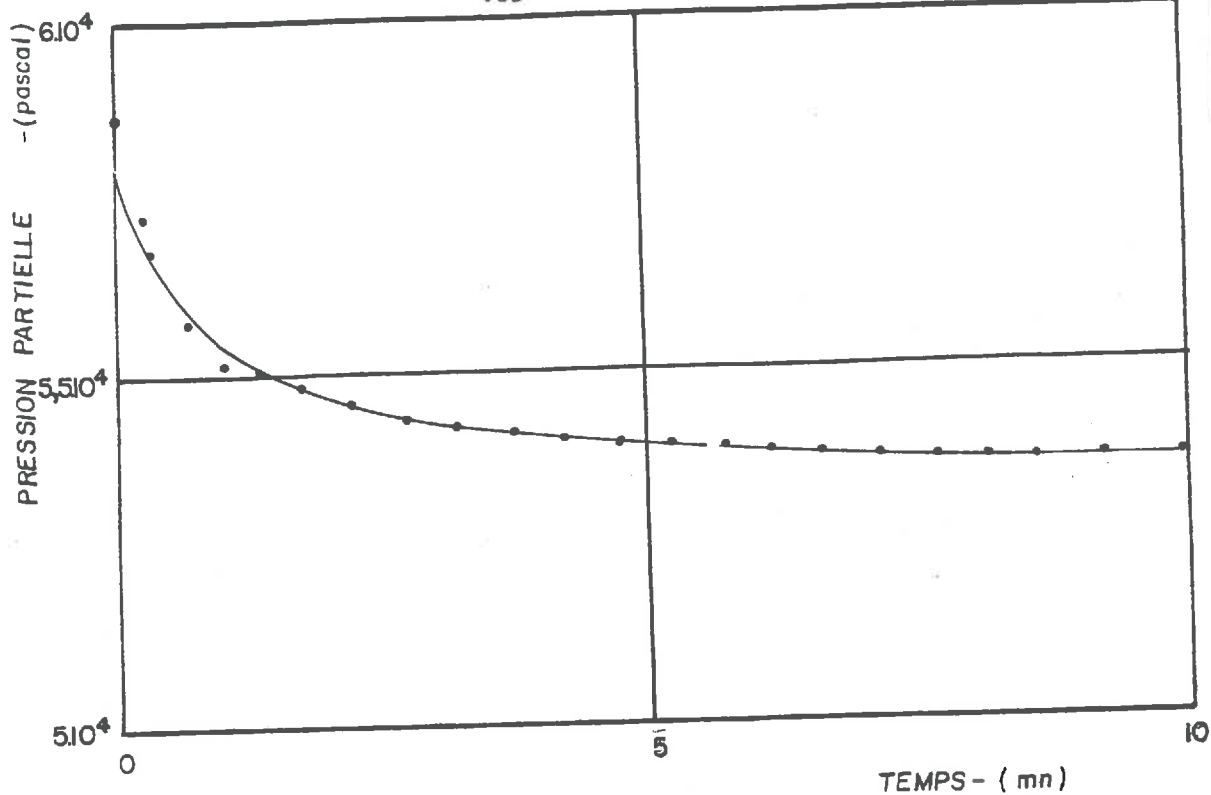


FIG.A.

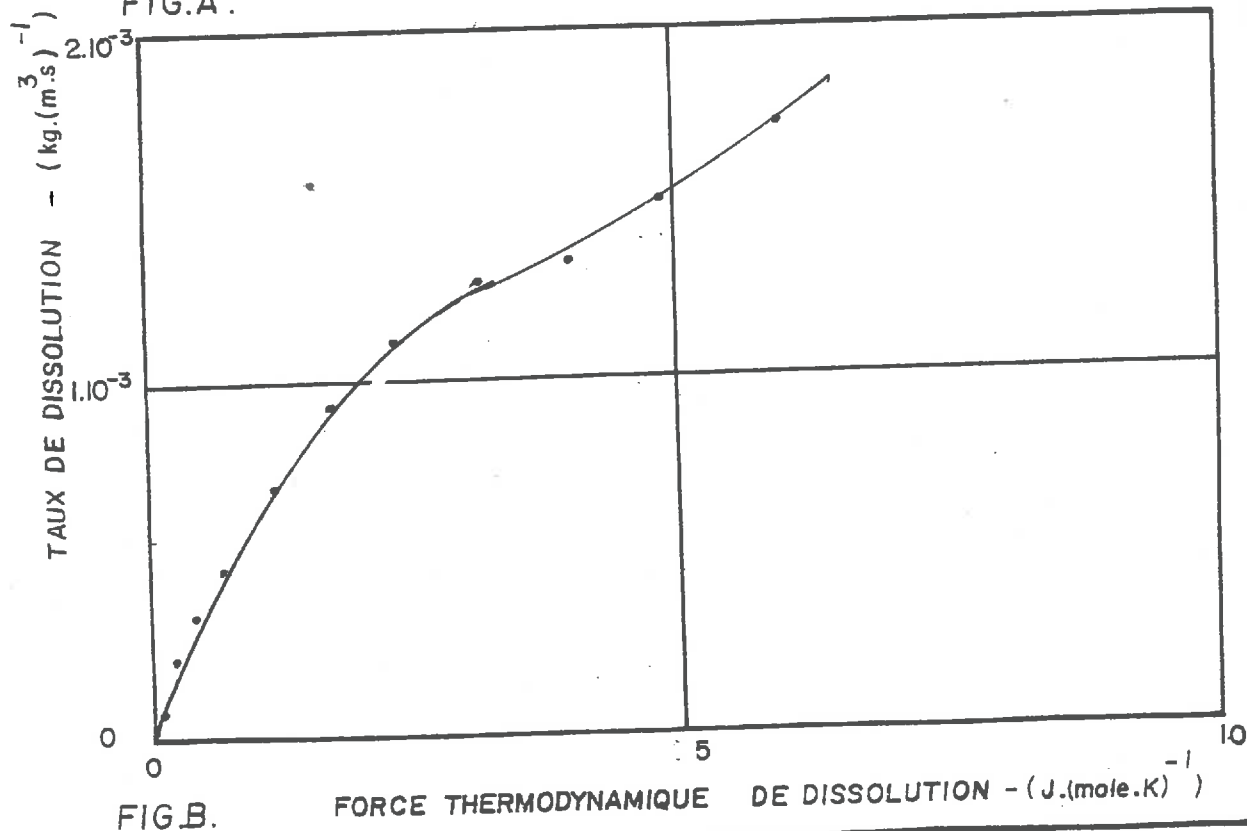


FIG.B.

PLANCHE NO: III.23

Terra Green

EXPERIENCE NO: 103

Teneur en eau w = 60,0%

$L_{bb} = 6,03 \cdot 10^{-4}$

Temperature T = 20 °C

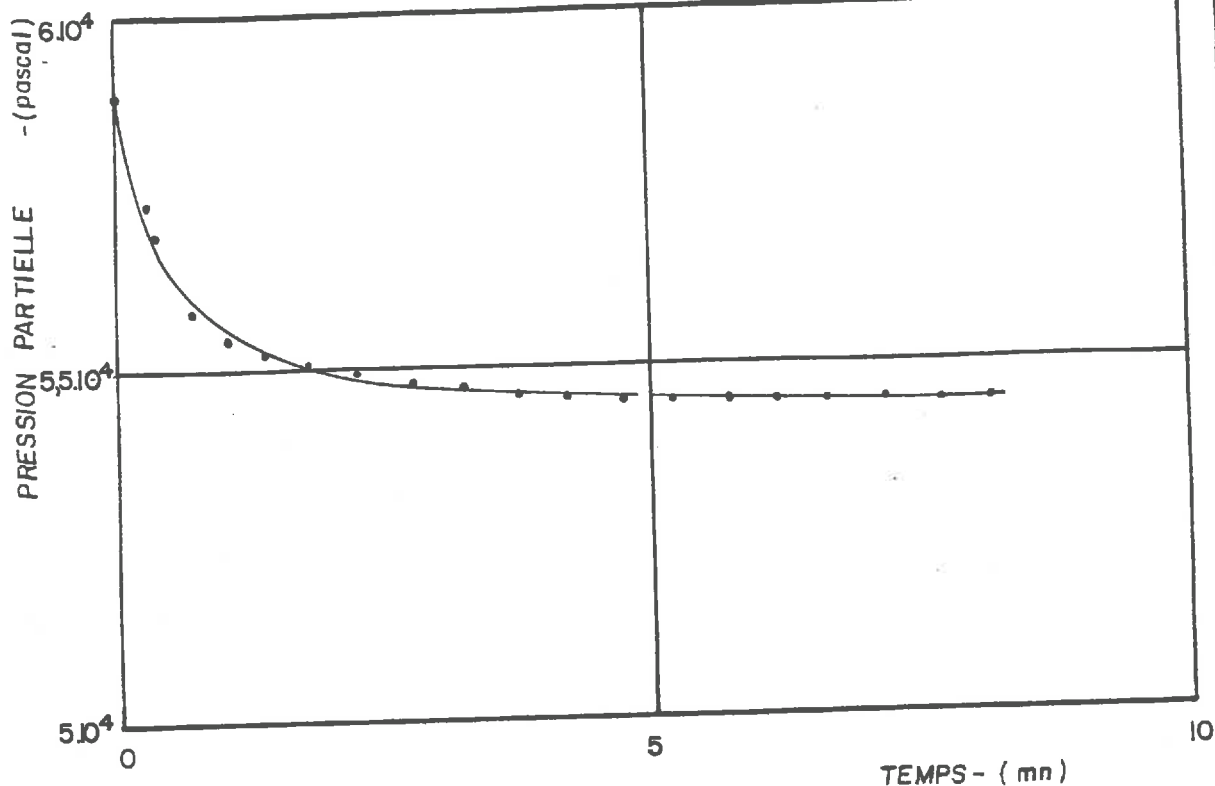


FIG.A.

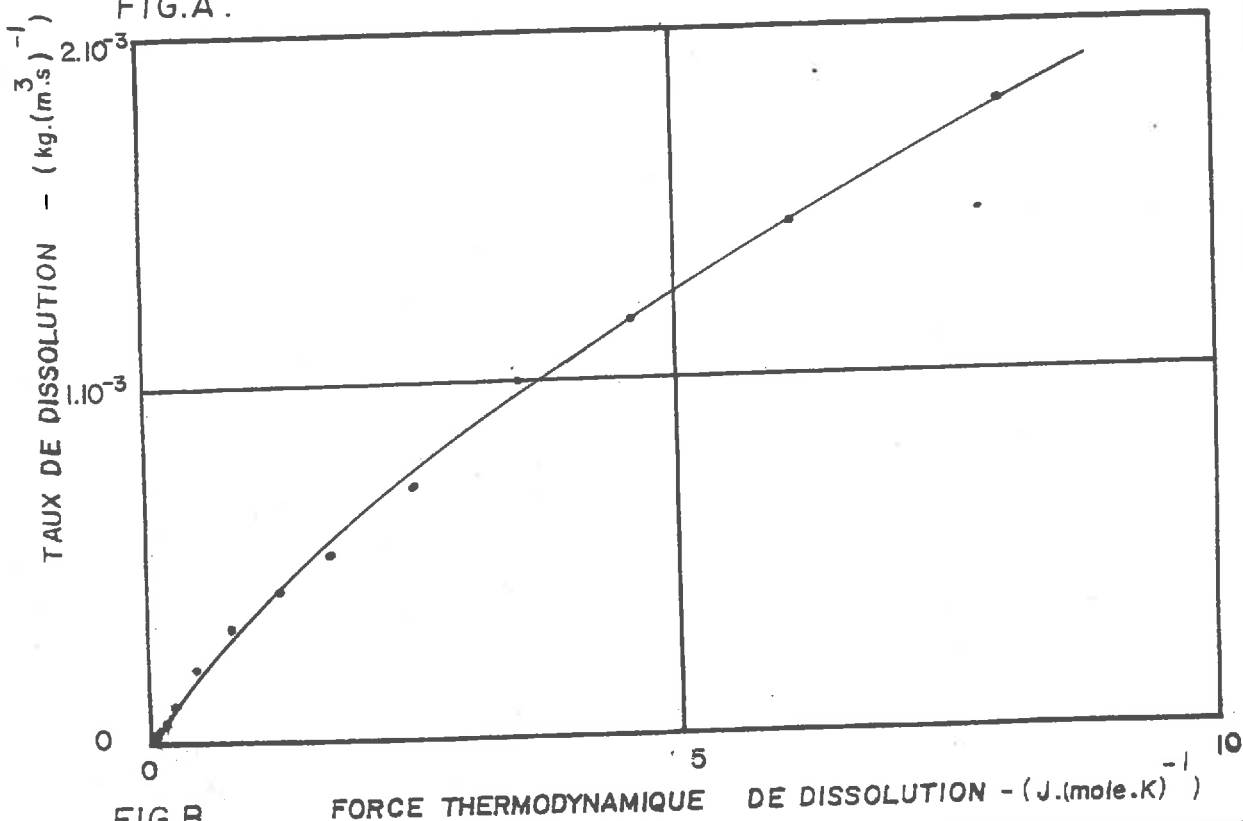


FIG.B.

PLANCHE NO: III. 24

Terra Green

EXPERIENCE NO: 104

Teneur en eau w = 60,0 %

$L_{bb} = 3,08 \cdot 10^{-4}$

Temperature T = 20 °C

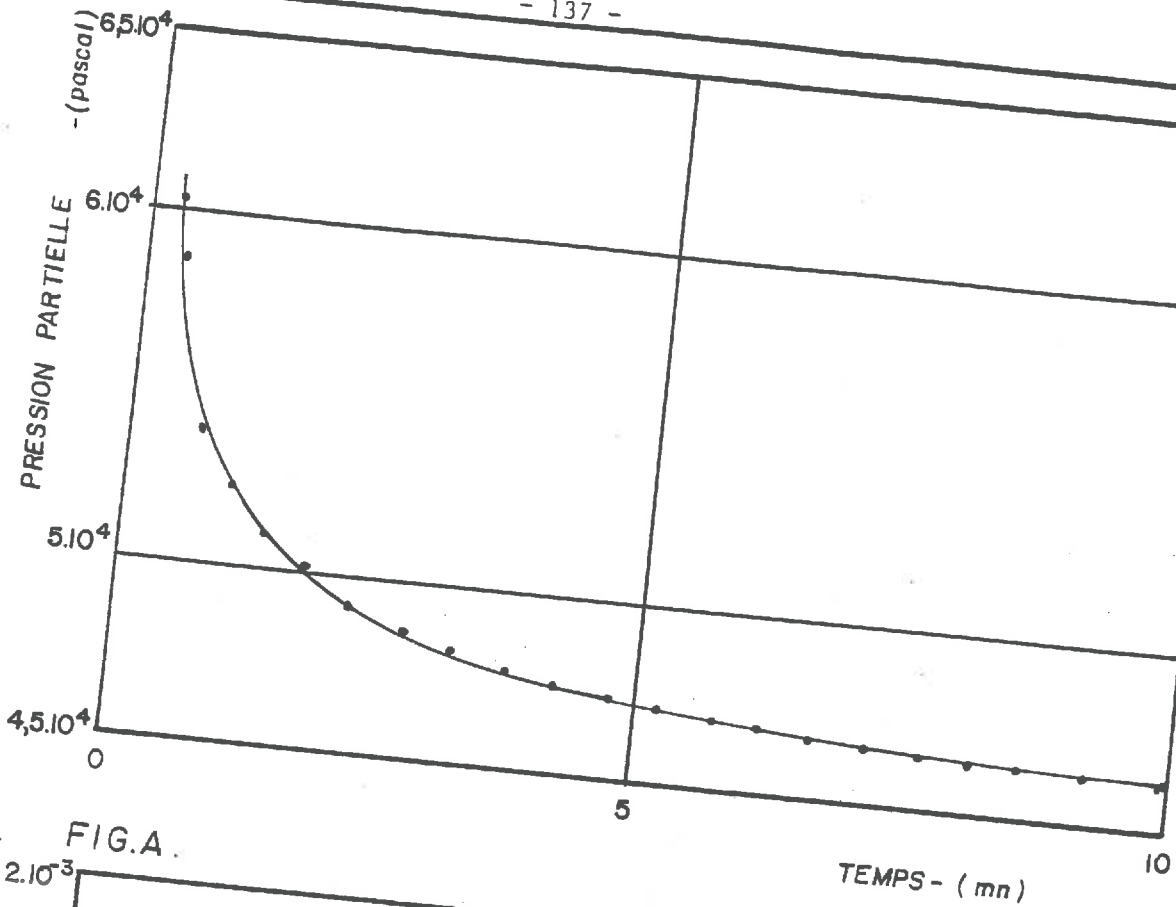


FIG.A.

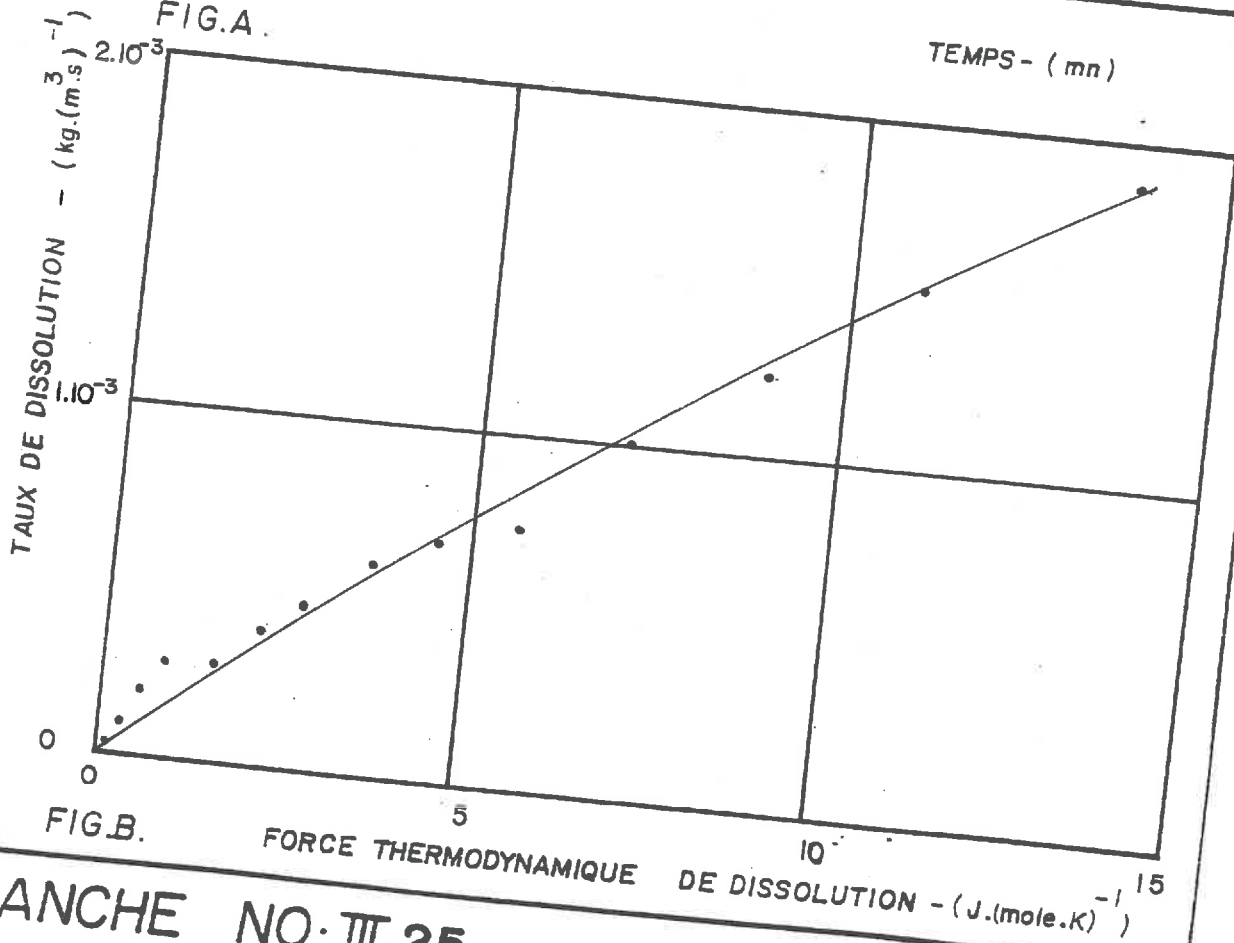


FIG.B.

LANCHE NO: III.25

EXPERIENCE NO: 105

-bb = 1,50.10⁻⁴

Terra Green

Teneur en eau w = 60,0 %

Temperature T = 20 °C

Numéro de l'expérience	Teneur en eau massique w (%)	Température T en °C	Volume de l'échantillon V en m ³	Volume de la phase gazeuse V _g en m ³	Masse d'eau dans l'échantillon M _e (kg)	Pression initiale P ₀ en Pa	Valeur de L _{bb} au voisinage de l'équilibre kgmole/(m ³ sJ)
1	16,2	21	1,003.10 ⁻⁴	2,92.10 ⁻⁴	2,861.10 ⁻²	58820	38,0.10 ⁻⁶
2	17,2	21	9,460.10 ⁻⁵	3,01.10 ⁻⁴	2,864.10 ⁻²	56700	31,6.10 ⁻⁶
3	17,1	21	9,460.10 ⁻⁵	3,00.10 ⁻⁴	2,847.10 ⁻²	56160	5,27.10 ⁻⁶
4	18,0	21	9,705.10 ⁻⁵	2,97.10 ⁻⁴	3,074.10 ⁻²	57460	1,14.10 ⁻⁶
5	17,1	21	1,003.10 ⁻⁴	2,95.10 ⁻⁴	3,018.10 ⁻²	50710	0,87.10 ⁻⁶
6	17,6	21	9,778.10 ⁻⁵	2,96.10 ⁻⁴	3,063.10 ⁻²	57030	1,33.10 ⁻⁶
7	17,8	21	9,770.10 ⁻⁵	2,96.10 ⁻⁴	3,063.10 ⁻²	56600	1,55.10 ⁻⁶
8	16,7	21	9,784.10 ⁻⁵	2,93.10 ⁻⁴	2,876.10 ⁻²	57170	1,29.10 ⁻⁶
9	17,2	21	9,650.10 ⁻⁵	2,97.10 ⁻⁴	2,960.10 ⁻²	57520	1,42.10 ⁻⁶
10	17,6	21	1,003.10 ⁻⁴	2,90.10 ⁻⁴	3,106.10 ⁻²	58100	0,99.10 ⁻⁶
11	19,6	21	9,699.10 ⁻⁵	2,94.10 ⁻⁴	3,346.10 ⁻²	58050	0,92.10 ⁻⁶
12	16,4	21	9,460.10 ⁻⁵	3,02.10 ⁻⁴	2,731.10 ⁻²	56730	0,41.10 ⁻⁶
13	18,6	21	9,700.10 ⁻⁵	2,96.10 ⁻⁴	3,179.10 ⁻²	57290	0,95.10 ⁻⁶
14	17,3	21	1,003.10 ⁻⁴	2,90.10 ⁻⁴	3,953.10 ⁻²	58100	0,85.10 ⁻⁶
15	16,6	21	9,466.10 ⁻⁵	3,02.10 ⁻⁴	2,760.10 ⁻²	57590	15,0.10 ⁻⁶
16	17,7	21	9,460.10 ⁻⁵	2,95.10 ⁻⁴	2,947.10 ⁻²	58590	0,157.10 ⁻⁶
17	19,0	21	9,460.10 ⁻⁵	2,98.10 ⁻⁴	3,164.10 ⁻²	57270	0,75.10 ⁻⁶
18	21,3	21	9,955.10 ⁻⁵	2,88.10 ⁻⁴	3,557.10 ⁻²	56240	1,17.10 ⁻⁶
19	19,2	21	9,710.10 ⁻⁵	2,90.10 ⁻⁴	3,281.10 ⁻²	57110	2,21.10 ⁻⁶

TABLEAU III.D : CARACTÉRISTIQUES DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION SUR LA PORCELAINE POREUSE.

Numéro de l'expérience	Teneur en eau massique w(%)	Température T en °C	Volume de l'échantillon V en m ³	Volume de la phase gazeuse V _g en m ³	Masse d'eau dans l'échantillon M _e (kg)	Pression initiale P ₀ en Pa	Valeur de L _{bb} au voisinage de l'équivalent libre:kgmole/(m ³ sJ)
100	52,8	20	1,667.10 ⁻⁴	5,692.10 ⁻⁴	5,28.10 ⁻²	65328	1,26.10 ⁻⁴
101	68,0	20	3,334.10 ⁻⁴	1,293.10 ⁻³	1;3.10 ⁻¹	31597	0,69.10 ⁻⁴
102	68,0	20	1,667.10 ⁻⁴	5,884.10 ⁻⁴	6,68.10 ⁻²	30917	0,95.10 ⁻⁴
103	60,0	20	4,167.10 ⁻⁴	6,827.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³	58660	6,03.10 ⁻⁴
104	60,0	20	4,167.10 ⁻⁴	6,864.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³	58870	3,08.10 ⁻⁴
105	60,0	20	1,667.10 ⁻⁴	5,779.10 ⁻⁴	6,0.10 ⁻²	66260	1,50.10 ⁻⁴

TABLEAU III.E : CARACTÉRISTIQUES DES EXPÉRIENCES DE DISSOLUTION SUR LA TERRAGREEN.

3.6/ INTERPRETATION DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION DU BROMURE
DE METHYLE:

L'interprétation des résultats porte sur:

- la validité de la relation phénoménologique de dissolution,
- la valeur du coefficient phénoménologique, dans le cas du bromure de méthyle.

3.6.1/ Validité de la relation phénoménologique de dissolution:

Au premier abord l'examen des figures B des planches III.1 à III.25 semble mettre en défaut la relation phénoménologique de dissolution utilisée dans cette étude et par voie de conséquence l'hypothèse de linéarité de la Thermodynamique des Processus Irreversibles linéaire.

On peut distinguer plusieurs familles de courbes:

- a / des courbes en "S" (expériences 3,16 et 103)
- b / des graphes composés d'une partie courbes de concavité tournée vers le haut terminés par une partie linéaire (expériences 4 à 15 et 17 à 19)
- c / des courbes dont la concavité est tournée vers le bas (expériences 104 et 105)
- d / des courbes très voisines de droites (expériences 1,2,100, à 102)

Dans l'état actuel de nos recherches nous ne pouvons donner une interprétation de ces divers types de courbes; on peut remarquer simplement que les courbes de type b/ et d/ représentent 80 % de l'ensemble des courbes. Il convient immédiatement de tempérer ces premières constatations en remarquant que ces expériences ont été réalisées à partir d'état très éloigné de l'état d'équilibre. Les expériences ont été réalisées à partir d'une pression initiale de l'ordre de 0,5 atmosphère, pression qui dépasse très largement les conditions rencontrées dans la pratique. Il n'est pas étonnant dans ces conditions que la relation phénoménologique de dissolution ne soit pas vérifiée dans le domaine de pression exploré puisque l'hypothèse de linéarité n'est applicable qu'au voisinage de l'équilibre.

Si l'on restreint le domaine de variation de la force thermodynamique en se limitant à une valeur de FT de l'ordre de 20 J/(mole.K), ce qui correspond dans le cas du bromure de méthyle à:

$$p_{gu}^o \leq 1,25 \cdot p_{gu}^e$$

$$\frac{R}{M_u} \cdot \ln(p_{gu}^* / p_{gu}^e) \leq 20$$

on constate que dans la majorité des expériences, la variation du taux de dissolution en fonction de la force thermodynamique de dissolution est très proche d'une variation linéaire, ce qui justifie dans ce domaine la relation phénoménologique établie dans cette étude.

3.6.2/ Valeur du coefficient phénoménologique de dissolution du bromure de méthyle L_{bb} :

Compte tenu des remarques ci-dessus, les valeurs du coefficient L_{bb} reportées dans les tableaux III.d et III.e ont été déterminées au voisinage de l'équilibre. Dans le système S.I., L_{bb} s'exprime en $\text{kg.mole}/(\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{J})$.

Le domaine de teneur en eau balayé dans les expériences est trop restreint pour permettre une étude de la variation de L_{bb} en fonction de la teneur en eau.

Pour la porcelaine poreuse, pour 70% des expériences, le coefficient L_{bb} est compris entre $0,8 \cdot 10^{-6}$ et $1,5 \cdot 10^{-6}$ pour des teneurs en eau variant entre 16 et 21%. Les valeurs du coefficient L_{bb} obtenues pour les expériences 1, 2, 3, 12, 15 et 16 sont d'un ordre très différent par rapport aux autres expériences, nous n'avons pas trouvé d'explication à cette divergence.

Pour la terragreen, le coefficient L_{bb} varie entre $0,7 \cdot 10^{-4}$ et $6 \cdot 10^{-4}$ pour des teneurs en eau comprises entre 50 et 68%. Les valeurs du coefficient L_{bb} pour la porcelaine poreuse et la terragreen sont d'un ordre très différent (environ 10^2) ce qui met en évidence l'influence de la nature de l'espace poral sur la cinétique de dissolution.

Il faut noter dans ces deux séries d'expériences une dispersion importante de la valeur de L_{bb} ; Une première raison est certainement la difficulté de maîtriser parfaitement tous les paramètres des expériences, teneur en eau, masse volumique apparente du milieu poreux, pression initiale dans la cellule. La seconde raison, qui nous paraît essentielle, est que les expériences ayant été réalisées au voisinage de la saturation, une très faible variation de la teneur en eau provoque une modification importante de la surface de séparation liquide-gaz qui est le paramètre essentiel de la cinétique des échanges par changement de phase; ceci se traduit, dans ces conditions, par des variations sensibles du coefficient d'échange L_{bb} lorsque la teneur en eau varie même très légèrement.

PARTIE IV

Application à la Science du Sol-
Etude de la pénétration du
bromure de méthyle dans un sol

1/ PRÉSENTATION DE LA PARTIE IV;

Après avoir établi dans la Partie II un modèle local de transferts dans les sols et déterminé le coefficient phénoménologique de dissolution dans la Partie III, on se propose ici d'appliquer ce modèle en Science du Sol.

Les applications seront limitées au problème de la diffusion et de la dissolution d'un gaz dans un sol; ce qui permet cependant d'aborder une large gamme d'études telles que:

- l'étude de transferts de gaz carbonique dans la couche superficielle d'un sol.
- l'étude de la pénétration d'un gaz, d'un pesticide fumigant, etc...

Cette restriction aux seuls phénomènes de diffusion et dissolution d'un gaz permet de simplifier le modèle local général avant intégration. D'où une simplification de la présentation sans restreindre la généralité de l'approche.

Le choix des conditions aux limites est évidemment déterminant pour l'intégration de ce modèle. De plus la maîtrise de ces conditions aux limites est essentielle, si l'on entend effectuer des comparaisons entre résultats expérimentaux et résultats théoriques.

Dans un premier temps, seul abordé ici, cette comparaison sera effectuée uniquement sur un exemple, où la maîtrise de ces conditions aux limites est idéale, c'est-à-dire sur une colonne de sol recréée au laboratoire.

Dans la suite de ce chapitre, on élaborera tout d'abord le modèle local de transferts, limité aux problèmes de diffusion et de dissolution d'un gaz dans un sol. Ce modèle sera ensuite discrétisé par les différences finies. Après programmation, on effectuera l'étude de la pénétration du bromure de méthyle dans une colonne de sol verticale soumise à une suppression de ce gaz en surface.

2/ MODÈLE LOCAL SIMPLIFIÉ ET RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

SUR LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION:

2.1/ MODELE MATHEMATIQUE LOCAL SIMPLIFIE:

Il convient d'ajouter aux hypothèses du modèle, définies dans le paragraphe 2.1/ de la Partie II, certaines hypothèses complémentaires, qui permettent de centrer le modèle mathématique sur les phénomènes qui nous intéressent ici, c'est-à-dire la diffusion en phase liquide et en phase gazeuse, ainsi que la dissolution du gaz u présent dans le milieu.

2.1.1/ Hypothèses complémentaires:

Aux hypothèses déjà citées pour le modèle local général, paragraphe 2.1 de la partie II, on ajoutera les hypothèses complémentaires suivantes:

- Hypothèse a: on admet que la phase liquide reste liée aux grains du sol; dans ces conditions les variations de la masse volumique apparente de la phase liquide sont dues uniquement aux variations de la masse volumique apparente de l'espèce chimique u dissoute dans cette phase, donc aux phénomènes de dissolution et de diffusion en phase liquide. On suppose de plus que la teneur en eau est uniforme et que la suction capillaire est également uniforme.

- Hypothèse b: la pression totale de la phase gazeuse est supposée uniforme, constante et égale à la pression atmosphérique.

$$p_g^* = \text{pression atmosphérique}$$

- Hypothèse c: on admet que la vapeur d'eau est en équilibre avec l'eau de la phase liquide; p_{ge}^* est donnée par l'expérience et la masse volumique apparente de la vapeur d'eau n'est plus une variable d'état du modèle. Si de plus on se limite aux températures ambiantes, p_{ge}^* est négligeable devant la pression atmosphérique.

- Hypothèse d: on admet que la pression osmotique liée à la présence du constituant u en phase liquide est négligeable.

- Hypothèse e: on admet que la pression partielle du constituant u gazeux est très faible devant la pression totale de la phase

gazeuse. Les variations de p_{gu}^* sont négligeables devant p_g^* , la masse volumique apparente de l'air est donnée par (159), avec:

$$p_{ga}^* = p_g^* - p_{ge}^* - p_{gu}^* \quad (200)$$

La masse volumique apparente de l'air devient donc une constante (hypothèses b et e) et n'est plus une variable d'état.

Hypothèse f: on suppose que le phénomène d'évaporation du constituant u de la phase liquide est symétrique du phénomène de dissolution. Cette hypothèse apparait ici comme une hypothèse de travail qui devrait faire l'objet d'une étude expérimentale.

2.1.2/ Les variables d'état du modèle:

Compte tenu des hypothèses ci-dessus, les inconnues du modèle sont au nombre de deux:

ρ_{gu} : masse volumique apparente du constituant u en phase gazeuse.

ρ_{lu} : masse volumique apparente du constituant u en phase liquide.

2.1.3/ Relations de bilans:

Il suffit de deux relations de bilans pour décrire le système:

* Relation de bilan de masse du constituant u en phase liquide:

Ce bilan est de la forme:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{lu} = - J_{lu,k}^k + J_d \quad (201)$$

* Relation de bilan de masse du constituant u en phase gazeuse:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{gu} = - J_{gu,k}^k - J_d \quad (202)$$

2.1.4/ Relations phénoménologiques:

Les phénomènes élémentaires qui se développent dans le système se réduisent aux phénomènes de diffusion en phase liquide, diffusion en phase gazeuse et de dissolution du constituant u.

* Relation phénoménologique de diffusion en phase liquide:

En négligeant les termes de couplage, compte tenu des hypothèses a, b et d, cette relation s'écrit, d'après (154):

$$J_{lu}^k = - L_{dd} \cdot \frac{R}{M_u} \cdot \frac{N_{u,k}}{N_u} \quad (203)$$

* Relation phénoménologique de diffusion en phase gazeuse:

La pression partielle de l'air étant uniforme, en négligeant les termes de couplage, la relation phénoménologique de diffusion en phase gazeuse s'écrit, d'après (153):

$$J_{gu}^k = - \frac{R \cdot L_{dd}}{M_u} \cdot \frac{p_{gu,k}^*}{p_{gu}^*} \quad (204)$$

* Relation phénoménologique de dissolution du constituant u:

En négligeant les termes de couplage dans la relation (151), celle-ci s'écrit:

$$J_d = \frac{R \cdot L_{bb}}{M_u} \cdot \ln\left(\frac{p_{gu}^*}{K \cdot C_u}\right) \quad (205)$$

2.1.5/ Relations d'état:

Les relations d'état nécessaires sont:

$$N_u = \frac{M_e \cdot \rho_{lu}}{M_u \cdot \rho_{le}} \quad (206)$$

$$C_u = \rho_{lu} / \rho_{le} \quad (206 \text{ bis})$$

$$p_{gu}^* = \frac{R \cdot T}{n_g \cdot M_u} \cdot \rho_{gu} \quad (207)$$

2.1.6/ Expression des relations phénoménologiques en fonction des variables d'état:

Il est possible d'exprimer les relations phénoménologiques en fonction des seules variables d'état: masses volumiques apparentes de l'espèce chimique u en phase liquide et gazeuse.

* Expression du flux de diffusion du gaz u par rapport au mouvement de la phase gazeuse: La relation phénoménologique de diffusion en phase gazeuse, est de la forme:

$$J_{gu}^k = - \frac{R \cdot L_{dd}}{M_u} \cdot \frac{p_{gu,k}^*}{p_{gu}^*} \quad (208)$$

ce qui d'après (207) peut se mettre sous la forme:

$$J_{gu}^k = - \frac{R \cdot L_{dd}}{M_u} \cdot \frac{\rho_{gu,k}}{\rho_{gu}} \quad (209)$$

En définitive cette loi peut se mettre sous la forme:

$$J_{gu}^k = - D_g \cdot \rho_{gu,k} \quad (210)$$

avec

$$D_g = R \cdot L_{dd} / (M_u \cdot \rho_{gu}) \quad (211)$$

Où D_g représente le coefficient de diffusion du gaz u dans le milieu poreux.

* Expression du flux de diffusion de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide par rapport au mouvement de la phase liquide: De la même façon

l'expression de la relation phénoménologique de diffusion de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide:

$$J_{lu}^k = - \frac{L_{d''d''} \cdot R}{M_u} \cdot \frac{N_{u,k}}{N_u} \quad (212)$$

devient d'après (206):

$$J_{lu}^k = - \frac{L_{d''d''} \cdot R}{M_u} \cdot \frac{\rho_{lu,k}}{\rho_{lu}} \quad (213)$$

Ce qui peut se mettre sous la forme:

$$J_{lu}^k = - D_1 \cdot \rho_{lu,k} \quad (214)$$

avec

$$D_1 = L_{d''d''} \cdot R / (M_u \cdot \rho_{lu}) \quad (215)$$

Où D_1 représente le coefficient de diffusion de u dans la phase liquide du milieu poreux.

* Expression du taux de dissolution du gaz u: La relation phénoménologique de dissolution est de la forme:

$$J_d = \frac{R \cdot L_{bb}}{M_u} \cdot \ln \left(\frac{p_{gu}^*}{K \cdot C_u} \right) \quad (216)$$

Ce qui d'après (206 bis) et (207) peut se mettre sous la forme:

$$J_d = \frac{R \cdot L_{bb}}{M_u} \cdot \ln \left[\frac{R \cdot T \cdot \rho_{le} \cdot \rho_{gu}}{n_g \cdot K \cdot M_u \cdot \rho_{lu}} \right] \quad (217)$$

D'où en définitive:

$$J_d = A \cdot \ln(\rho_{gu} / \rho_{lu}) + B \quad (218)$$

avec

$$A = R \cdot L_{bb} / M_u \quad \text{et} \quad B = A \cdot \ln\left(\frac{R \cdot T \cdot \rho_{le}}{n_g \cdot K \cdot M_u}\right) \quad (219)$$

2.1.7/ Equations locales du problème:

* Equation de bilan de masse de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide: Si l'on suppose les phénomènes unidirectionnels suivant l'axe des z, d'après les équations (214) et (218), il est possible d'écrire le bilan (201) de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide, sous la forme:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{lu} = D_l \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho_{lu} + A \cdot \ln(\rho_{gu} / \rho_{lu}) + B \quad (220)$$

* Equation de bilan de masse du gaz u: De la même façon, d'après les équations (210) et (218), il est possible d'écrire (202) sous la forme:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{gu} = D_g \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho_{gu} - A \cdot \ln(\rho_{gu} / \rho_{lu}) - B \quad (221)$$

2.2/ RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA DIFFUSION:

L'activation du modèle constitué par les équations (220) et (221) nécessite la connaissance de trois coefficients L_{bb} , D_l et D_g . Le coefficient L_{bb} ayant été déterminé dans la Partie III, nous allons dans ce paragraphe, par une recherche bibliographique, relier les coefficients de diffusion phénoménologiques D_l et D_g aux coefficients de diffusion en milieu libre.

2.2.1/ Diffusion en milieu libre:

Le processus de diffusion dans une phase, résulte du déplacement thermique des ions, atomes et molécules au hasard. La variation nette d'éléments traversant une unité de section par unité de temps dans le milieu choisi, qui est le flux de diffusion, noté J_u^k , est donné par la loi empirique de Fick¹ :

¹ BAVER L.D. & al. | 1972, 1, p.237 |

$$J_u^k = - d_u \cdot \text{grad}(C_u) \quad (222)$$

d_u est le coefficient de diffusion en milieu libre, exprimé en m^2/s
 C_u est la concentration de l'élément u dans la phase. Lorsque C_u est exprimé en kg/m^3 , J_u^k s'exprime en $kg \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$; lorsque C_u est exprimé en $mole/m^3$, J_u^k s'exprime en $mole \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$.

* Diffusion gazeuse en milieu libre: Quand à pression constante des molécules d'un gaz A diffusent dans celle d'un gaz B, il y a mouvement opposé des molécules de gaz B et la diffusion est exprimée en terme d'interdiffusion. La connaissance du coefficient de diffusion d'un gaz dans un autre peut être approchée par la théorie cinétique des gaz ¹.

Nous donnons ci-dessous les valeurs du coefficient de diffusion dans l'air de différents gaz: le gaz carbonique, l'oxygène et le bromure de méthyle à 25°C:

$$d_{CO_2} = 1,63 \cdot 10^{-5} m^2/s \quad (223)$$

$$d_{O_2} = 2,09 \cdot 10^{-5} m^2/s \quad (224)$$

$$d_{CH_3Br} = 0,903 \cdot 10^{-5} m^2/s \quad (225)$$

* Diffusion en phase liquide: La diffusion en phase liquide est un phénomène beaucoup plus lent que la diffusion en phase gazeuse, cela se traduit par des valeurs du coefficient de diffusion nettement plus faibles.

Pour les cations et anions simples le coefficient de diffusion est de l'ordre de 0,5 à $20 \cdot 10^{-9} m^2/s$. Il est par exemple de: $1,66 \cdot 10^{-9} m^2/s$ pour le CO_2 sous forme aqueuse à 25°C ² et de $1,35 \cdot 10^{-9} m^2/s$ pour le bromure de méthyle à 20°C ⁴.

2.2.2/ Diffusion gazeuse dans les sols:

Dans un sol, la loi de diffusion exprimée en gradient de concentration est de la forme ⁵ :

$$J_{gu}^k = - D_g' \cdot \text{grad}(C_{gu}) \quad (225 \text{ bis})$$

- ¹ BIRD & al. | 1960, 1, p.508 |
- ² NYE P.H., TINKER P.B. | 1977, 1, pp.69-73 |
- ³ BROWN B.D., ROLSTON D.E. | 1980, 5 |
- ⁴ MAHARAJH D.M., WALKLEY J. | 1973, 2 |
- ⁵ BAVER L.D. & al. | 1972, 1, p.237 |

Le coefficient de diffusion d'un gaz u dans un milieu poreux D'_g peut être exprimé en fonction de la valeur du coefficient dans l'air libre d_g , du trajet parcouru et de la porosité n_g du milieu traversé ¹ :

$$D'_g = d_g \cdot n_g \cdot l / l_e \quad (226)$$

où l est la longueur du volume traversé et l_e la longueur effectivement parcourue.

De la comparaison entre la diffusion gazeuse en milieu libre (coefficient de diffusion d_g) et la diffusion gazeuse en milieu poreux (coefficient D'_g), certains auteurs ont donné des relations entre le rapport D'_g/d_g et la porosité n_g , ce qui permet de s'affranchir des notions de longueur parcourue par le gaz dans le milieu poreux.

Il ressort des travaux effectués par F.R. TROEH et al. (1982) ² que l'on rencontre trois formes possibles de relations entre D'_g/d_g et la porosité n_g .

Une équation de type linéaire:

$$D'_g/d_g = a \cdot (n_g - b) \quad (227)$$

et deux relations non linéaires:

$$D'_g/d_g = k(n_g - b')^m \quad (228)$$

et

$$D'_g/d_g = k \cdot e^{m \cdot n_g} \quad (229)$$

où a, b, b', k et m sont des coefficients déterminés empiriquement; la relation (229) proposée par RICHTER et GROSSGEBAUER (1978) ³ présente l'inconvénient majeur de ne pas donner un coefficient de diffusion gazeuse nul lorsque le milieu poreux est saturé en eau, c'est-à-dire $n_g = 0$.

Il ressort de l'étude bibliographique que les travaux les plus cités sont les suivants:

¹ BAVER L.D. & al. |1972,1,p.239 |

² TROEH F.R. & al. |1982,4 |

³ RICHTER J., GROSSGEBAUER A. |1978,4 |

- Penman ¹ : $D'_g/d_g = 0,66.n_g$ (229 bis)

- Buckingham ² : $D'_g/d_g = 1,2(n_g - 0,1)^{1,7}$

- Millington ² : $D'_g/d_g = n_g^{4/3}$

- Marshall ² : $D'_g/d_g = n_g^{3/2}$

Nous adopterons dans la suite de ce travail l'expression proposée par PENMAN .

Pour passer d'une loi en gradient de concentration (225 bis) à la loi adoptée dans cette étude (210) exprimée en gradient de masse volumique apparente, il est nécessaire d'apporter une correction supplémentaire.

Par définition, $C_{gu} = \rho_{gu}/\rho_g$, la relation (225 bis) s'écrit donc:

$$J_{gu}^k = - \frac{D'_g}{\rho_g} \cdot \text{grad}(\rho_{gu})$$

soit en comparant à (210)

$$D_g = \frac{D'_g}{\rho_g}$$

D'après (229 bis), il vient en définitive:

$$D_g = 0,66.n_g \frac{d_g}{\rho_g} = 0,66 \frac{d_g}{\rho_g^*} \quad (230)$$

Compte tenu des hypothèses b et e on prendra:

$$\rho_g^* = 1,27 \text{ kg/m}^3$$

¹ PENMAN H.L. | 1940,1&2 |

² CURRIE J.A. | 1960,2;1961,1 |

2.2.3/ Diffusion liquide en milieu poreux:

De même qu'en phase gazeuse, la loi de diffusion exprimée en gradient de concentration est de la forme ¹ :

$$J_{1u}^k = - D_1' \cdot \text{grad}(C_{1u}) \quad (231)$$

avec:

$$D_1' = d_1 \cdot f_1 \cdot \theta \quad (232)$$

Où d_1 est le coefficient de diffusion en eau libre, f_1 est un facteur d'impédance dont la valeur est fonction du milieu poreux et de la teneur en eau, θ est la teneur en eau volumique.

Le facteur d'impédance, tient compte de l'allongement du chemin suivi dû à la tortuosité du milieu poreux et de la diminution du gradient de concentration. Pour un milieu poreux assimilable à un mélange de sphères de différents diamètres, approximation que nous utiliserons dans notre étude, le facteur d'impédance est relié à la teneur en eau volumique θ par ^{2,3,4}:

$$f_1 = \theta^{0,5}$$

soit:

$$D_1' = \theta^{1,5} \cdot d_1$$

Or:

$$\theta = w \cdot \rho_{os} / \rho_w$$

d'où:

$$D_1' = (w \cdot \rho_{os} / \rho_w)^{1,5} \cdot d_1$$

Comme précédemment pour passer de la loi en gradient de concentration (231) à la loi en gradient de masse volumique apparente (214), nous avons:

$$D_1 = D_1' / \rho_1 = D_1' / (w \cdot \rho_{os})$$

Soit en définitive

$$D_1 = (w \cdot \rho_{os})^{0,5} \cdot d_1 / \rho_w^{1,5} \quad (233)$$

1 NYE P.H., TINKER P.B. | 1977, 1, p. 76 |
 2 BRUGGEMAN D.A.G. | 1935, 1 |
 3 DAKSHINAMURTI C. | 1959, 1 |
 4 MOTT C.J.B., NYE P.H. | 1968, 2 |

3/ INTÉGRATION DU MODÈLE MATHÉMATIQUE:

3.1/ PRESENTATION DU PROBLEME:

Après avoir exposé le modèle simplifié au niveau local, nous allons maintenant nous intéresser à l'intégration de ce modèle dans un cas unidirectionnel suivant la verticale. Il s'agit de simuler une colonne de sol verticale et d'étudier dans ce milieu les transferts tant en phase liquide que gazeuse, d'une espèce chimique introduite sous forme gazeuse par une face de la colonne et contrôlée à l'autre extrémité. L'espèce chimique pourra ou non se dissoudre en phase liquide. Il sera donc possible d'étudier par ce modèle l'influence de la dissolution d'un produit gazeux sur sa propagation dans un milieu poreux.

La suite du présent chapitre sera consacrée à l'étude des conditions initiales du système, puis des conditions aux limites supérieures et inférieures; toutes ces conditions portent sur les valeurs des variables d'état et les flux de ces variables aux bornes du système.

Ensuite nous nous intéresserons au découplage et à la linéarisation des équations du modèle simplifié, puis à la discrétisation des équations obtenues.

Enfin le terme ultime de cette analyse numérique concernera la programmation du système obtenu en vue de son utilisation. Le langage utilisé pour la programmation est le Fortran IV.

3.2/ CONDITIONS INITIALES:

Pour activer le programme, il est nécessaire de connaître les conditions initiales; ces conditions portent sur les valeurs des variables à l'instant initial; il s'agit de définir les variables d'état en tout point du profil.

Nous supposons qu'à l'instant initial en tout point du profil, la masse volumique apparente du gaz ρ_{gu} , est égale à la valeur correspondant à une pression partielle du gaz dans l'atmosphère au dessus de la couche de sol; cette pression partielle sera appelée PGO.

D'autre part la masse volumique apparente de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide, ρ_{lu} , est supposée éga-

le à la valeur d'équilibre donnée par la loi de Henry. Soient RGO la valeur initiale de la masse volumique apparente du gaz u et RLO la valeur initiale de la masse volumique apparente de l'espèce chimique u dissoute, nous avons:

- d'après la loi des gaz parfaits:

$$RGO = PGO \cdot n_g \cdot M_u / (R \cdot T) \quad \rho_{gu} \text{ à } t = 0 \quad (234)$$

- d'après la loi de Henry (108):

$$RLO = PGO \cdot M_u \cdot \rho_s \cdot w / (K \cdot M_e) \quad \rho_{lu} \text{ à } t = 0 \quad (235)$$

où w est la teneur en eau massique du sol étudié.

3.3/ CONDITIONS AUX LIMITES:

Les conditions aux limites portent sur l'évolution des variables d'état ou de leurs flux aux limites de la couche de sol.

3.3.1/ Conditions à la limite inférieure:

($z = -z_0$) A la base de la colonne de sol on donnera une valeur constante à la masse volumique apparente du gaz u; c'est une condition de type Dirichlet, c'est-à-dire qu'elle porte sur la valeur de la variable elle-même. Soit RLG cette valeur nous prendrons:

$$RLG = RGO \quad \rho_{gu}(z = z_0) = C^{ste}, \text{ à tout instant } (236)$$

Pour la masse volumique apparente de l'espèce chimique u dissoute dans la phase liquide, la condition portera sur le flux de cette matière à la limite; on supposera qu'il est nul (ce qui correspond bien à simuler une face de la colonne, la matière liquide ne pouvant pas sortir de la colonne). Cette condition portant sur le flux est appelée condition de type Neumann. Ce qui peut se traduire par:

$$\text{A la base de la cellule } J_{lu}^k = 0, \quad z = -z_0, \text{ à tout instant}$$

3.3.2/ Conditions à la limite supérieure:

($z = 0$) Pour la masse volumique apparente du gaz u, la condition à la limite supérieure (c'est-à-dire à la surface du sol) est de type Dirichlet

On supposera connue l'évolution de la pression partielle du gaz à la surface du sol.

Soit $POG(t)$ la pression partielle du gaz u à la surface du sol et $ROG(t)$ la condition à la limite supérieure sur la masse volumique apparente du gaz u , nous avons:

$POG(t)$ donné à tout instant

et

$$ROG(t) = POG(t) \cdot n_g \cdot M_u / (R.T) \quad (238)$$

Pour la masse volumique apparente de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide, la condition à la limite supérieure est une condition de type Neumann, c'est-à-dire que la condition porte sur le flux de matière; on suppose que le flux d'eau liquide est nul donc que le flux de l'espèce chimique u dissoute en phase liquide est nul à la surface du sol, ce qui peut se traduire par:

A la surface du sol $J_{1u}^k = 0$, $z = 0$, à tout instant

3.4/ DECOUPLAGE ET LINEARISATION DES EQUATIONS DU MODELE:

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.1. les équations du modèle sont au nombre de deux:

- Pour la phase gazeuse, nous avons:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{gu} = D_g \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho_{gu} - A \cdot \ln\left(\frac{\rho_{gu}}{\rho_{1u}}\right) - B \quad (239)$$

et pour la phase liquide, nous avons:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{1u} = D_1 \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \rho_{1u} + A \cdot \ln\left(\frac{\rho_{gu}}{\rho_{1u}}\right) + B \quad (240)$$

Les équations (239) et (240) sont couplées par le terme de dissolution non linéaire:

$$J_d = A \cdot \ln\left(\frac{\rho_{gu}}{\rho_{1u}}\right) + B \quad (241)$$

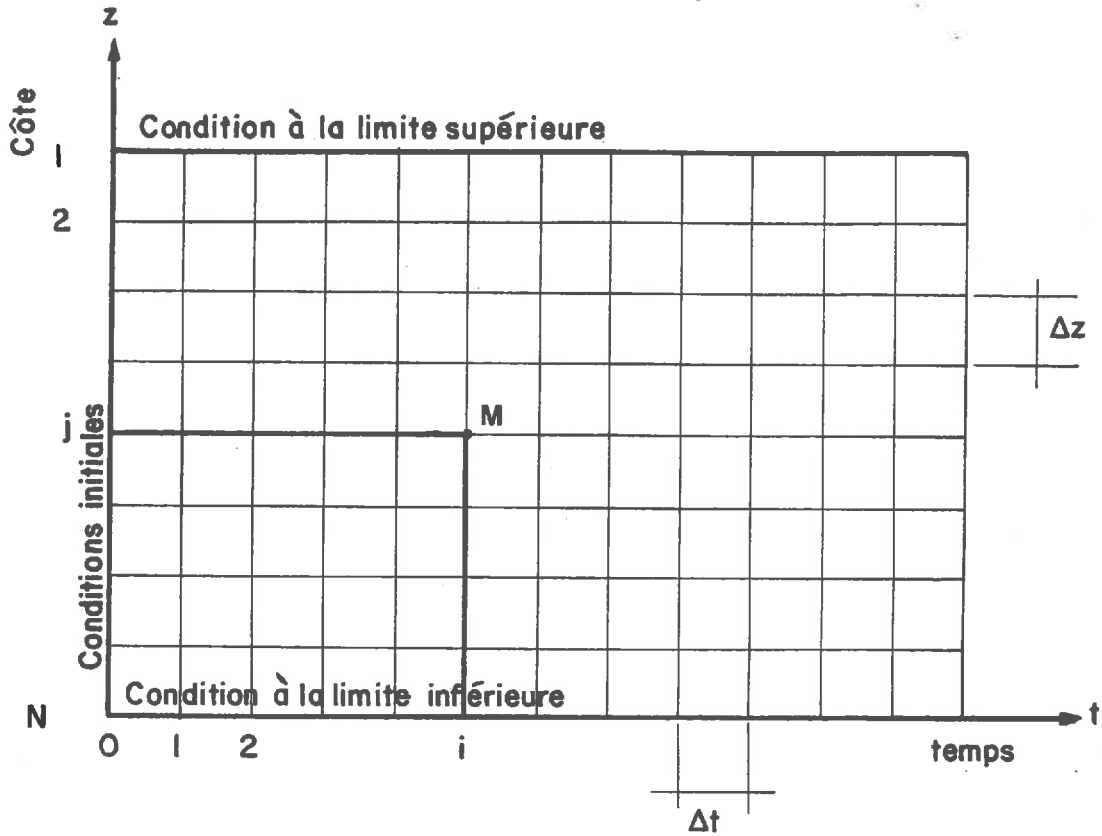
Pour linéariser et découpler ces équations, ce terme sera calculé en utilisant les valeurs de ρ_{gu} et ρ_{1u} de l'instant précédent.

Les équations (239) et (240) sont alors linéarisées car les quantités D_g, D_1, A et B sont des constantes.

3.5/ DISCRETISATION:

Les équations (239) et (240) sont discrétisées par la méthode des différences finies, qui s'impose par la structure du problème.

L'espace de travail (t,z) est discrétisé en adoptant un pas de temps Δt et un pas d'espace Δz .



Dans cet espace discrétisé un point M est repéré par ses coordonnées t_i et z_j , où i est l'indice permettant de se déplacer dans le temps et j l'indice permettant de se déplacer dans l'espace.

- j = 1 correspond à la limite supérieure de la colonne de sol,
- j = N correspond à la limite inférieure de la colonne de sol.

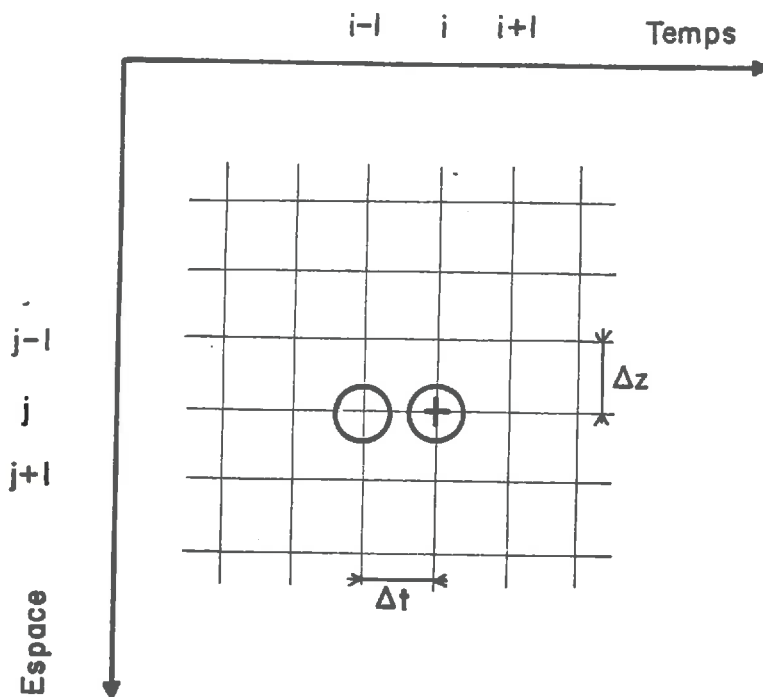
Le schéma de résolution adopté est implicite dans l'espace et explicite dans le temps; c'est-à-dire que la méthode de résolution est construite de façon à calculer pour chaque variable l'ensemble des valeurs situées sur une verticale à un instant i fixé, et l'on progresse pas de temps par pas de temps.

3.5.1/ Méthode de discrétisation:

- Les dérivées premières: Pour une grandeur ϕ quelconque, les dérivées premières sont approchées avec les différences finies obtenues à partir d'un développement de Taylor du premier ordre.

+ Dérivée première par rapport au temps au point j et à l'instant i:

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi_i^j = \frac{\phi_i^j - \phi_{i-1}^j}{\Delta t} \quad (242)$$



- Les dérivées secondes par rapport à l'espace:

Ces dérivées sont approchées en prenant des développements de Taylor au second ordre.

Il est possible d'écrire:¹

$$\phi_i^{j+1} = \phi_i^j + \Delta z \cdot \frac{\partial \phi_i^j}{\partial z} + \frac{\Delta z^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \phi_i^j}{\partial z^2} \quad (243)$$

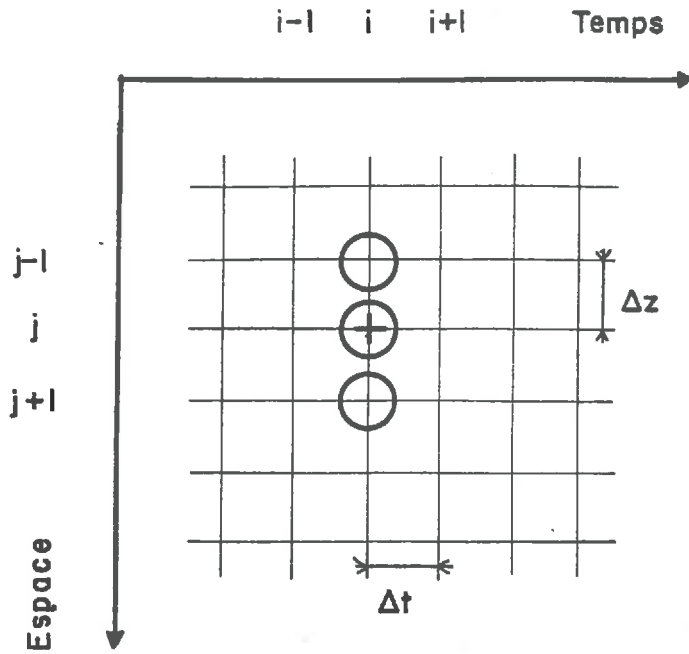
et

$$\phi_i^{j-1} = \phi_i^j - \Delta z \cdot \frac{\partial \phi_i^j}{\partial z} + \frac{\Delta z^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 \phi_i^j}{\partial z^2} \quad (244)$$

d'où en sommant:

$$\frac{\partial^2 \phi_i^j}{\partial z^2} = \frac{\phi_i^{j+1} + \phi_i^{j-1} - 2 \cdot \phi_i^j}{(\Delta z)^2} \quad (245)$$

¹ LEGRAS J. |1956,1,p.26|



3.5.2/ Notations utilisées:

* Notations utilisées: Dans la suite, en vue de la programmation, nous utiliserons les notations suivantes:

$$\begin{array}{lll} \rho_{gu} = \text{RGU} & D_g = \text{DG} & \Delta z = H \\ \rho_{lu} = \text{RLU} & D_l = \text{DL} & \Delta t = \text{DT} \end{array}$$

3.5.3/ Ecriture des équations discrétisées:

* Ecriture de l'équation (240) discrétisée: Pour un point intérieur du domaine, en utilisant les formules exposées ci-dessus, l'équation (240) peut alors se mettre sous la forme:

- à l'instant i et au point j :

$$\frac{\text{RLU}_{i,j} - \text{RLU}_{i-1,j}}{\text{DT}} = \frac{\text{DL}}{H^2} \cdot (\text{RLU}_{i,j-1} - 2 \cdot \text{RLU}_{i,j} + \text{RLU}_{i,j+1}) + A \cdot \ln\left(\frac{\text{RGU}_{i-1,j}}{\text{RLU}_{i-1,j}}\right) + B$$

ce qui peut se mettre sous la forme:

$$\begin{aligned} & \text{RLU}_{i,j-1} \left(-\frac{\text{DL}}{2}\right) + \text{RLU}_{i,j} \left(1/\text{DT} + 2\text{DL}/H^2\right) + \text{RLU}_{i,j+1} \left(-\frac{\text{DL}}{2}\right) \\ & = \frac{1}{\text{DT}} \cdot \text{RLU}_{i-1,j} + A \cdot \ln\left(\frac{\text{RGU}_{i-1,j}}{\text{RLU}_{i-1,j}}\right) + B \end{aligned} \quad (246)$$

* Ecriture de l'équation (239) discrétisée: De la même façon, pour l'équation (239), il vient, à l'instant i et au point j :

$$\begin{aligned} & \text{RGU}_{i,j-1} \left(-\frac{\text{DG}}{\text{H}^2}\right) + \text{RGU}_{i,j} \left(1/\text{DT} + 2\text{DG}/\text{H}^2\right) + \text{RGU}_{i,j+1} \left(-\frac{\text{DG}}{\text{H}^2}\right) \quad (247) \\ & = \frac{1}{\text{DT}} \cdot \text{RGU}_{i-1,j} - \text{A} \cdot \ln\left(\frac{\text{RGU}_{i-1,j}}{\text{RLU}_{i-1,j}}\right) + \text{B} \end{aligned}$$

* Ecriture de l'équation (246) aux points limites:

+ Ecriture de (246) à la limite supérieure j=1:

La condition de flux nul à la limite supérieure, peut se traduire par : $\text{RLU}_{i,0} = \text{RLU}_{i,1}$ le point i,0 est un point fictif situé au dessus de la colonne (cf Fig.IV.1), il vient donc:

$$\begin{aligned} & \text{RLU}_{i,1} \left(1/\text{DT} + \text{DL}/\text{H}^2\right) + \text{RLU}_{i,2} \left(-\frac{\text{DL}}{\text{H}^2}\right) \\ & = \frac{1}{\text{DT}} \cdot \text{RLU}_{i-1,1} + \text{A} \cdot \ln\left(\frac{\text{RGU}_{i-1,1}}{\text{RLU}_{i-1,1}}\right) + \text{B} \quad (248) \end{aligned}$$

+ Ecriture de (246) à la limite inférieure j=N:

De la même façon, la condition de flux nul à la limite inférieure s'exprime par: $\text{RLU}_{i,N} = \text{RLU}_{i,N+1}$, le point i,N+1 est un point fictif au dessous de la colonne (cf Fig.IV.1):

D'où l'équation:

$$\begin{aligned} & \text{RLU}_{i,N-1} \left(-\frac{\text{DL}}{\text{H}^2}\right) + \text{RLU}_{i,N} \left(1/\text{DT} + \text{DL}/\text{H}^2\right) \\ & = \frac{1}{\text{DT}} \cdot \text{RLU}_{i-1,N} + \text{A} \cdot \ln\left(\frac{\text{RGU}_{i-1,N}}{\text{RLU}_{i-1,N}}\right) + \text{B} \quad (249) \end{aligned}$$

* Ecriture de l'équation (247) aux points limites:

+ Ecriture de (247) à la limite supérieure j=2:

La condition à la limite supérieure est:

$$\text{RGU}_{i,1} = \text{ROG}$$

D'où l'équation:

$$\begin{aligned} & \text{RGU}_{i,2} \left(1/\text{DT} + 2 \cdot \text{DG}/\text{H}^2\right) + \text{RGU}_{i,3} \left(-\frac{\text{DG}}{\text{H}^2}\right) = \\ & \frac{\text{DG}}{\text{H}^2} \cdot \text{ROG} + \frac{1}{\text{DT}} \cdot \text{RGU}_{i-1,2} - \text{A} \cdot \ln\left(\frac{\text{RGU}_{i-1,2}}{\text{RLU}_{i-1,2}}\right) - \text{B} \quad (250) \end{aligned}$$

+ Ecriture de (247) à la limite inférieure:

La condition à la limite inférieure se traduit par:

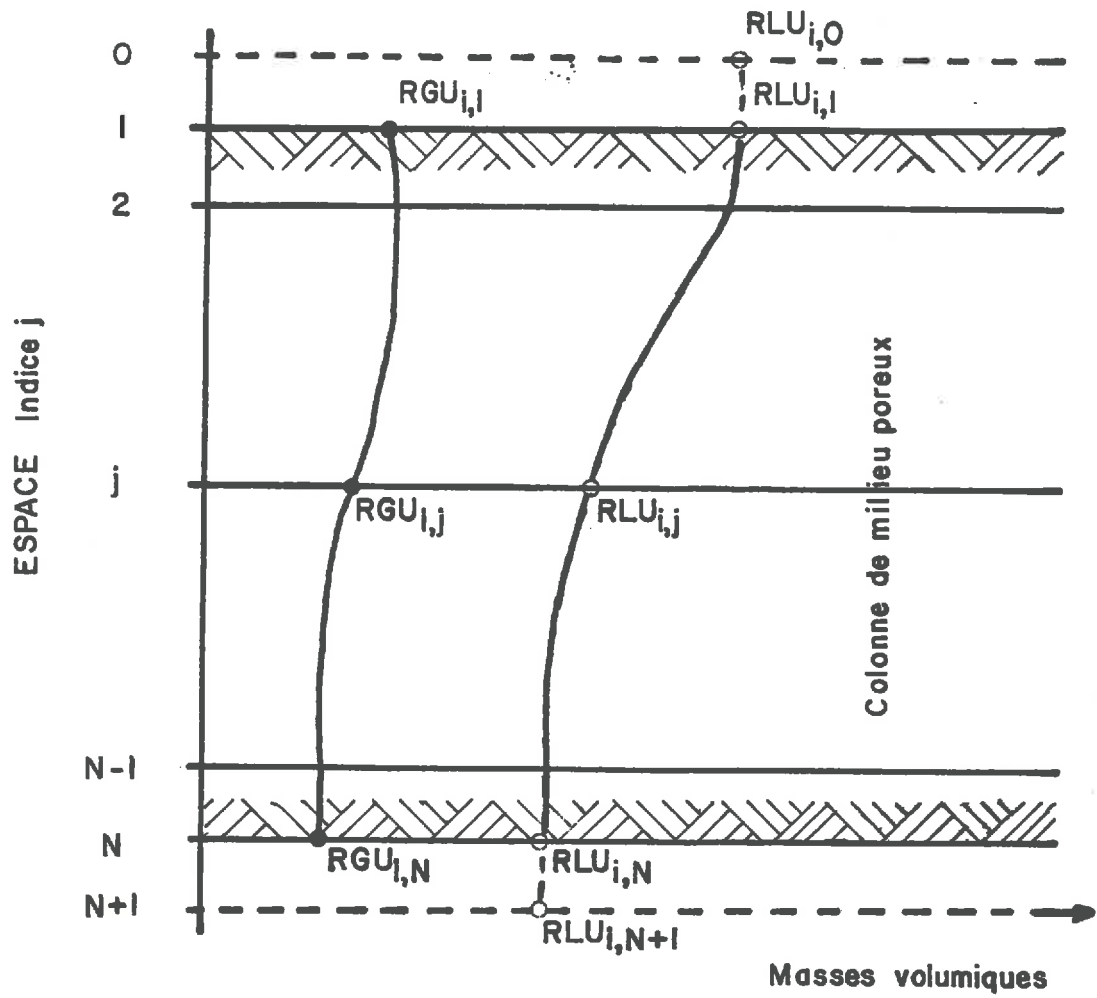


FIG. IV.1: Conditions aux limites

$$RGU_{i,N} = RGO$$

D'où l'expression au point N-1:

$$\begin{aligned} &RGU_{i,N-2} \cdot \left(-\frac{DG}{H^2}\right) + RGU_{i,N-1} \cdot (1/DT + 2 \cdot DG/H^2) \\ &= RGO \cdot DG/H^2 + \frac{1}{DT} \cdot RGU_{i-1,N-1} - A \cdot \ln\left(\frac{RGU_{i-1,N-1}}{RLU_{i-1,N-1}}\right) - B \quad (251) \end{aligned}$$

3.6/ PROGRAMMATION:

L'écriture des équations (246) et (247) aux points intérieurs du maillage et des équations (248), (249), (250) et (251) aux limites de la colonne de sol, à un instant donné, conduit à l'écriture de deux systèmes linéaires indépendants de la forme:

$$\begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} RGU \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} C \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} RLU \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D \end{bmatrix}$$

Les matrices colonnes $\begin{bmatrix} RGU \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} RLU \end{bmatrix}$ sont les inconnues du système à l'instant i .

Les matrices $\begin{bmatrix} A \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} C \end{bmatrix}$ sont formées des coefficients qui apparaissent au premier membre des équations (246) à (251), ces matrices sont des matrices bande symétriques d'ordre N .

Les matrices colonnes $\begin{bmatrix} B \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} D \end{bmatrix}$ sont formées des seconds membres des équations (246) à (251). Dans ces matrices apparaissent les valeurs de RGU et RLU calculées à l'instant $i - 1$; nous noterons:

$$RGU_{i-1,j} = RG(j) \quad (254)$$

$$RLU_{i-1,j} = RL(j) \quad (255)$$

$$B + A \cdot \ln\left(\frac{RGU_{i-1,j}}{RLU_{i-1,j}}\right) = AA(j) \quad (256)$$

Les matrices A,B et C,D sont données respectivement en figure IV. 2 et IV.3.

Pour chaque pas de temps,les deux systèmes linéaires sont résolus,les inversions de matrices sont effectuées par élimination de Gauss.La résolution de ces systèmes nous donne alors accès au profil de masse volumique apparente de l'espèce chimique u en phase gazeuse et dissoute.Lorsque le système a été résolu à un instant donné,il y a progression dans le temps.A l'instant suivant les conditions à la limite supérieure sont réévaluées;les variables calculées à l'instant précédent deviennent alors des constantes du modèle utilisées dans les calculs de $[B]$ et $[D]$.

La résolution numérique de ce problème est effectuée par un programme écrit en langage FORTRAN,sa structure générale est donnée dans l'organigramme figure IV.4.

Le listing du programme est donné en annexe IV.1.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1/DT+2.DG/H^2 & \dots & -DG/H^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & -DG/H^2 & \dots & 1/DT+2.DG/H^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -DG/H^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1/DT+2.DG/H^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -DG/H^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} RGU_{i,1} \\ RGU_{i,2} \\ \vdots \\ RGU_{i,j} \\ \vdots \\ RGU_{i,N-1} \\ RGU_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ROG \\ DG/H^2 \cdot ROG + RG(2)/DT \\ \vdots \\ - AA(2) \\ \vdots \\ RG(j)/DT - AA(j) \\ \vdots \\ DG/H^2 \cdot RGO + RG(N-1)/DT \\ \vdots \\ - AA(N-1) \\ RGO \end{bmatrix} \quad \text{MATRICE B}$$

0

0

MATRICE A

FIG. IV.2 : REPRESENTATION DES MATRICES A ET B

$$\left[\begin{array}{ccc}
 \frac{1}{DT} + \frac{DL}{H^2} & & \\
 & \ddots & \\
 & & \frac{1}{DT} + \frac{DL}{H^2} \\
 & & & \ddots & \\
 & & & & \frac{1}{DT} + \frac{DL}{H^2} \\
 & & & & & \ddots & \\
 & & & & & & \frac{1}{DT} + \frac{DL}{H^2}
 \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c}
 RLU_{i,1} \\
 \\ \\ \\ \\ \\ \\
 RLU_{i,N}
 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c}
 \frac{RL(i)}{DT} + A \cdot \frac{1}{DT} \frac{RG(i)}{RL(i)} + B \\
 \\ \\ \\ \\ \\ \\
 \frac{RL(N)}{DT} + A \cdot \frac{1}{DT} \frac{RG(N)}{RL(N)} + B
 \end{array} \right] \text{ MATRICE D}$$

MATRICE C

FIG. IV.3 : REPRESENTATION DES MATRICES C ET D

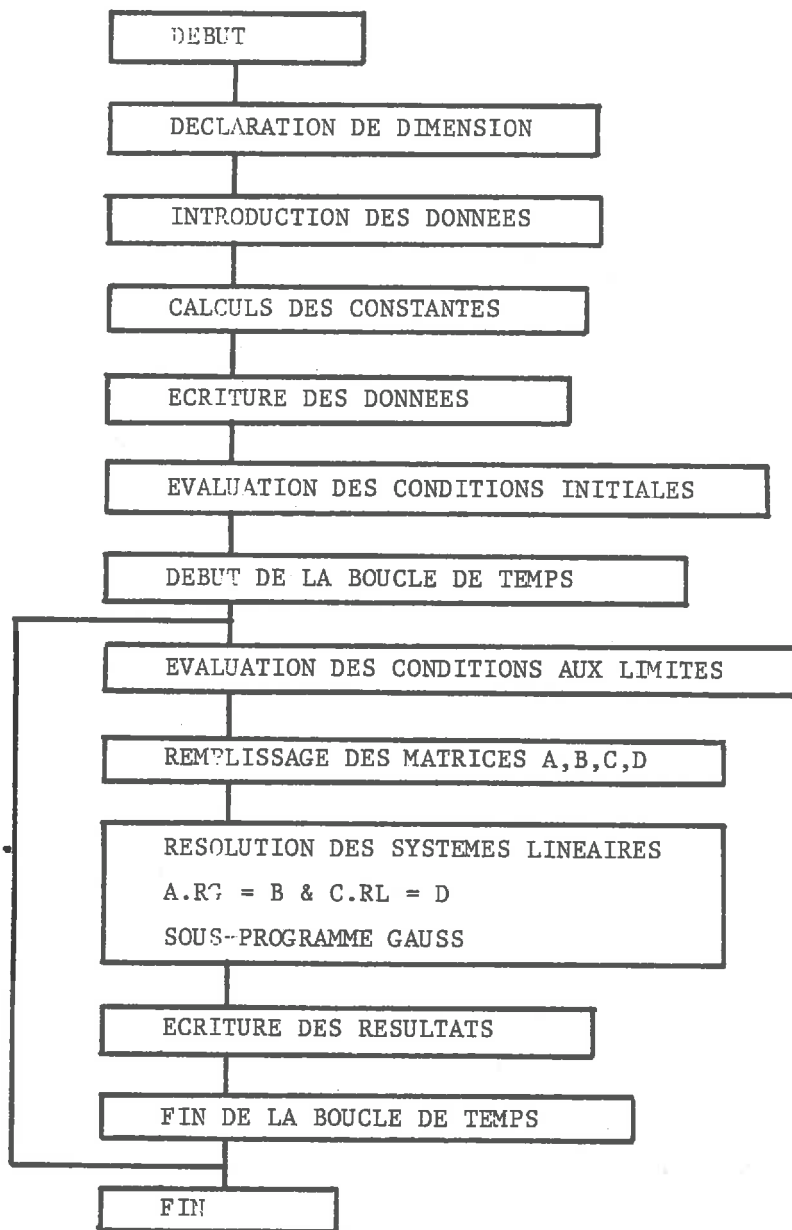


FIG.IV.4: Structure du programme de simulation de diffusion et dissolution d'un gaz dans un sol Programme DIFS

4/ SIMULATION DE LA DIFFUSION ET DE LA DISSOLUTION DU BROMURE DE MÉTHYLE DANS LA PHASE LIQUIDE D'UNE COLONNE DE SOL:

4.1/ PRESENTATION DE L'ETUDE DE CAS

La simulation que nous nous proposons d'exposer concerne l'évolution des transferts d'un gaz dans une colonne de sol. Ces transferts qui s'effectuent tout d'abord en phase gazeuse, intéressent par la suite la phase liquide du fait d'une dissolution possible du gaz en phase liquide.

Le modèle de simulation est une colonne de sol de 0,39 mètre de hauteur, le problème étant traité unidirectionnellement, le diamètre de la colonne n'est pas un facteur intervenant dans l'étude.

4.1.1/ Coefficients du modèle:

Suite aux résultats donnés dans les parties III et IV l'étude de simulation portera sur le bromure de méthyle dont les coefficients phénoménologiques de diffusion et de dissolution sont connus:

Les différents coefficients utilisés sont:

- d_g coefficient de diffusion du bromure de méthyle dans l'air:

$$d_g = 9,028.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

- d_l coefficient de diffusion du bromure de méthyle dans l'eau:

$$d_l = 1,35.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

- K coefficient de la loi de Henry pour le bromure de méthyle :

$$K = 5,871.10^6 \text{ pascal.kg/kg}$$

La température supposée de la colonne est de 21°C, les coefficients donnés précédemment le sont à cette température.

En ce qui concerne la dissolution, on adoptera les conditions de l'expérience 14 (cf. Pl. III.14): teneur en eau 17,3%, masse volumique apparente du milieu poreux 1600 kg/m³; ce qui correspond à une valeur de $n_1 = 0,119$.

Pour pouvoir utiliser la relation de dissolution en dehors du domaine de linéarité, on approximera la courbe de la

figure B de la planche III.14 par une droite pour une force thermodynamique inférieure à 30 J/(mole.kg) et par une parabole pour une force thermodynamique supérieure. Cette approximation est représentée en pointillé sur la figure B de la planche III.14; elle correspond aux relations:

Pour $FT \leq 30$ J/(mole.kg):

$$J_d = 0,85.10^{-6}.FT \quad (257)$$

Pour $FT > 30$ J/(mole.kg):

$$J_d = 1,725.10^{-8}.FT^2 - 0,185.10^{-6}.FT + 2.10^{-5} \quad (258)$$

Ce qui donne pour l'expression de L_{bb} en dissolution:

Pour $FT \leq 30$ J/(mole.kg):

$$L_{bb} = 0,85.10^{-6} \quad (259)$$

Pour $FT > 30$ J/(mole.kg):

$$L_{bb} = 3,45.10^{-8}.FT - 0,185.10^{-6} \quad (260)$$

Cette façon d'opérer permet d'étendre le modèle mathématique au-delà du cadre de la Thermodynamique du Non-Equilibre linéaire.

En l'absence de résultats sur l'évaporation c'est-à-dire le passage de l'état dissous à l'état gazeux on prendra comme coefficient en évaporation:

$$L_{bb} = 0,85.10^{-6}$$

4.1.2/ Conditions initiales et conditions aux limites:

Comme condition initiale, on admettra à l'instant $t=0$ la présence en phase gazeuse d'une très faible quantité de gaz à une pression partielle de 10 Pa; cette valeur nécessaire pour démarrer l'activation du programme, est par la suite sans influence sur les résultats.

Au plan des conditions aux limites, la simulation consiste à imposer une certaine pression partielle de bromure de méthyle à la surface de la colonne de sol, cette pression partielle évolue suivant un scénario comportant trois périodes qui traduisent l'évolution aux limites de la variable d'état masse volumique apparente du bromure de méthyle en phase gazeuse.

Nous donnons en figure IV.5 une schématisation du scénario envisagé.

Les trois périodes sont les suivantes:

- la première période correspond à une augmentation linéaire de la pression partielle du bromure de méthyle à la surface de un pascal par seconde durant une heure; ce qui nous amène alors à un maximum de 3610 pascals,
- la seconde période est une décroissance de cette pression partielle d'un pascal par seconde durant une heure,
- la troisième période est une phase où la pression partielle de bromure de méthyle à la surface du sol n'évolue plus, elle est égale à la valeur initiale. La durée de cette période sera fonction des phénomènes qui se déroulent dans la colonne, en effet le retour aux conditions d'équilibre est très long en phase liquide.

A la limite inférieure de la colonne la pression partielle du bromure de méthyle reste constamment égale à la pression initiale.

Les conditions aux limites portant sur la masse volumique apparente du bromure de méthyle dissous en phase liquide, sont des conditions de flux, en effet on suppose qu'il n'y a pas de mouvement des masses liquides aux extrémités, les flux de matière sont alors nuls.

Il est à noter que l'on peut sans grande modification du programme introduire tout autre scénario de conditions aux limites et en particulier des résultats de mesures expérimentales sur les pressions partielles de bromure de méthyle mesurées aux extrémités de telles colonnes.

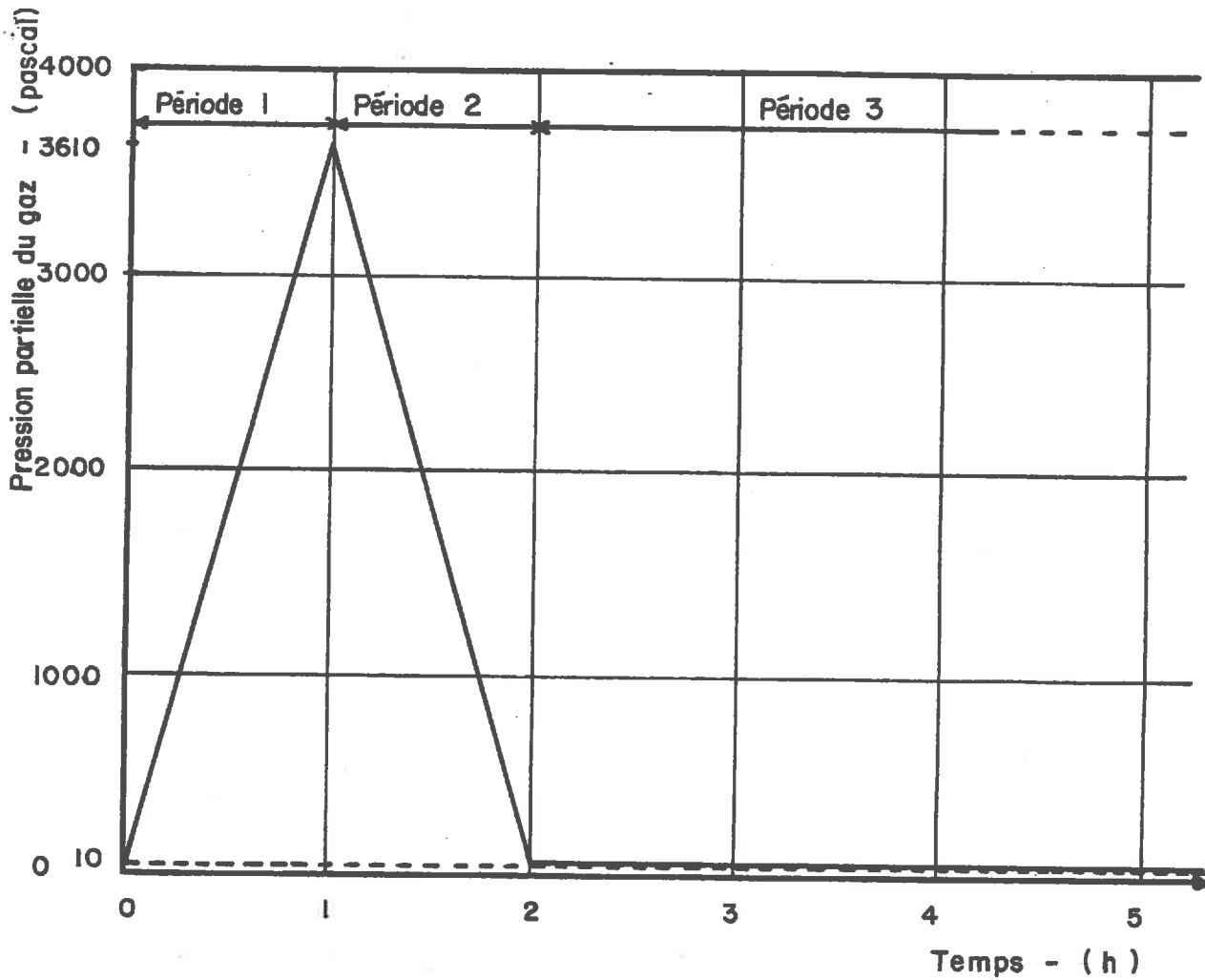
4.2/ PRESENTATION DES RESULTATS:

Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 représentent l'évolution des profils de pression partielle du bromure de méthyle, la simulation calculant les valeurs tout les centimètres.

- La figure IV.6 nous donne tout les quarts d'heure le profil pendant la période d'accroissement de la pression partielle en surface (période 1).

- La figure IV.7 nous donne les différents profils durant la période de décroissance de la pression partielle en surface, les profils sont aussi donnés tout les quarts d'heure.

- La figure IV.8 donne l'évolution pendant la troisième période durant laquelle la pression partielle du bromure de méthyle à la surface de la colonne reste égale à 10 pascals. Les profils évoluent à long terme vers des



— Surface de la colonne
---- Base de la colonne

FIG: IV.5 : Variation de la pression partielle du CH Br aux extrémités de la colonne

conditions d'équilibre qui correspondent à un retour à une pression partielle du bromure de méthyle dans la colonne égale à 10 pascals. On notera le changement d'échelle horizontale entre les figures IV.6 et IV.7 et la figure IV.8.

Les figures IV.9, IV.10 et IV.11 représentent l'évolution des profils de concentration massique du bromure de méthyle en phase liquide.

- La figure IV.9 représente l'évolution des profils de concentration en bromure de méthyle dissous durant la première période.

- La figure IV.10 représente l'évolution des profils de concentration en bromure de méthyle dissous durant la deuxième période.

- Enfin nous avons représenté en figure IV.11 la période de stabilisation durant une dizaine d'heures.

La figure IV.12 donne l'évolution des profils de la force thermodynamique de dissolution dans la colonne à divers instants de la simulation.

La figure IV.13 donne l'évolution de la quantité de bromure de méthyle présent en phase liquide ou gazeuse durant dix heures. L'échelle de gauche est relative au bromure de méthyle en phase gazeuse et l'échelle de droite au bromure de méthyle en phase liquide.

Pour mettre en évidence l'importance relative des différents phénomènes mis en jeu, nous présentons figure IV.14 l'évolution de la masse de bromure de méthyle gazeux pour trois simulations correspondant aux mêmes conditions initiales et aux limites avec des jeux de coefficients différents.

- Simulation avec diffusion et dissolution (courbe en trait continu sur la figure IV.14). Cette simulation correspond aux coefficients du paragraphe 4.1.1 et à la courbe en trait continu de la figure IV.13.

- Simulation avec diffusion en phase gazeuse et dissolution, sans diffusion en phase liquide (courbe en pointillé sur la figure IV.14) on a adopté $d_1 = 0$.

- Simulation sans dissolution (courbe en trait mixte sur la figure IV.14). On a alors pris $L_{bb} = 0$.

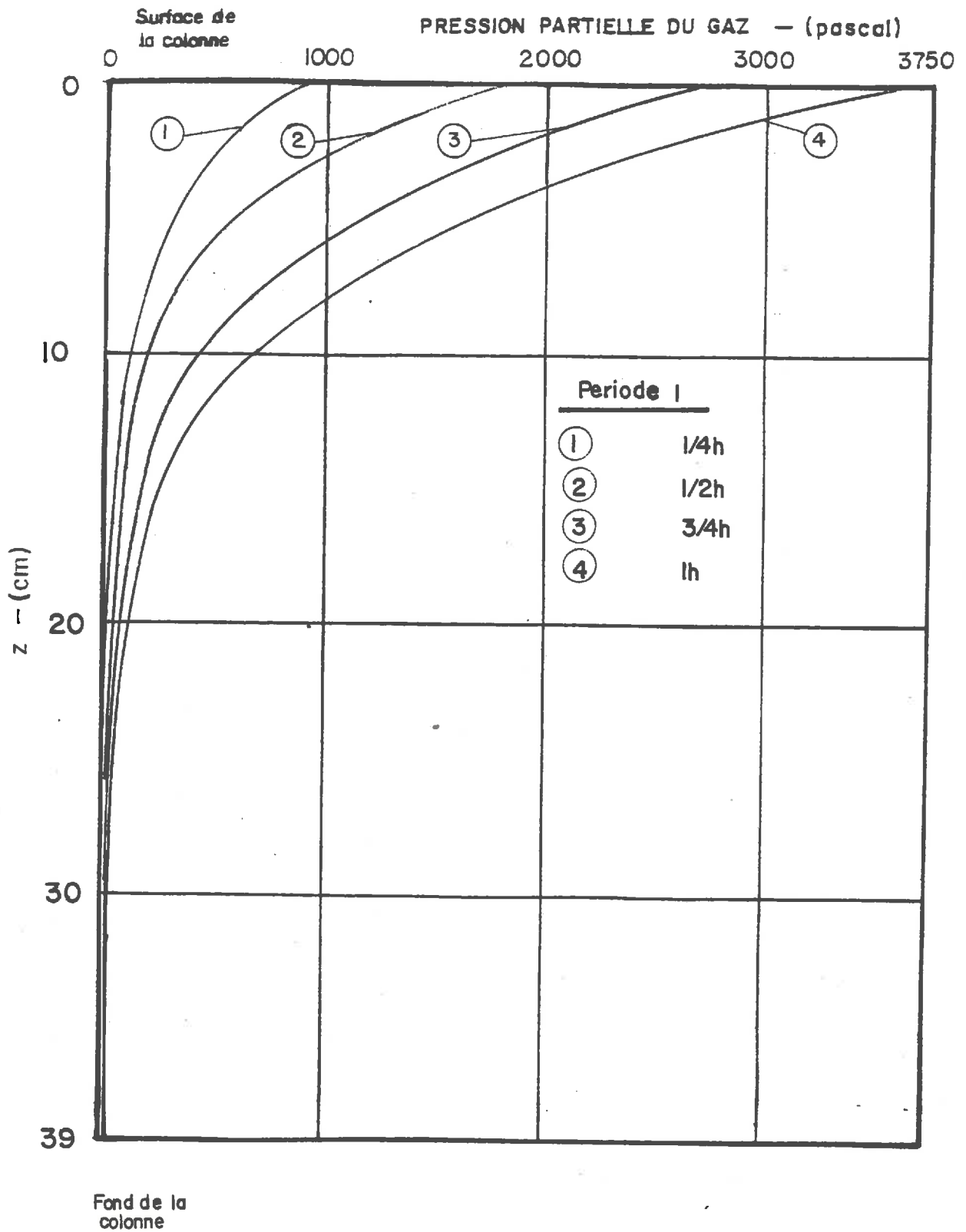


FIG. IV. 6 : Evolution des profils de pression partielle du bromure de méthyle dans la colonne

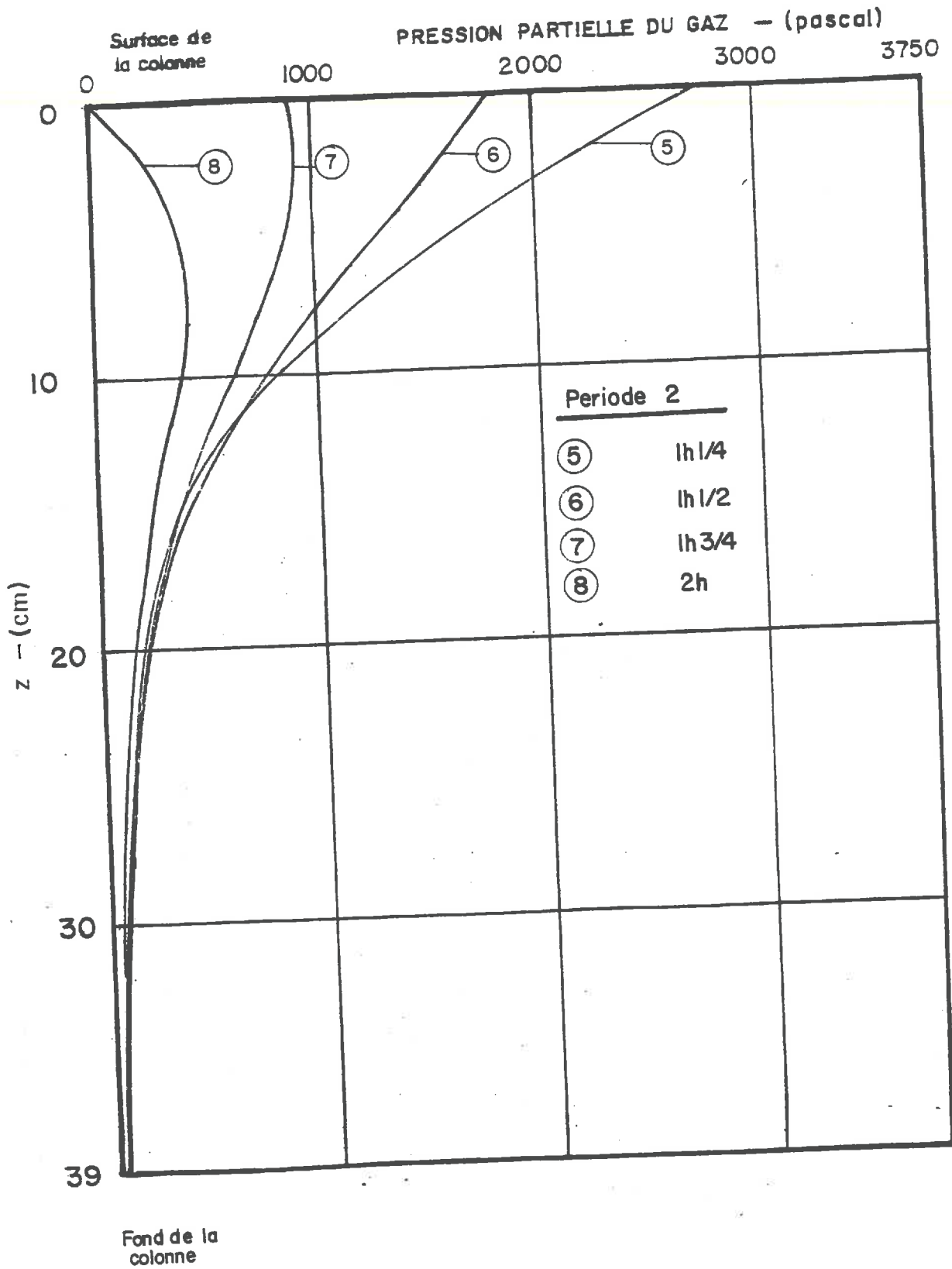


FIG. IV.7 : Evolution des profils de pression partielle du bromure de méthyle dans la colonne

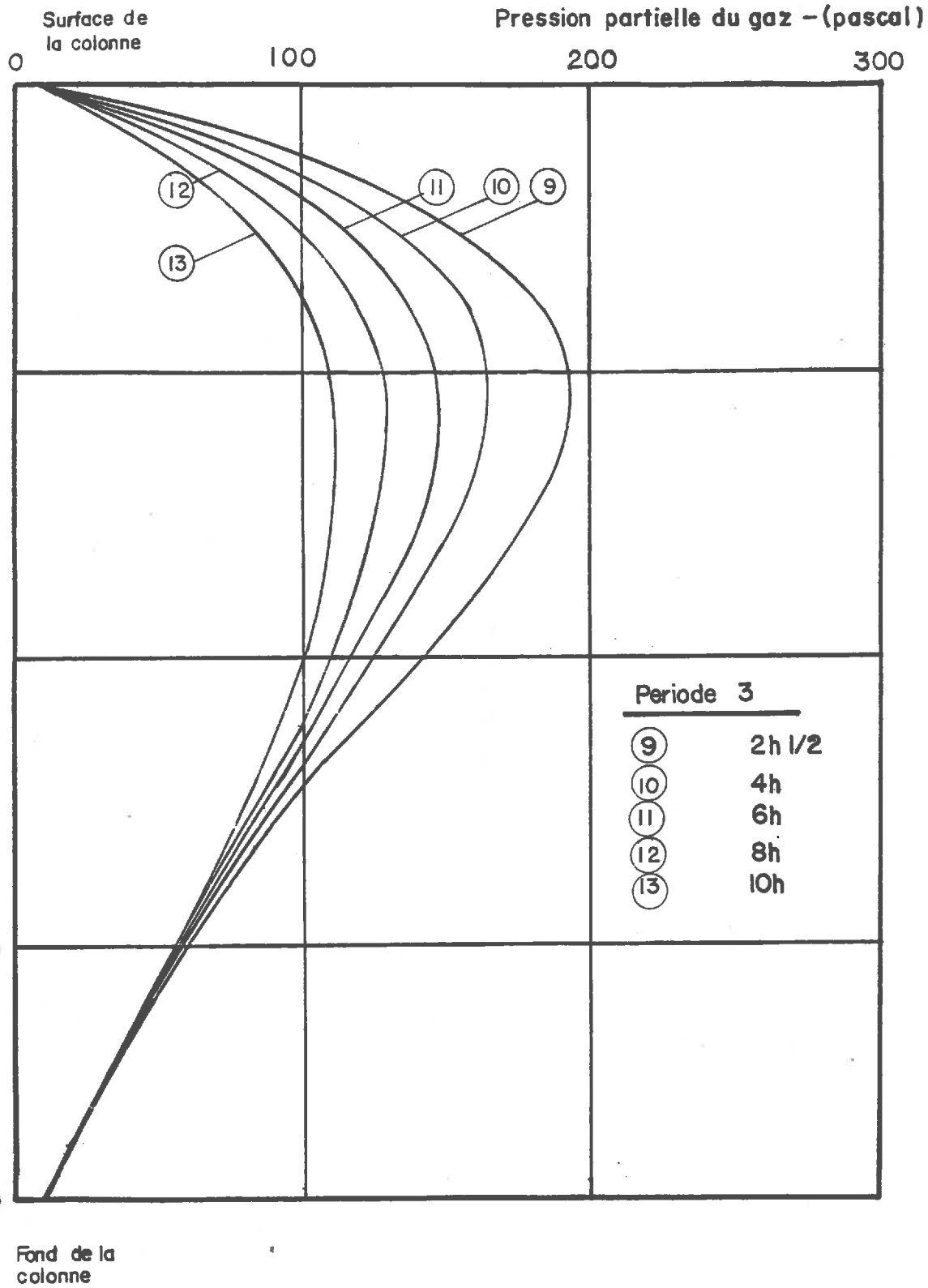


FIG. IV. 8 : Evolution des profils de pression partielle du bromure de methyle dans la colonne

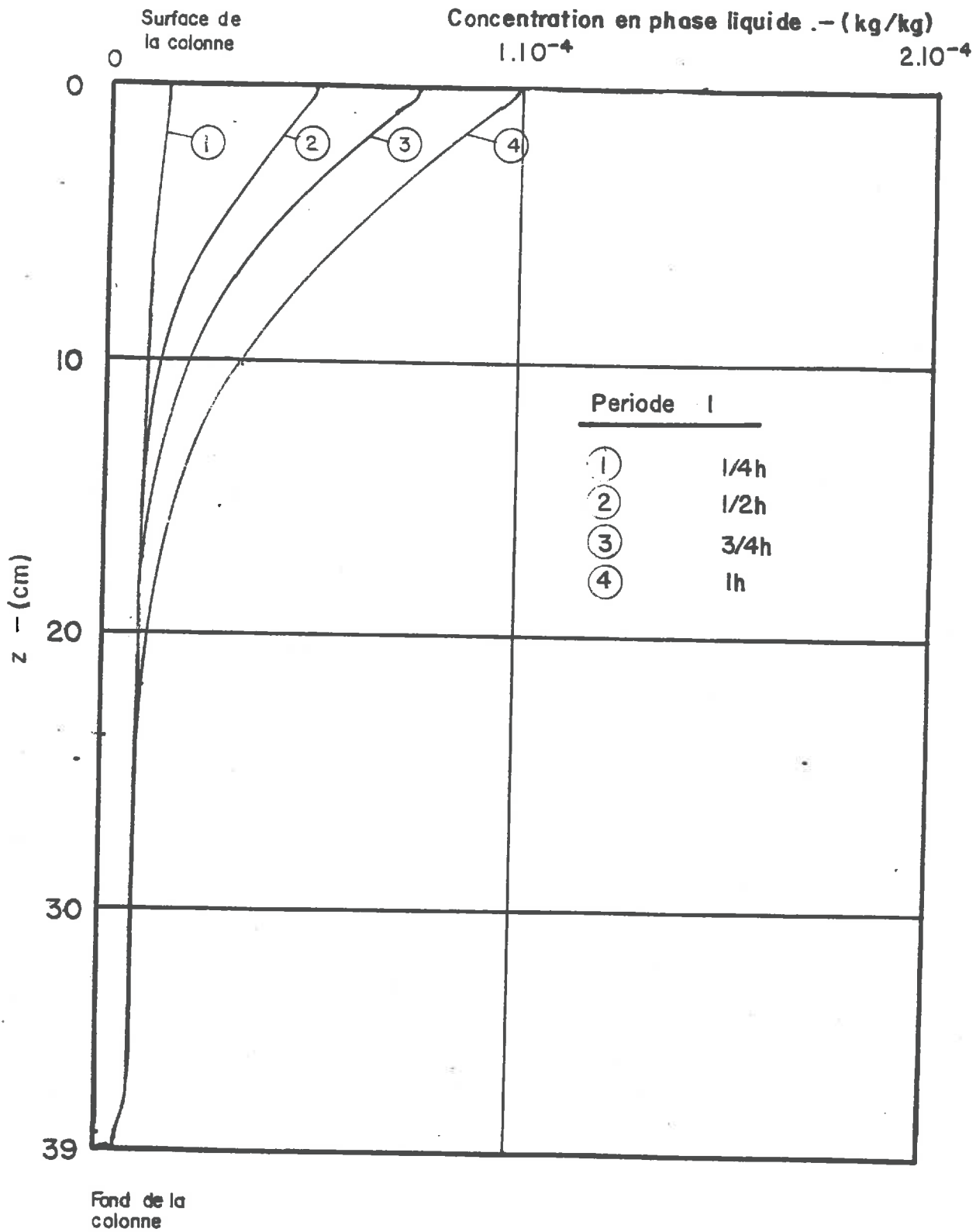


FIG. IV.9 : Evolution des profils de concentration de CH_3Br en phase liquide dans la colonne

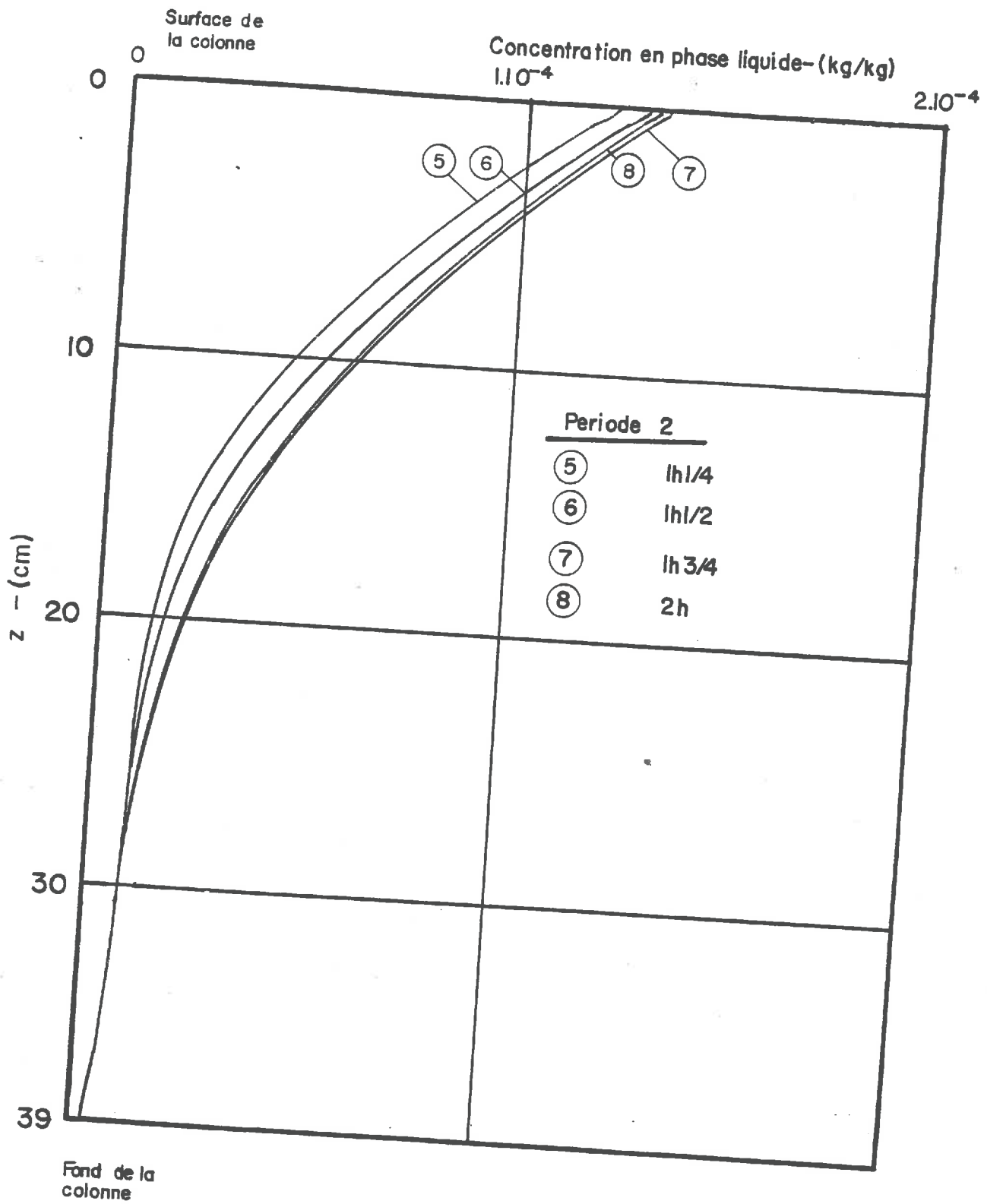


FIG. IV.10: Evolution des profils de concentration de CH₃Br en phase liquide dans la colonne

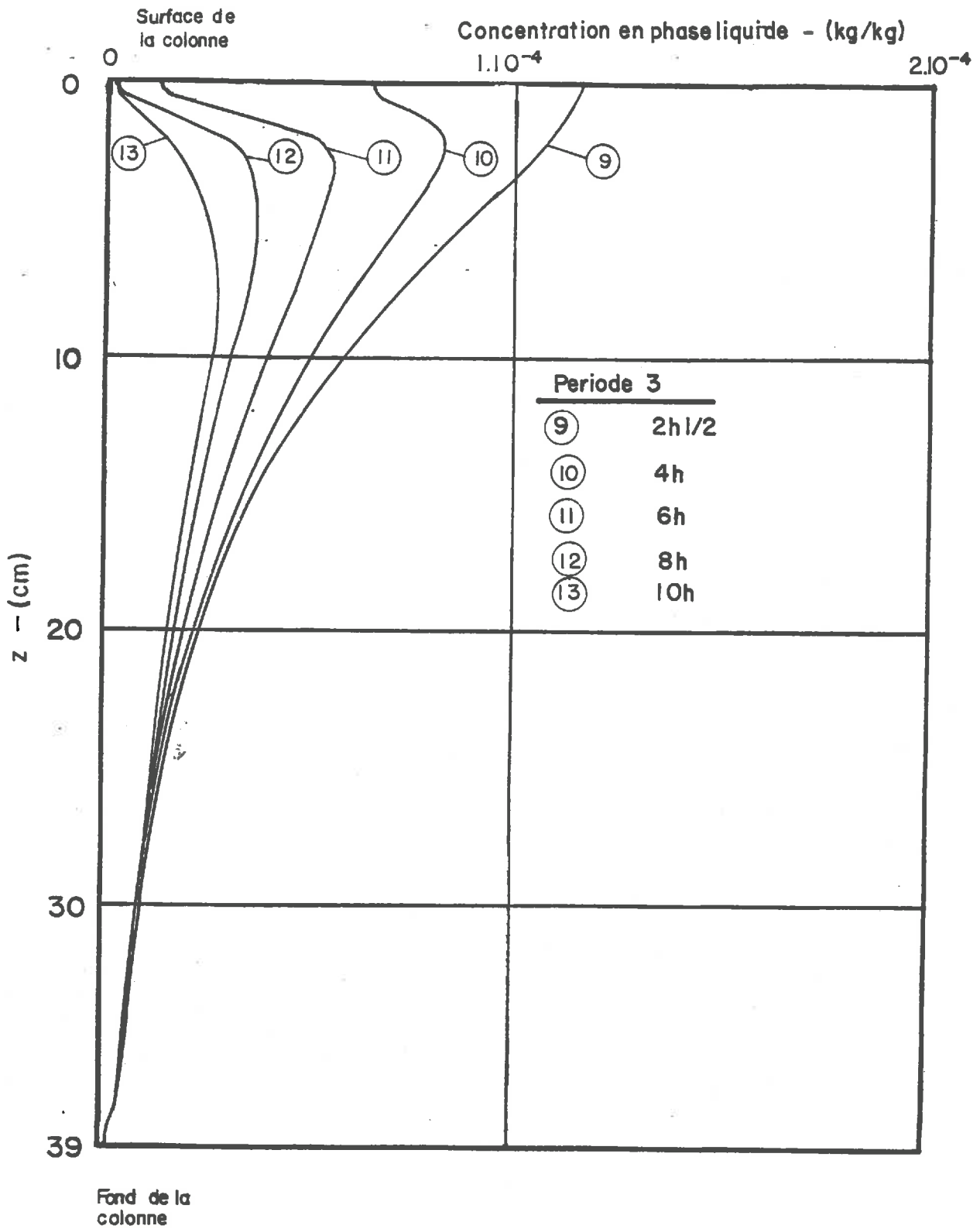


FIG. IV.11: Evolution des profils de concentration de CH_3Br en phase liquide dans la colonne

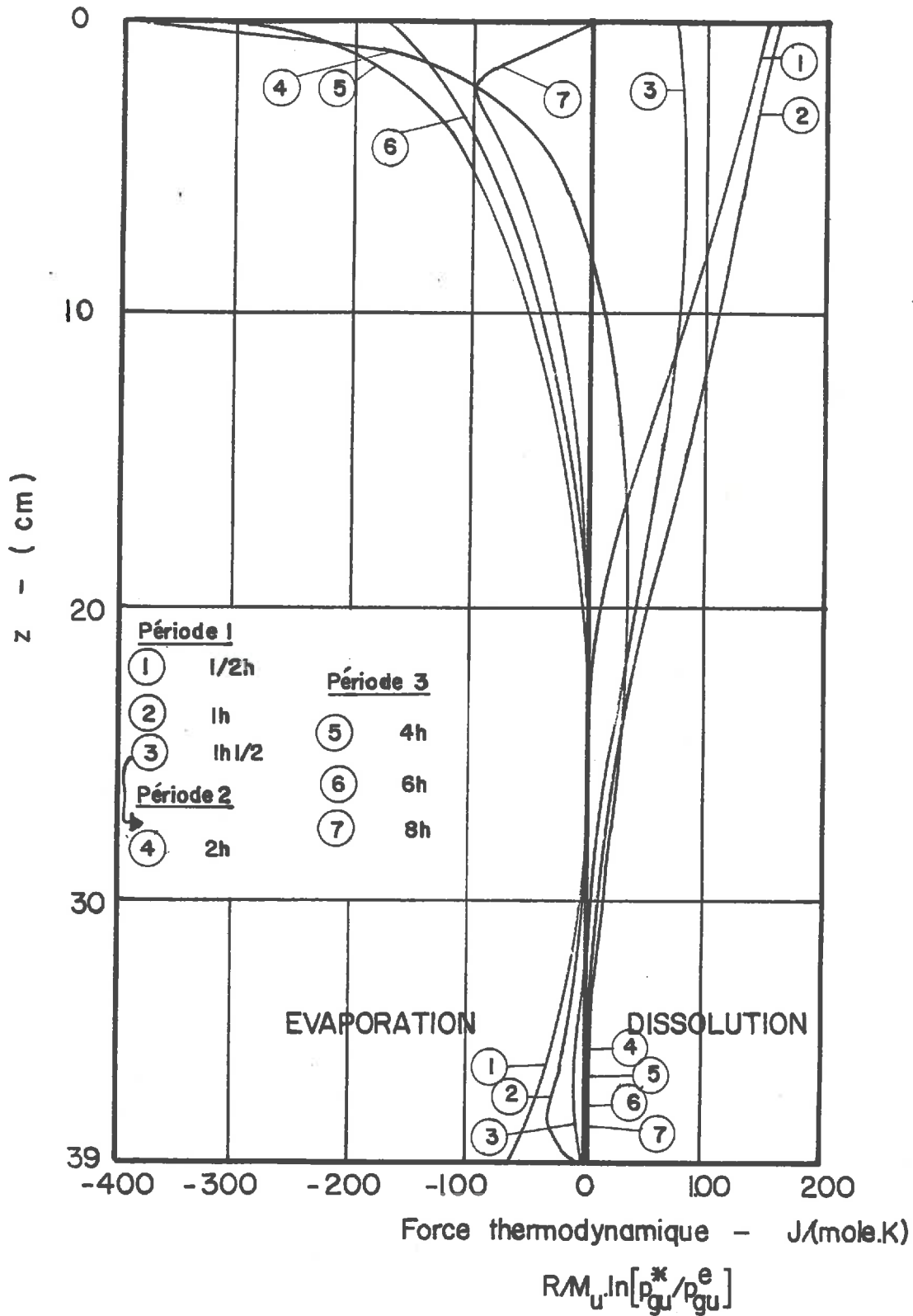


FIG.IV.12: Profils de force thermodynamique

$$R/M_u \ln [p_{gu}^*/(K.C_u)]$$

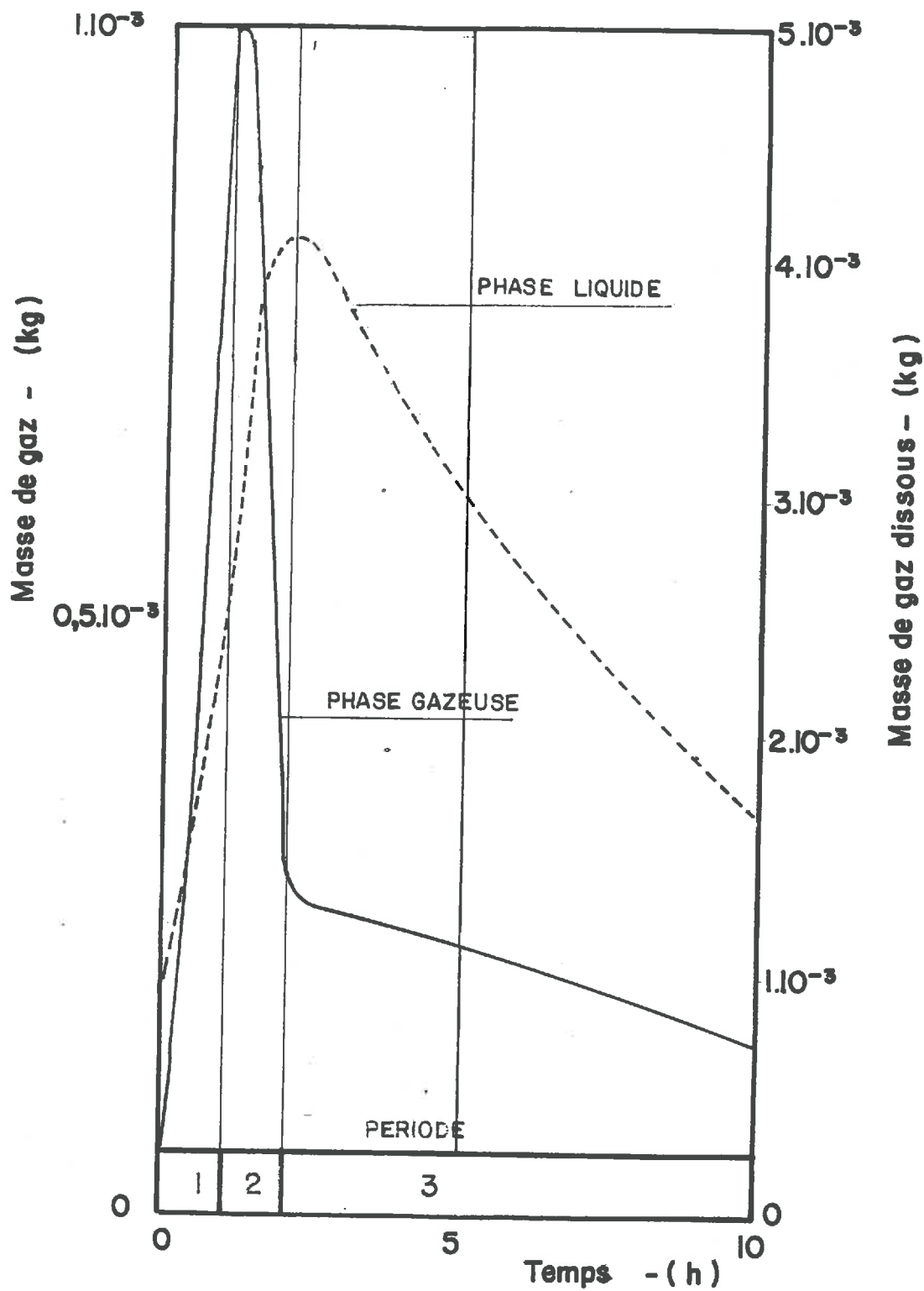


FIG. IV. 13: Variation des quantités de CH_3Br présent dans la colonne.

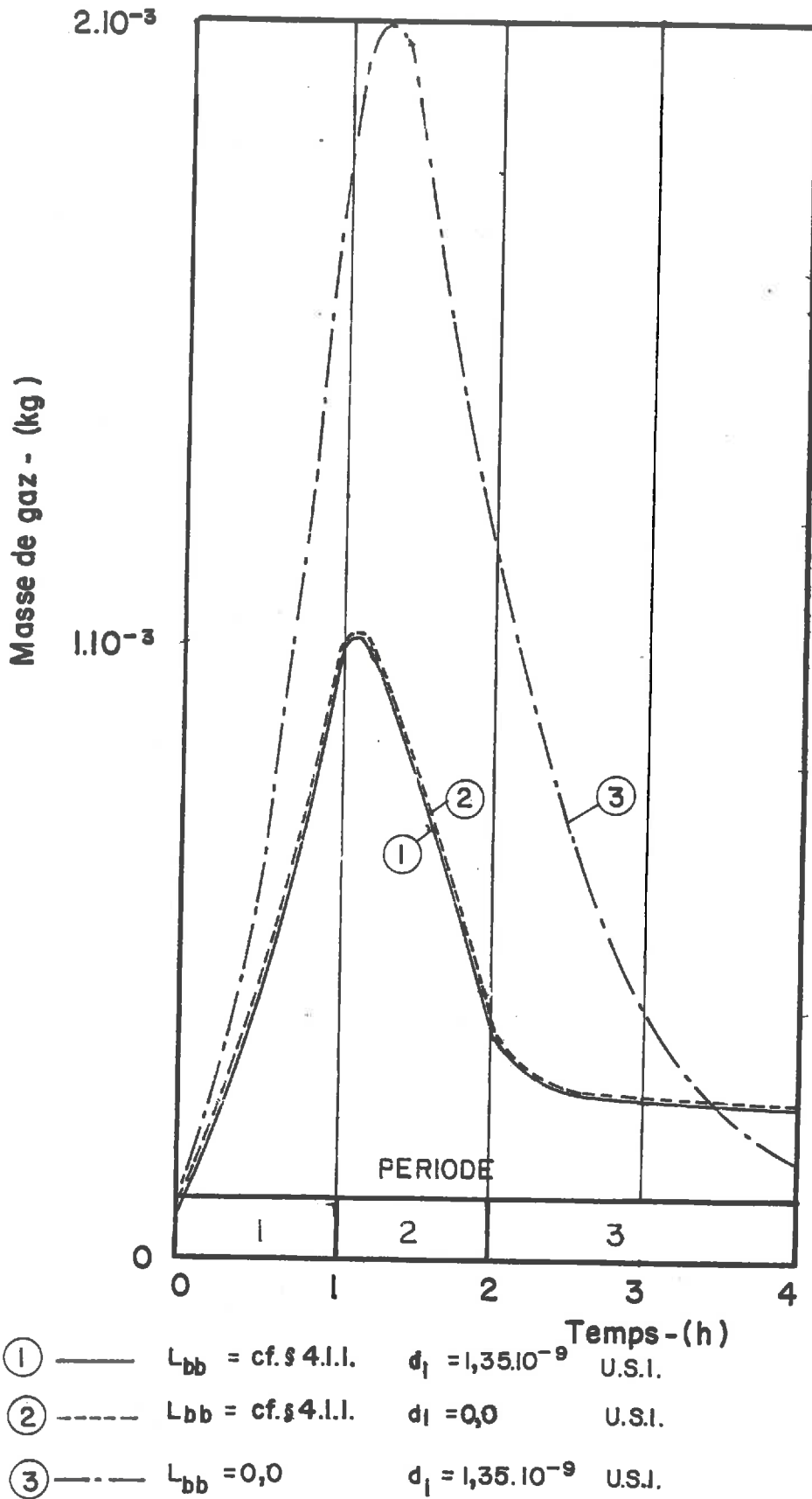


FIG. IV.14 : Evolutions de la quantité de CH_3Br en phase gazeuse -
Pour diverses valeurs des coefficients

4.3/ DISCUSSION DES RESULTATS:

4.3.1/ Pénétration du bromure de méthyle en phase gazeuse:

Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 illustrent la pénétration du bromure de méthyle en phase gazeuse dans la colonne de sol. On observe au cours de la première période (Fig. IV.6) l'augmentation de la pression à la surface qui atteint à la fin de cette période 3610 Pa, puis au cours de la période 2 (Fig. IV.7) la diminution de cette pression pour atteindre 10 Pa, pression qui est maintenue à la surface pendant la période 3 (Fig. IV.9).

On peut noter sur ces figures que la pénétration du gaz n'est vraiment sensible que dans une couche d'approximativement 20 cm d'épaisseur. Cette pénétration peu étendue est due à la faible valeur de l'espace laissé libre par la phase liquide (pour une teneur en eau de 17,3%, $n_1 = 0,119$); conformément à la relation (230), le coefficient de diffusion D_g est faible.

La figure IV.13 montre que le phénomène de pénétration du bromure de méthyle en phase gazeuse ne présente pratiquement pas "d'inertie". Le maximum de la masse de gaz coïncide pratiquement avec la fin de la première période. De même l'arrêt de la variation rapide de la masse de gaz intervient presque immédiatement à la fin de la période 2. Pendant la période 3, la masse du gaz présent dans la colonne décroît sous l'action de la diffusion aux extrémités de la colonne; on peut en effet constater sur la figure IV.8 que les gradients de pression partielle du bromure de méthyle aux extrémités de la colonne provoquent des flux de matière dirigés vers l'extérieur.

La diffusion est ralentie par le phénomène de dissolution. La comparaison des courbes 1 et 3 de la figure IV.14 montre l'importance du phénomène de dissolution dans la pénétration de la phase gazeuse; la dissolution modifie les profils de pression partielle du gaz dans la colonne et par voie de conséquence la masse de gaz dans la colonne.

4.3.2/ Persistance du bromure de méthyle en phase liquide:

Les profils de concentration du bromure de méthyle en phase liquide obtenus lors des simulations effectuées avec $d_1 = 1,35 \cdot 10^{-9}$ (U.S.I.) et $d_1 = 0$ sont pratiquement identiques. Ceci est illustré sur la figure IV.14 par une même évolution des masses de gaz (courbes 1 et 2). Cette première remarque permet d'affirmer que la diffusion en phase liquide

est très lente par rapport aux autres phénomènes et que les profils de concentration en phase liquide du bromure de méthyle s'établissent sous l'effet de la dissolution.

Les profils de concentration du bromure de méthyle en phase liquide se déplacent au cours de la période 1 dans le sens d'une augmentation (Fig. IV.9) puis se stabilisent pendant la période 2 (Fig. IV.10) pour se déplacer ensuite dans le sens d'une diminution (Fig. IV.11). Pour comprendre cette évolution, il faut considérer les profils de force thermodynamique de la figure IV.12. On constate en effet sur cette figure que pendant la période 1, la force thermodynamique est positive (la pression partielle du gaz est supérieure à la pression d'équilibre); il y a donc dissolution dans toute la colonne. Au cours de la période 2 pour un temps compris entre 1h45 et 2 h, la force thermodynamique devient négative au voisinage de la surface du sol, dans la partie supérieure de la colonne il y a évaporation, dans la partie inférieure de la colonne il y a dissolution; cet instant correspond à l'inversion ^{du sens d'évolution} des profils de la figure IV.10 (profils 7 et 8). On peut constater sur la figure IV.12 qu'au cours de la période 3, la zone où s'opère l'évaporation augmente, ce qui provoque un déplacement des profils de la figure IV.11 dans le sens d'une diminution des concentrations de bromure de méthyle en phase liquide dans la partie supérieure de la colonne.

On peut s'étonner au vu de la figure IV.12 que la force thermodynamique d'évaporation soit plus forte en valeur absolue que la force thermodynamique de dissolution. Ceci provient du choix du coefficient phénoménologique en évaporation. En l'absence de résultats, il a été pris $L_{bb} = 0,85 \cdot 10^{-6}$ (U.S.I.) en évaporation, ce qui est faible par rapport à la valeur adoptée en dissolution lorsque l'on est en dehors du domaine de linéarité (cf. § 4.1.1). Dans ces conditions, le taux d'évaporation est faible ce qui a tendance à réduire plus lentement la force thermodynamique d'évaporation.

L'examen des profils IV.9, IV.10 et IV.11 montre que l'augmentation de la concentration de bromure de méthyle n'est vraiment sensible que dans les vingt premiers centimètres de la colonne de sol.

En ce qui concerne la masse de gaz dissous, on peut constater sur la figure IV.13 que le maximum présente un retard d'environ une heure par rapport à la fin de la période 1 et que la décroissance de la masse de bromure de méthyle est beaucoup plus lente en phase liquide qu'en phase gazeuse. L'efficacité du bromure de méthyle est augmentée par ce "retard".

On peut estimer au vu de la figure IV.13 que la colonne revient à son état initial au bout d'une trentaine d'heures et donc que ^{le} bromure de méthyle introduit au cours de la période I est éliminé au bout de cette période.

CONCLUSION

En conclusion nous ferons le bilan des résultats acquis dans ce mémoire puis nous évoquerons les perspectives ouvertes par ce travail.

BILAN

Le modèle mathématique de la partie II nous a permis de replacer le phénomène de dissolution dans le cadre général des transferts dans les sols. Le modèle obtenu établit un couplage entre les transferts en phase gazeuse et liquide par l'intermédiaire du changement de phase.

L'approche par la Thermodynamique des Processus Irréversibles Linéaire a permis d'établir la relation phénoménologique qui régit la cinétique du changement de phase liquide - gaz, d'un constituant dans un sol et en particulier d'identifier la force thermodynamique de ce phénomène irréversible.

Un des résultats remarquable de l'analyse est de montrer qu'à partir des méthodes de la Thermodynamique des Processus Irréversibles Linéaire, il est possible de retrouver la loi de Darcy généralisée. Par un raisonnement purement thermodynamique les différents potentiels de transport de l'eau dans le sol: potentiel gravitaire, potentiel capillaire, potentiel dû à la pression de la phase gazeuse et le potentiel osmotique ont été mis en évidence.

Les expériences effectuées dans la partie III sur la dissolution du bromure de méthyle, vérifient au voisinage de l'équilibre la relation phénoménologique de dissolution établie dans la partie II. On notera que le domaine de linéarité est cependant réduit; pour la plupart des expériences réalisées, ce domaine correspond à des forces thermodynamiques inférieures à 20 (U.S.I.). Au delà, la relation n'est plus

linéaire et le problème de l'extension de la relation phénoménologique de dissolution à la Thermodynamique non linéaire est posé.

La méthode expérimentale proposée dans la partie III a permis de mesurer le coefficient phénoménologique de dissolution du bromure de méthyle, ce coefficient est de l'ordre de 10^{-6} dans de la porcelaine poreuse à 21°C pour un degré de saturation de l'ordre de 80%, il est de l'ordre de 10^{-4} pour de la Terragreen à 20°C au voisinage de la saturation. Ces résultats montrent l'influence de la structure de l'espace poral et de son état de saturation sur la cinétique de dissolution.

Le programme mis au point dans la partie IV illustre la pénétration du bromure de méthyle dans un milieu poreux en phase gazeuse, la dissolution et la persistance de ce produit dans l'eau du milieu poreux. La simulation numérique montre que la perturbation par rapport à l'équilibre, imposée à la surface du sol, induit dans la colonne des forces thermodynamiques importantes et que la cinétique du phénomène de dissolution n'est pas suffisamment rapide pour rétablir à tout instant l'équilibre de dissolution. Dans les conditions de la simulation de la partie IV, l'hypothèse d'un équilibre de dissolution à tout instant n'est pas admissible. Cette constatation est bien évidemment liée à la vitesse d'évolution de la perturbation, c'est à dire à la vitesse d'évolution de la pression partielle du gaz à la surface de la colonne.

PERSPECTIVES

Le modèle développé dans la partie II constitue une base théorique assez large pour l'étude des transferts dans un sol. Il serait évidemment possible de l'étendre au cas du changement de phase simultané de plusieurs constituants.

La partie III ouvre de nombreuses perspectives de recherches expérimentales:

- étude de la relation phénoménologique pour d'autres gaz et d'autres milieux poreux.

- étude du coefficient phénoménologique de dissolution paramétré par la teneur en eau, la pression totale de la phase gazeuse, la température...

La théorie de la partie II laisse apparaître que la relation phénoménologique en évaporation présente la même forme qu'en dissolution, il conviendrait de vérifier ce résultat théorique.

Certaines perspectives de recherches ouvertes par le programme de simulation de la partie IV peuvent être exploitées immédiatement:

- les résultats de la simulation peuvent être étendus au cas de la couche de sol semi infinie vers le bas, il suffit pour cela d'augmenter la taille de la colonne de sol jusqu'à ce que la perturbation de surface ne soit plus sensible à la base de la colonne.

- en modifiant les paramètres caractéristiques du gaz et du milieu poreux, il est possible d'étudier la pénétration d'autres gaz dans divers milieux poreux et de poursuivre l'étude de sensibilité aux coefficients qui a été sommairement abordée dans ce mémoire.

La réalisation d'une expérience de pénétration d'un gaz dans une colonne de sol en laboratoire et la comparaison des résultats obtenus aux résultats de la simulation contribueraient à la validation de l'ensemble de l'étude présentée dans ce mémoire.

ANNEXES

ANNEXE II.A

PASSAGE DE LA RELATION (47) A LA RELATION (48)

$$(\rho \dot{v}^k) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + (\rho v^k)_{,m} \cdot v^m \quad (A1) \quad (47)$$

$$(\rho \dot{v}^k) = \dot{\rho} v^k + \rho \dot{v}^k = \dot{\rho} v^k + \rho \gamma^k \quad (A2)$$

On applique (44) à la quantité $\dot{\rho}$, ce qui donne, en multipliant par v^k :

$$\dot{\rho} v^k = v^k \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho + \rho_{,m} v^m \right)$$

D'après (33) $v^k \cdot \frac{\partial}{\partial t} \rho = v^k \cdot (-\rho v^k)_{,m}$ d'où:

$$\dot{\rho} v^k = v^k \cdot (-\rho v^m)_{,m} + \rho_{,m} v^m \quad (A3)$$

D'où en reportant dans (A1) et (A2), il vient:

$$\rho \gamma^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + (\rho v^k)_{,m} \cdot v^m + (\rho v^m)_{,m} \cdot v^k - \rho_{,m} v^k v^m$$

$$\rho \gamma^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + \rho_{,m} v^k v^m + \rho \cdot \dot{v}^k_{,m} \cdot v^m + (\rho v^m)_{,m} \cdot v^k - \rho_{,m} v^k v^m$$

D'où en définitive:

$$\rho \gamma^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho v^k) + (\rho v^k v^m)_{,m} \quad (A4) \quad (48)$$

ANNEXE II.B

PASSAGE DE LA RELATION (50) A LA RELATION (51)

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,m} v_{\alpha i}^m \quad (B1) \quad (50)$$

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = (\rho_{\alpha i})'_{\alpha i} \cdot v_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i} (v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i}$$

$$(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)'_{\alpha i} = (\rho_{\alpha i})'_{\alpha i} + \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k \quad (B2)$$

On applique la relation (45) à la quantité $(\rho_{\alpha i})'_{\alpha i}$:

$$(\rho_{\alpha i})'_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i} + \rho_{\alpha i, m} \cdot v_{\alpha i}^m$$

(B1) et (B2) donnent:

$$\rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k + \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\alpha i}\right) \cdot v_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i, m} \cdot v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k)_{,m} v_{\alpha i}^m \quad (B3)$$

Compte tenu de (19) et en développant le dernier terme, (B3) devient:

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k &= \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^m)_{,m} \cdot v_{\alpha i}^k - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \\ &\quad - \rho_{\alpha i, m} \cdot v_{\alpha i}^m v_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i, m} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m + \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k_{,m} \cdot v_{\alpha i}^m \end{aligned} \quad (B4)$$

D'où en définitive:

$$\rho_{\alpha i} \gamma_{\alpha i}^k = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) + (\rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m)_{,m} - \hat{C}_{\alpha i} v_{\alpha i}^k \quad (B5) \quad (51)$$

ANNEXE II.C

PASSAGE DE LA RELATION (55) A LA RELATION (57)

$$A = \sum_{\alpha i} \sum_J \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k v_{\alpha i}^m - \rho v^k v^m \quad (55)$$

Compte tenu de (7), il vient:

$$A = \sum_{\alpha i} (J_{\alpha i}^k + \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k) \cdot \left[\frac{J_{\alpha i}^k}{\rho_{\alpha i}} + v^m \right] - \rho v^k v^m$$

$$A = \sum_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k J_{\alpha i}^m}{\rho_{\alpha i}} + 2v^k \sum_{\alpha i} J_{\alpha i}^m + v^k v^m \sum_{\alpha i} \rho_{\alpha i} + \rho v^k v^m$$

$$\sum_{\alpha i} J_{\alpha i}^k = \sum_{\alpha i} \rho_{\alpha i} v_{\alpha i}^k - v^k \cdot \sum_{\alpha i} \rho_{\alpha i} = 0$$

Compte tenu de (1), il vient:

$$A = \sum_{\alpha i} \frac{J_{\alpha i}^k J_{\alpha i}^m}{\rho_{\alpha i}} \quad (57)$$

ANNEXE II.D

OBTENTION DE LA RELATION (58)

Dans le cas envisagé, tous les $\hat{C}_{\alpha i}$ sont nuls sauf:

$$\hat{C}_{1e} = -J ; \hat{C}_{ge} = J ; \hat{C}_{1u} = J_d ; \hat{C}_{gu} = -J_d$$

La relation (56) s'écrit:

$$\sum_{\alpha i} \lambda_{\alpha i} - \left[-J \cdot v_{1e}^k + J \cdot v_{ge}^k - J_d \cdot v_{gu}^k + J_d \cdot v_{1u}^k \right] = 0$$

$$\sum_{\alpha i} \lambda_{\alpha i} - \left[J \cdot (v_{ge}^k - v_{1e}^k) + J_d \cdot (v_{1u}^k - v_{gu}^k) \right] = 0$$

ANNEXE III.0 et ANNEXE IV.0

NOTATIONS INFORMATIQUES

Les notations essentielles correspondant aux programmes utilisés dans ce travail, sont données sous forme informatique, avec leur correspondance sur le plan mathématique.

AH	: K
AMASE	: M_e
AMBM	: M_{CH_3Br}
AME	: M_e
AMU	: M_u
COEFP	: Coefficient d'étalonnage du capteur de pression.
COEFT	: Coefficient d'étalonnage du temps.
CU	: C_u
CUI	: C_u initiale.
DG	: D_g
DJ	: J_d
DL	: D_1
DOG	: d_g
DOL	: d_1
DT	: Δt pas de temps.
FT	: Force thermodynamique.
H	: Δz pas d'espace.
KG	: Coefficient de variation de la condition à la limite supérieure sur la pression partielle du bromure de méthyle.
KH	: K
LBB	: L_{bb}
MGU	: Masse de bromure de méthyle gazeux dans la colonne simulée.
MLU	: Masse de bromure de méthyle sous forme dissoute dans la colonne.
MN	: Numéro d'expérience.
N	: Nombre de point de calcul dans la colonne.
NP	: Nombre de points expérimentaux.
NPA	: Nombre de points d'approximation.
NPC	: Nombre de points de calcul.

- NPO : Degré du polynome d'approximation.
N1 : n_1
PC : Pression partielle du gaz calculée.
PE : Pression d'équilibre du gaz dans la colonne.
PG : Pression partielle du bromure de méthyle dans la colonne.
PGO : Valeur de la pression partielle du bromure de méthyle pour la condition initiale, et la condition à la limite inférieure.
PI : Pression initiale du gaz étudié dans la cellule expérimentale.
PO : Pression partielle du bromure de méthyle à la surface de la colonne, à l'instant $t = 0$
POG : Pression partielle du bromure de méthyle à la limite supérieure de la colonne à tout instant.
R : R
RG : Valeur de ρ_{gu} à l'instant $i-1$.
RGO : Valeur de ρ_{gu} pour la condition initiale.
RGU : Valeur de ρ_{gu} pour l'instant i .
RL : Valeur de ρ_{lu} à l'instant $i-1$.
RLG : Valeur de ρ_{lu} à la limite inférieure de la colonne.
RLO : Valeur de ρ_{lu} pour la condition initiale.
RLU : Valeur de ρ_{lu} à l'instant i .
ROG : Valeur de ρ_{gu} à la limite supérieure de la colonne.
ROS : ρ_s
ROW : ρ_w
ROI : ρ_l
TCA : Temps calculé.
TEMP : T
V : V
VG : v_g
WE : w

ANNEXE III.1

LISTING DU SOUS-PROGRAMME SPLIS.

```
0002      SUBROUTINE SPLIS(X,Y,W,Z,N,A,B,C,G,H,L,M,LP)
0003      COMMON L
0004      DIMENSION X(1),Y(1),W(1),A(1),B(1),C(1),G(1),H(1),L(1),L(1),Z(1)
0005      DIMENSION E(20),F(20)
0006      4 FORMAT(3X,I5,5E16.6,6X,I5)
0007      EJ=0.0
0008      FJ=0.0
0009      GJ=C.0
0010      DO 1 I=1,N
0011      IV=I+N
0012      U(I)=SGRT(W(I))
0013      Z(I)=Y(I)*L(I)
0014      EJ=EJ+X(I)*U(I)**2
0015      FJ=FJ+L(I)*Z(I)
0016      GJ=GJ+L(I)**2
0017      U(IV)=C.0
0018      1 CONTINUE
0019      A(1)=EJ/GJ
0020      B(1)=0.0
0021      C(1)=FJ/GJ
0022      G(1)=1.0/GJ
0023      DO 2 J=1,M
0024      EJ=C.0
0025      FJ=0.0
0026      GJ=C.0
0027      H1=0.0
0028      L2=0
0029      DO 3 I=1,N
0030      Z(I)=Z(I)-C(J)*U(I)
0031      IV=1+N
0032      WS=(X(I)-A(J))*U(I)-B(J)*U(IV)
0033      U(IV)=L(I)
0034      U(I)=WS
0035      EJ=EJ+X(I)*L(I)**2
0036      FJ=FJ+L(I)*Z(I)
0037      GJ=GJ+L(I)**2
0038      H1=H1+Z(I)**2
0039      IF(I-1)13,3,3
0040      13 L2=(SIGN(1.0,-Z(I)*Z(I-1))+1.0)/2.0+L2
0041      3 CONTINUE
0042      A(J+1)=EJ/GJ
0043      B(J+1)=GJ*G(J)
0044      C(J+1)=FJ/GJ
0045      G(J+1)=1.0/GJ
0046      H(J)=H1
0047      L(J)=L2
0048      2 CONTINUE
0049      5 M1=M+1
0050      IF(LP.GT.0)WRITE(LP,20)
0052      20 FORMAT(1H1,2X,4HX(I),12X,4HY(I),12X,4HZ(I),/)
0053      H1=C.0
0054      L2=0
0055      DO 10 I=1,N
0056      W2=C.0
0057      YY=C(M+1)
```

ANNEXE III.2

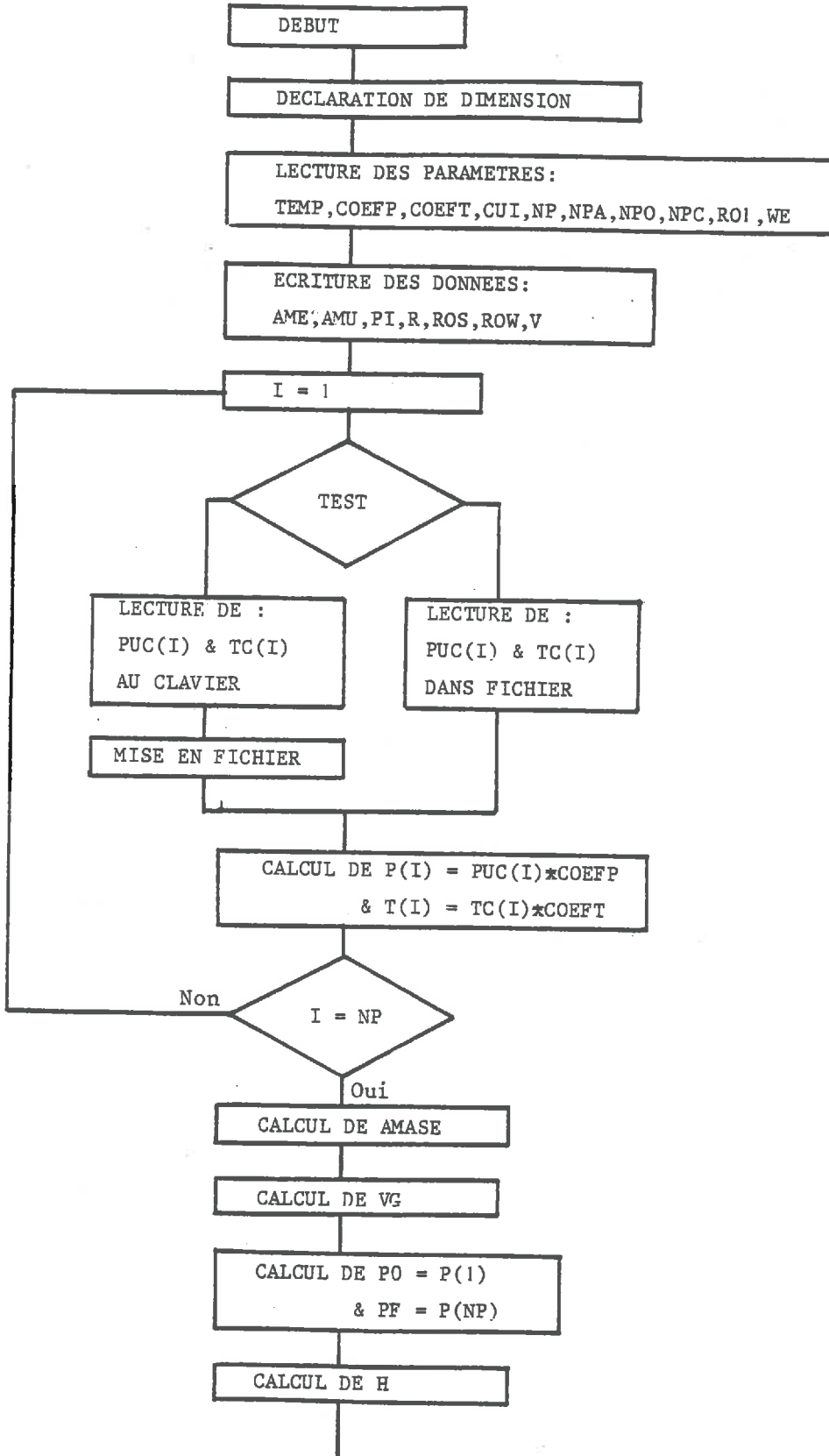
LISTING DU SOUS-PROGRAMME SPCOF.

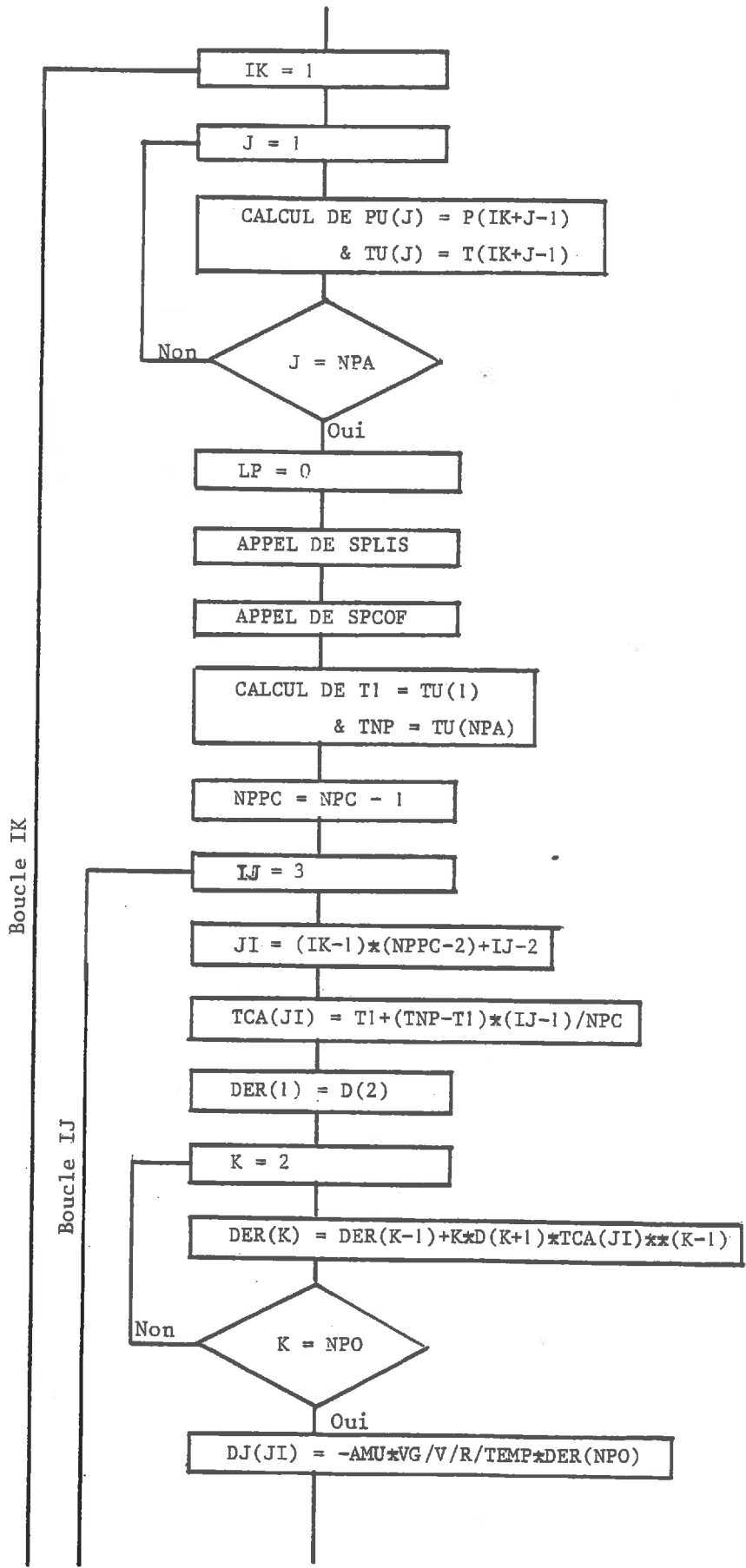
```
002      SUBROUTINE SPCOF(A,E,C,D,M)
003      DIMENSION CD(200),A(1),B(1),C(1),D(1)
004      IF(M)99,1,2
005      1 D(1)=C(1)
006      RETURN
007      2 IF(M-1)99,3,4
008      3 D(1)=C(1)-A(1)*C(2)
009      D(2)=C(2)
010      RETURN
011      4 CM=C(M+1)
012      CD(1)=C(M)-A(M)*CM
013      D(1)=C(M-1)-B(M)*CM
014      IF(M-2)99,50,5
015      5 M1=M-1
016      W1=CD(1)
017      CD(1)=D(1)-A(M-1)*W1
018      CD(2)=W1-CM*A(M-1)
019      D(1)=C(M-2)-W1*B(M-1)
020      D(2)=-CM*B(M-1)
021      IF(M-3)99,90,6
022      6 DO 60 I=3,M1
023      IR=M-I+1
024      W1=CD(1)
025      CD(1)=D(1)-W1*A(IR)
026      CD(I)=CD(I-1)-CM*A(IR)
027      D(1)=C(IR-1)-W1*B(IR)
028      D(I)=-CM*B(IR)
029      I1=I-1
030      DO 70 J=2,I1
031      W2=CD(J)
032      CD(J)=W1+D(J)-W2*A(IR)
033      D(J)=-W2*B(IR)
034      70 W1=W2
035      80 CONTINUE
036      90 D(1)=D(1)-A(1)*CD(1)
037      D(M)=CD(M-1)-A(1)*CM
038      D(M+1)=CM
039      IF(M-2)99,99,91
040      91 DO 92 J=2,M1
041      92 D(J)=CD(J-1)+D(J)-A(1)*CD(J)
042      99 RETURN
043      END
```

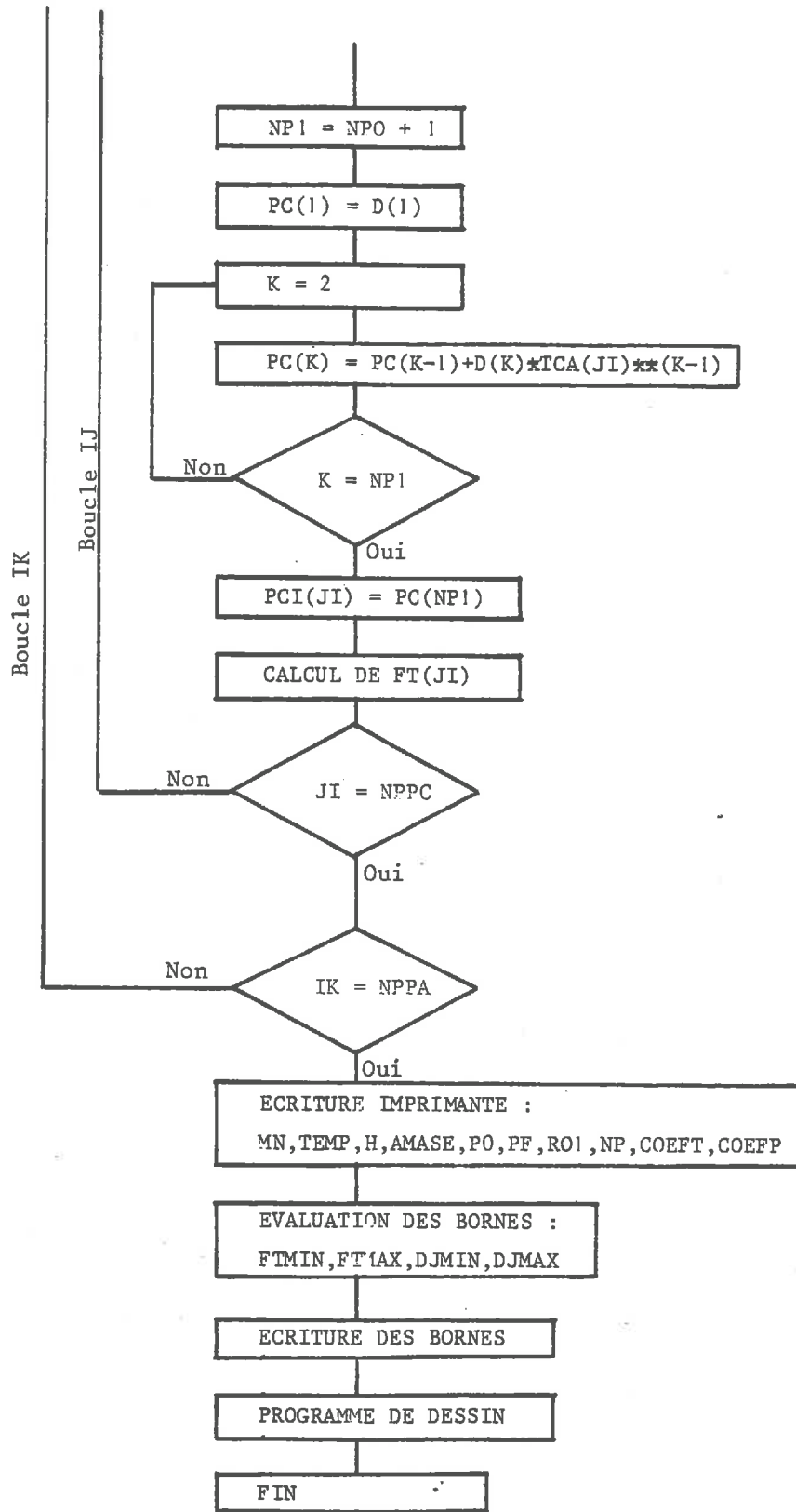
```
0058      DO 101 J=1,M
0059      J1=M-J+1
0060      W1=W2
0061      W2=YY
0062      YY=C(J1)+(X(I)-A(J1))*W2-B(J1+1)*W1
0063 101 CONTINUE
0064      Z(I)=YY
0065      U(I)=(Z(I)-Y(I))
0066      H1=H1+L(I)*L(I)*W(I)
0067      IF(1-I)111,110,110
0068 111 L2=L2+(SIGN(1.0,-U(I)*U(I-1))+1.0)/2.0
0069 110 IF(LP.GT.0)WRITE(LP,11)X(I),Y(I),Z(I)
0071 10 CONTINUE
0072      H(M1)=H1
0073      L(M1)=L2
0074      H1=H1/(N-M1)
0075      DO 21 J=1,M1
0076      G(J)=G(J)+H1
0077 21 CONTINUE
0078      IF(LP.LE.0)GO TO 40
0080      IF(LP.GT.0)WRITE(LP,7)
0082 7 FORMAT(1H1,61X,8HVARIANCE,10X,9HRESIDUALS)
0083      IF(LP.GT.0)WRITE(LP,6)
0085 6 FORMAT(7X,1HJ,7X,4HA(J),12X,4HE(J),12X,4HC(J),11X,7HOF C(J),6X
1,14HSUM OF SQUARE,3X,12HSIGN CHANGES)
0086      M1=M+1
0087      DO 24 I=1,M1
0088      II=I-1
0089 24 WRITE(LP,4)II,A(I),B(I),C(I),G(I),H(I),L(I)
0090 11 FORMAT(3E16.6)
0091 40 RETURN
0092      END
```

ANNEXE III.3

ORGANIGRAMME DETAILLE DU PROGRAMME DE TRAITEMENT DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION. MDISBM.







ANNEXE III.4

LISTING DU PROGRAMME MDISBM.

```
C **** PROGRAMME DE TRAITEMENT DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION
002 COMMON L(100)
003 DIMENSION A(20),B(20),C(20),D(20),G(20),H(20),L(20),Z(50),W(50)
004 DIMENSION PLC(50),TC(50),P(50),T(50),PL(50),TU(50),DER(50),PC(50)
005 DIMENSION TCA(300),FT(300),PCI(300),DJ(300),PCC(300)
C **** ECRITURE DES DONNEES
006 NP=26
007 MN=0006
008 WE=0.17E
009 RO1=1760.
010 V=1.003E-04
011 VG=2.9E-04
012 AMASE=3.106E-02
013 PI=0.
014 COEFP=1000.
015 COEFT=60.
016 NPC=3
017 NPA=5
018 NPC=6
019 CUI=0.
020 TEMP=293.
021 AMEM=95.E-03
022 AME=18.E-03
023 R=8.31441
024 ROS=2750.
025 ROW=1000.
026 DO 100 I=1,NP
027 READ(30,11)PUC(I),TC(I)
028 11 FORMAT(2(E14.5))
029 100 CONTINUE
030 DO 10 I=1,NP
031 W(I)=1.C
032 P(I)=PLC(I)*COEFP
033 T(I)=TC(I)*COEFT
034 10 CONTINUE
035 PO=P(1)
036 PF=P(NP)
037 TF=T(NP)
038 AH=AMASE*R*TEMP/VG/AMB*(PF-PI)/(PC-PF)
039 NPPA=NP-NPA+1
040 DO 12 IK=1,NPPA
041 DO 13 J=1,NPA
042 PU(J)=P(IK+J-1)
043 TU(J)=T(IK+J-1)
044 13 CONTINUE
045 LP=C
046 CALL SPLIS(TU,PU,W,Z,NPA,A,B,C,G,H,L,NPC,LP)
047 CALL SPCOF(A,B,C,D,NPO)
048 T1=TU(1)
049 TNP=TU(NPA)
050 NPFC=NPC-3
051 DO 14 IJ=3,NPFC
052 JI=(IK-1)*(NPFC-2)+IJ-2
053 TCA(JI)=T1+(TNP-T1)*(IJ-1)/NPC
054 DER(IJ)=D(2)+2*D(3)*TCA(JI)+3*D(4)*TCA(JI)**2
```

```
055      DO (J1)=-NXP0*V0/V/*T1/*D0*(J1)
056      NP1=NP0+1
057      PC(1)=P(1)
058      DO 15 I=2,NP1
059      PC(I)=PC(I-1)+D(I)*TCA(J1)**(I-1)
060 10 CONTINUE
061      PCI(J1)=PC(NP1)
062      POC(J1)=PCI(J1)-PT
063      FT(J1)=-1./N+ALOG(POC(J1)/(OUT+V/*NPT/PHASE/D/TEMP*(PC-PCI(J1))))
064      T=HAALOG(AH)
065 14 CONTINUE
066 12 CONTINUE
067      NT=(NP-NPX)+(NP0-5)+NP0-5
068 ***** ECRITURE DES DONNEES
069      WRITE(C,20)A,T,MP,AP,AD1,APASE,AH,V,VC
070 20 FORMAT(1X,DC('*'))//1X,'NUMERO DE MANIF',I5//1X,'TEMPERATURE',F9.
071 1+//1X,'NOMBRE DE POINTS EXPERIMENTAUX',I5//1X,'MASSE VOLUMIQUE D
072 EU COL',E14.5//1X,'MASSE D'EAU DANS L'ECHANTILLON',E14.5//1X,'CON
073 STANTE DE HENRY',E14.5//1X,'VOLUME DE L'ECHANTILLON',E14.5//1X,
074 4'VOLUME DE LA PHASE GAZEUSE',E14.5//1X,DC('*'))
075      WRITE(C,100)
076 100 FORMAT(//1X,' * PRESSION CM * TEMPS EN CM *',//1X,32('*'))
077      DO 162 I=1,NT
078      WRITE(C,101)PUC(I),TC(I)
079 101 FORMAT(1X,'*',2(E14.5,' '))
080 102 CONTINUE
081      WRITE(C,10)
082 10 FORMAT(1X,7C('*'))//1X,'*',74X,'*',//1X,'* TEMPS EN SEC.* PRESSION
083 1 PA. * PSU * TAUX DE DISS.* F. THERMO. *',//1X,'*',74X,
084 2'*///1X,7C('*'))//
085      DO 17 I=1,NT
086      WRITE(C,19)TCA(I),PCI(I),POC(I),DJ(I),FT(I)
087 19 FORMAT(1X,'*',2(E14.5,' '))
088 17 CONTINUE
089      STOP
090      END
```

ANNEXE IV.1

LISTING DU PROGRAMME DE SIMULATION DE TRANSFERTS GAZEUX ET LIQUIDE
DANS UNE COLONNE DE SOL: PROGRAMME MDIFF ET SOUS-PROGRAMME
D'INVERSION DE MATRICE GAUSS.

```
C*****
C*
C* PROGRAMME DE DIFFUSION ET DE DISSOLUTION D'UN GAZ **
C* DANS UNE COLONNE DE SOL **
C* **
C*****
C
C *****
C * *
C * PROGRAMME PRINCIPAL *
C * *
C *****
C
02 COMMON U(100),X(100)
03 DIMENSION A(100,100),B(100),RG(100),PG(100),FT(100),FB(100)
04 DIMENSION C(100,100),D(100),RL(100),PE(100),CU(100),AA(100)
05 DIMENSION LBB(100),A1(100),B1(100)
06 1 FORMAT(I3)
07 2 FORMAT(E14.5)
08 3 FORMAT(F9.4)
09 4 FORMAT(5(E14.5))
10 5 FORMAT(/,F9.4,5(E14.5))
11 6 FORMAT(2(E14.5))
12 REAL KG,N1,KH,LBB,MLU,MGU
C
C***** INTRODUCTION DES DONNEES
C
03 TMAX=3.64E04
04 T1=3.0E03
05 T2=7.2E03
06 TA=900.
07 N=40
08 DT=5.
09 HC=0.4
10 PGC=10.
11 TEMP=294.
12 WE=0.173
13 AML=95.E-03
14 R=8.31441
15 DOG=9.028E-06
16 DOL=1.35E-09
17 KH=5.871E06
18 DO 110 I=1,N
19 LBB(I)=0.85E-06
20 110 CONTINUE
21 AME=13.E-03
22 RO1=1600.
23 ROS=2.7E03
C
C***** CALCUL DES CONSTANTES
C
04 N1=1-RC1/RCS-RC1*WE/1000.
05 DG=DOG*C.66/1.27
```

036 DL=DGL*(WE*RO1)**0.5/1000.**1.5
037 RGC=PGC*N1*AMU/R/TEMP
038 RLC=PGC*AML*RO1*WE/KH/AME
039 H=FC/N

C
C***** CONDITIONS INITIALES
C

040 DO 10 I=1,N
041 RG(I)=RGO
042 RL(I)=RLO
043 10 CONTINUE

C
C***** ECRITURE DES CONSTANTES
C

044 WRITE(6,20)N,H,HC,DT
045 20 FORMAT(/,' N=',I5,' H=',E14.5,' HC=',E14.5,' DT=',E14.5)
046 WRITE(6,21)PGO,RGO,RLO
047 21 FORMAT(/,' PGO=',E14.5,' RGO=',E14.5,' RLO=',E14.5)
048 WRITE(6,22)N1,TEMP,WE
049 22 FORMAT(/,' N1=',E14.5,' TEMP=',F9.4,' WE=',F9.4)
050 WRITE(6,23)DL,DG,KH
051 23 FORMAT(/,' DL=',E14.5,' DG=',E14.5,' KH=',E14.5,//)

C
C***** DEBUT DE LA BOUCLE DE TEMPS
C

052 T=C.
053 PO=PGO
054 1000 CONTINUE
055 DO 111 I=1,N
056 A1(I)=R*LBB(I)*AMU
057 B1(I)=A1(I)*ALOG(R*TEMP*WE*RO1/KH/AMU/N1)
058 111 CONTINUE
059 T=T+DT
060 IF(T-T1)50,50,51
061 50 KG=1.
062 GO TO 60
063 51 IF(T-T2)52,52,53
064 52 KG=-1.
065 GO TO 60
066 53 KG=0.
067 60 CONTINUE
068 PO=PO+KG*DT
069 RGO=PO*N1*AMU/R/TEMP
070 ROL=PO*AMU*RO1*WE/KH/AME
071 DO 11 I=1,N
072 AA(I)=A1(I)*ALOG(RG(I)/RL(I))+B1(I)
073 11 CONTINUE

C
C***** REMPLISSAGE DES MATRICES A ET C
C

074 DO 12 I=1,N
075 DO 13 J=1,N
076 A(I,J)=0.
077 C(I,J)=0.
078 13 CONTINUE
079 12 CONTINUE
080 A(1,1)=1.
081 A(2,2)=1/DT+2*DG/H**2
082 A(2,3)=-DG/H**2

```
083      C(1,1)=1/DT+DL/H**2
084      C(1,2)=-DL/H**2
085      A(N-1,N-2)=-DG/H**2
086      A(N-1,N-1)=1/DT+2*DG/H**2
087      A(N,N)=1.
088      C(N,N-1)=-DL/H**2
089      C(N,N)=1/DT+DL/H**2
090      NN=N-1
091      NNN=NN-1
092      DO 14 I=3,NNN
093      A(I,I-1)=-DG/H**2
094      A(I,I)=1/DT+2*DG/H**2
095      A(I,I+1)=-DG/H**2
096      14 CONTINUE
097      DO 141 I=2,NN
098      C(I,I-1)=-DL/H**2
099      C(I,I)=1/DT+2*DL/H**2
100      C(I,I+1)=-DL/H**2
101      141 CONTINUE
C
C***** REEMPLISSAGE DES MATRICES B ET D
C
102      B(1)=RGG
103      B(2)=DG*ROG/H**2+RG(2)/DT-AA(2)
104      B(N-1)=DG*RG0/H**2+RG(N-1)/DT-AA(N-1)
105      B(N)=RGC
106      D(1)=RL(1)/DT+AA(1)
107      D(N)=RL(N)/DT+AA(N)
108      DO 15 I=3,NNN
109      B(I)=RG(I)/DT-AA(I)
110      15 CONTINUE
111      DO 151 I=2,NN
112      D(I)=RL(I)/DT+AA(I)
113      151 CONTINUE
C
C***** TRAITEMENT PAR GAUSS
C
114      CALL GAUSS(N,A,B)
115      DO 16 I=1,N
116      RG(I)=X(I)
117      16 CONTINUE
118      DO 17 I=1,N
119      X(I)=0.
120      17 CONTINUE
121      CALL GAUSS(N,C,D)
122      DO 18 I=1,N
123      RL(I)=X(I)
124      18 CONTINUE
125      DO 19 I=1,N
126      X(I)=0.
127      19 CONTINUE
C
C***** ECRITURE DES VALEURS OBTENUES
C
C***** BOUCLE
C
28      AT=T/TA
29      BT=AIN(T/TA)
30      IF(AT-BT)25,24,25
```

```

131 24 CONTINUE
132   WRITE(6,26)T
133 26 FORMAT(//,55('*'))//,1X,'*',52X,'*',//,'***** RESULTATS AU TEMPS'
134   1,E14.5,' EN SECONDES ****'//,1X,'*',52X,'*',//,55('*'))
135   MLU=H*RL(1)/2+H*RL(N)/2
136   MGL=H*RG(1)/2+H*RG(N)/2
137   DO 27 I=2,N
138     MLL=MLL+H*RL(I)
139     MGL=MGL+H*RG(I)
140 27 CONTINUE
141   WRITE(6,28)MLU,MGL
142 28 FORMAT(//,' MASSE TOTALE DE U DISSOUS MLU=',E14.5//,
143   1' MASSE TOTALE DE U EN PHASE GAZEUSE MGL=',E14.5)
144   WRITE(6,29)
145 29 FORMAT(//,91('*'))//,' COTE Z * P.VOL.AP.U GAZ* PRESSION GAZ *
146   1PRESSION EGU. * M.VC.AP.U DIS * CCNC.U LIG. *',
147   2//,' Z * RG * PG * FE *
148   3 RL * CU * FT *',//,106('*'))
149   Z=C.
150 30 FORMAT(F9.4,'*',7(E14.5,'*'))
151   DO 31 I=1,N
152     PG(I)=PG(I)*R*TEMP/N1/AMU
153     CU(I)=RL(I)/WE/R01
154     PE(I)=KH*CL(I)
155     FT(I)=R/AMU*ALOG(PG(I)/PE(I))
156 31 CONTINUE
157   DO 114 I=1,N
158     FB(I)=FT(I)-30.
159     IF(FB(I))100,100,101
160 100 LBE(I)=0.85E-06
161     GO TO 102
162 101 LBE(I)=3.45E-08*FT(I)-0.185E-06
163     Z=Z+H
164 102 WRITE(6,30)Z,RG(I),PG(I),PE(I),RL(I),CU(I),FT(I),LBE(I)
165 114 CONTINUE
166   WRITE(6,32)
167 32 FORMAT(//,13('***** '))
168 25 CONTINUE

```

```

C
C***** FIN DE BOUCLE TEMPS
C

```

```

64   IF(T-TMAX)1000,1001,1001
65 1001 CONTINUE
66   WRITE(6,33)
67 33 FORMAT(//,' FIN DE PROGRAMME')
68   STCP
69   END

```

```

C
C *****
C *
C * FIN DL PROGRAMME PRINCIPAL *
C *
C *****
C

```


BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1935 - 1- BRUGGEMAN D.A.G. - The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. 1: The dielectric constants and conductivities of mixture composed of isotopic substances. Ann.Physic,vol.24,636-662
- 1940 - 1- PENMAN H.L. - Gas and vapour movement in soil. 1: The diffusion of vapour through porous solids. J.Agric. Sci.,vol.30,437-462.
- 2- PENMAN H.L. - Gas and vapour movement in soil. 2: The diffusion of carbon dioxide through porous solids. J.Agric.Sci.,vol.30,570-581.
- 1943 - 1- HARNED H.S.,DAVIS Jr.R. - The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0°C to 50°C. J.Amer.Chem.Soc.,vol.65,2030-2037.
- 1951 - 1- DEFAY R.,PRIGOGINE I. - Tension superficielle et adsorption.Desoer,Liège.
- 1952 - 1- VAN BAVEL C.H.M. - Gaseous diffusion and porosity in porous media. Soil.Sci.,vol.73,91.
- 1956 - 1- LEGRAS J. - Techniques de résolution des équations aux dérivées partielles. Dunod,Paris.
- 1958 - 1- BOLT G.H.,MILLER R.D. - Calculation of total and component potentials of water in soil. Trans.Americ.Geophysical Union,vol.39,n°5,917-928.

- 2- LOW P.F., ANDERSON D.M. - Osmotic pressure equations for determining thermodynamic properties of soil water. Soil Sci., vol.86, 251-253.
- 3- TAYLOR S.A. - The activity of water in soils. Soil Sci., vol.86, 83-90.
- 1959 - 1- DAKSHINAMURTI C. - Effective pore space measurements in porous media by ionic diffusion. Soil Sci., vol.88, 209-212.
- 1960 - 1- BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N. - Transport phenomena. Wiley, New York.
- 2- CURRIE J.A. - Gaseous diffusion in porous media.
part 1: A non-steady state method.
part 2: Dry granular materials:
Brit.J.Appl.Phys., vol.11, 314-317, 318-324.
- 3- TRUESDELL C., TOUPIN R. - The classical field theories.
Handbuch des Physik. Band III/1, Springer-Verlag, Berlin.
- 1961 - 1- CURRIE J.A. - Gaseous diffusion in porous media. part 3:
Wet granular materials. Brit.J.Appl.Phys., vol.12, 275-281.
- 2- MOKODAM R.G. - Thermodynamics analysis of the Darcy law.
Trans. of the A.S.M.E., 208-212.
- 1962 - 1- GORING C.A.I. - Adv.Pest.control Res., vol.5, 47-84.
- 1964 - 1- JACKSON R.D. - Water vapor diffusion in relatively dry soil. part 1: Theoretical considerations and sorption experiments. Soil Sci.Soc.Am.Proc., vol.28, 172-176.
- 2- JACKSON R.D. - Water vapor diffusion in relatively dry soil. part 2: Desorption experiments.
part 3: Steady state experiments. Soil Sci.Soc. Am.Proc., vol.28, 464-466, 466-470.
- 3- ROQUES H. - Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$. Thèse, Ann. de Spéléologie, tome 19, fasc.2, 255-484.
- 4- MARLE C. - Application des méthodes de la T.P.I. à l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux. Colloques RILEM, Paris 8-10 avril 1964, Bulletin RILEM, nouvelle série n°29, 107-117.

- 1965 - 1- GUGGENHEIM E.A. - Thermodynamique. Dunod, Paris.
- 2- JACKSON R.D. - Water vapor diffusion in relatively dry soil. part 4: Temperature and pressure effects on sorption diffusion coefficients. Soil Sci.Soc.Am.Proc. vol.30,144-148.
- 3- TANG Y.P., HIMMELBLAU D.M. - Effect of solute concentration on the diffusivity of carbon dioxide in water. Chem. Engineering Sci., vol.20,7-14.
- 1966 - 1- TOPP G.C., MILLER E.E. - Hysteretic moisture characteristics and hydraulic conductivities for glass bead media. Soil Sci.Soc.Am.Proc., vol.30,156-162.
- 2- GEIGER R. - The climate near the ground. Harvard University Press, Cambridge.
- 1967 - 1- DE VRIES D.A., KRUGER A.J. - On the value of the diffusion coefficient of water vapor in air. Colloque Int. du CNRS n°160: Phénomènes de transport avec changement de phase dans les milieux poreux ou colloïdaux. Paris 18-20 avril 1966, Edition du CNRS, 61-72.
- 1968 - 1- HOUBERECHTS A. - Thermodynamique technique. Tome I, II et III, troisième édition, Librairie Universitaire, Louvain.
- 2- MOTT C.J.B., NYE P.H. - Contribution of absorbed strontium to its self-diffusion in moisture saturated soil. Soil Sci., vol.105,18-23.
- 3- PRIGOGINE I. - Introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Dunod, Paris.
- 4- SLATTERY J.C. - Multiphase viscoelastic flow through porous media. AIChE J., vol.14, n°1.
- 1969 - 1- DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS A., EVERETT D.H. - Surface tension and adsorption. Longmans, London.
- 2- DE GROOT S.R., MAZUR P. - Non-equilibrium thermodynamics. North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- 3- LETEY J., KEMPER W.D., NOONAN L. - The effect of osmotic pressure gradients on water movement in unsaturated soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., vol.33,15-18.
- 4- ROQUES H. - Problèmes de transferts de masse posés par l'évolution des eaux souterraines. Ann. de Spéléologie, Tome 24, fasc. 3, 455-493.
- 5- ROLSTON D.E., KIRKHAM D., NIELSEN D.R. - Miscible displacement of gases through soil columns. Soil Sci.Soc.Am.Proc., vol.33, n°4, 488-492.

- 1970 -
- 1- CURRIE J.A. - Movement of gases in soil respiration. Soc.Chem.Monograph., n°37, 151-169.
 - 2- BAKKER J.W., HIDDING A.P. - The influence of soil structure and air content on gas diffusion in soils. Neth.J.Agric. Sci., vol.18, 37-48.
- 1971 -
- 1- GLANSDORFF P., PRIGOGINE I. - Structure stabilité et fluctuation. Masson & Cie, Paris.
 - 2- MILLINGTON R.J., SCHEARER R.C. - Diffusion in aggregated porous media. Soil Sci., vol.111, n°6, 372-378.
- 1972 -
- 1- BAVER L.D., GARDNER W.H., GARDNER W.R. - Soil physics. John Wiley & sons, fourth edition, New York.
 - 2- IWATA S. - Thermodynamics of soil water: I - The energy concept of soil water. Soil Sci., vol.113, n°3, 162-166.
 - 3- IWATA S. - Thermodynamics of soil water: II - The internal energy and entropy of soil water. Soil Sci., vol.113 n°5, 313-316.
 - 4- GROENEVELT P.H., BOLT G.H. - Water retention in soil. Soil Sci., vol.113, n°4, 238-245.
 - 5- KIRKHAM D., POWERS W.L. - Advanced soil physics. Wiley-Interscience, New York.
 - 6- BEAR J., BACHMAT Y. - Mathematical formulation of transport phenomena in porous media. Proc. of the second symposium on fundamentals of transport phenomena in porous media, vol.1, august 7-11 1972, University of Guelph, Ontario.
 - 7- GRAS R. - Thèse. Ann.Agron., vol.23, 197-239.
- 1973 -
- 1- GERMAIN P. - Mécanique des milieux continus. tome 1: Théorie générale. Masson & Cie, Paris.
 - 2- MAHARAJH B.M., WALKEY J. - The temperature dependence of diffusion coefficient of Ar, CO₂, CH₄, CH₃Cl, CH₃Br and CHCl₂F in water. Canadian J.Chem., vol.51, n°6, 944-952.
 - 3- COUDERT J.F. - Théorie macroscopique des écoulements multiphasiques en milieu poreux. Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol.28, n°2, 171-200, n°3, 373-398.
 - 4- CALVET R. - Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs: II - Etude de la diffusion des cations compensateurs. Ann.Agron., vol.24, n°2, 135-217.
 - 5- BODE L.E., DAY C.L., GEBHARDT M.R., GOERING C.E. - Prediction of trifluralin diffusion coefficients. Weed Sci., vol.25, n°5, 485-489.

- 1974 - 1- SCHEIDEGGER A.E. - The physics of flow through porous media. Third edition, University of Toronto Press.
- 2- VERBRUGGE J.C. - Contribution à la mesure de la succion et de la pression intersticielle dans les sols non saturés. Faculté des Sciences Appliquées, Laboratoire J. Verdeyen, Université Libre de Bruxelles, 6-7.
- 3- IWATA S. - Thermodynamics of soil water: III - The distribution of cations in a solution in contact with a charged surface of clay. Soil Sci., vol. 117, n°2, 87-93.
- 4- IWATA S. - Thermodynamics of soil water: IV - Chemical potential of soil water. Soil Sci., vol. 117, n°3, 135-139.
- 5- CALVET R., GRAFFIN P. - Mise au point bibliographique: Description mathématique des phénomènes de transport des solutions aqueuses dans les milieux poreux. Ann. Agron., vol. 25, n°2-3, 123-155.
- 6- JACOBSON R.L., LANGMUIR D. - Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0°C to 50°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 38, 301-318.
- 7- HILLEL D. - L'eau et le sol: Principes et processus physiques. Vander Edition, Louvain.
- 1976 - 1- BOURRIE G. - Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO_2 dans les eaux naturelles. Sci. du Sol, n°3, 141-159.
- 1977 - 1- NYE P.H., TINKER P.B. - Studies in Ecology vol. 4: - Solute movement in the soil-root system. Blackwell Scientific Publication, Oxford.
- 1978 - 1- MASSARD P., STEINBERG M., TREUIL M. - Géochimie, principes et méthodes Tome I: - Approche thermodynamique. Doin editeurs, Paris.
- 2- BREBBIA C.A. - The boundary element method for engineers. Pentech Press, London.
- 3- HUBERT A. - Etude bibliographique: Relation entre la conductivité hydraulique et la structure des milieux poreux. Ann. Agron., vol. 28, n°5, 475-498.
- 4- RICHTER J., GROSSGEBAUER A. - Untersuchungen zum bodenluft-haushalt in einem bodendearbeitungsversuch. 2 Gasdiffusionkoeffizienten als strukturmasse für böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 141, 181-202.

- 1979 -
- 1- DREYFUS M. - Fortran IV. Cinquième édition, Dunod, Paris.
 - 2- MALIK R.S., LAROUCSI C.H., DEBACKER L.W. - Physical components of diffusivity coefficient. Soil Sci. Soc. Am. J. vol. 43, 633-637.
 - 3- WAREMBOURG F.R., BILLES G. - Estimating carbon transfer in the plant rhizosphere. in - The soil-root interface. Harley J.H. & Russell editeurs, Academic press, 182-196.
 - 4- HUBERT A., CALVET R. - Détermination du coefficient de diffusion moléculaire de solutés dans des milieux poreux saturés en eau. Ann. Agron., vol. 30, n° 3, 233-245.
 - 5- BONNEAU M., SOUCHIER B. - Pédologie - 2: Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris.
- 1980 -
- 1- SPOSITO G. - General criteria for validity of the Buckingham Darcy law. Soil Sci. Am. J., vol. 44, 1159-1168.
 - 2- TEMPERLEY H.N.V., TREVENA D.H. - Les liquides et leurs propriétés - Traité moléculaire et macroscopique avec applications. Technique et Documentation, Paris.
 - 3- VODAK F., STASNA J. - Material constants of a mixture. Acta Technica, n° 5, 561-574.
 - 4- CALVET R., TERCE M., ARVIEU J.C. - Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Mise au point bibliographique. Ann. Agron., vol. 31, n° 1, 33-62; n° 2, 125-162; n° 3, 239-257; n° 4, 385-425.
 - 5- BROWN B.D., ROLSTON D.E. - Transport and transformation of methyl bromide in soils. Soil Sci. vol. 130, n° 2, 68-75.
- 1981 -
- 1- BENET J.C. - Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase. Thèse Doc. ès Sci. Physiques, Univ. des Sci. et Techn. du Languedoc, Montpellier.
 - 2- MASSARD P. - Approche thermodynamique des phénomènes de dissolution: Aspect cinétique en système fermé et comparaison système fermé et ouvert dans le cas de l'albite. Bull. Minéral., vol. 104, 23-35.
 - 3- STUMM W., MORGAN J.J. - Aquatic chemistry. Second edition, Wiley Interscience, New York.
 - 4- SPOSITO G. - The thermodynamics of soil solutions. Oxford: Clarendon press.
- 1982 -
- 1- BENET J.C., JOUANNA P. - Phenomenological relation of phase change of water in porous media, experimental verification and measurement of phenomenological coefficient. Int. J. Heat and Mass Transfer, vol. 25, n° 11, 1747-1754.

- 2 BENET J.C., JOUANNA P. - Ecriture de la source d'entropie dans les milieux poreux non saturés. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 294, série II, 21-24.
 - 3- MASSARD P. - Dissolution des minéraux, cinétique et thermodynamique des processus irréversibles. Application à un feldspath: l'albite. Thèse Doc. ès Sci. Naturelles, Univ. Paris-Sud, Centre d'Orsay.
 - 4- TROEH F.R., JABRO J.D., KIRKHAM D. - Gaseous diffusion equations for porous materials. Geoderma, vol. 27, 239-253.
- 1983 -
- 1- BENET J.C., MIGNARD E., SAIX C. - Analyse de la loi de Darcy dans les milieux poreux non saturés par la thermodynamique du non équilibre. Compte rendu des communications du 6^{ème} Congrès Français de Mécanique, 14.9-14.12
 - 2- MIGNARD E., BENET J.C., JOUANNA P. - Etude expérimentale de la dissolution du gaz carbonique dans l'eau d'un milieu poreux. Compte rendu des communications du 6^{ème} Congrès Français de Mécanique, 14.1-14.4.
 - 3- BENET J.C., JOUANNA P. - Non équilibre thermodynamique dans les milieux poreux non saturés avec changement de phase. Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 26, n° 11, 1585-1595.

NOM : MIGNARD

Prénom : Eric

Contribution à l'étude des transferts en milieux poreux par la Thermodynamique du Non Equilibre - Cas de la diffusion et de la dissolution des gaz dans les sols.

213 pages.

Thèse de Docteur-Ingénieur en Génie Civil soutenue à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse en 1984
Numéro d'ordre:

RESUME : Le travail effectué dans ce mémoire se situe dans le cadre de l'étude des transferts dans les sols non saturés. On porte une attention particulière au phénomène de dissolution d'un constituant gazeux dans l'eau d'un sol. Après avoir fait l'état de la question dans la partie I, on élabore dans la partie II un modèle mathématique des transferts dans un sol non saturé. Ce modèle, basé sur la Mécanique des milieux hétérogènes et la Thermodynamique des Processus Irréversibles Linéaire, permet d'établir la relation phénoménologique de dissolution d'un constituant gazeux dans l'eau d'un sol. La partie III est consacrée à la vérification expérimentale de la relation de dissolution établie dans la partie II et à la mesure du coefficient phénoménologique de dissolution dans le cas du bromure de méthyle. Les matériaux utilisés sont pour ces expériences une porcelaine poreuse et une argile frittée partiellement saturées. La partie IV est consacrée à l'étude numérique de la pénétration par diffusion gazeuse et de la fixation par dissolution du bromure de méthyle dans une colonne de sol.

MOTS CLES :

Sol non saturé; Milieux polyphasiques; Transferts de masse; Filtration; Diffusion; Changement de phase; Dissolution; Modèle mathématique; Thermodynamique des Processus Irréversible; Gaz carbonique; Bromure de méthyle; vitesse de dissolution; Coefficient phénoménologique de dissolution; Simulation numérique.

JURY : soutenue le 30 octobre 1984

Président: M. J.C. MASO

Membres: MM. J. MAMY
J.C. ARVIEU
J.C. BENET
R. CALVET
R. GUENNELON
P. JOUANNA

Thèse préparée au
Laboratoire de Génie Civil
de l'Université des Sciences
et Techniques du Languedoc
Montpellier.

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE
CENTRE DE RECHERCHES
AGRONOMIQUES L'AVIGNON
Bâtiment de DIAGN. 3100
84120 MONTEVALE