

## Etude expérimentale du changement de phase liquide-gaz dans un sol

Anne-Laure Lozano, Fabien Cherblanc, Bruno Cousin & Jean-Claude Bénéat

Laboratoire de Mécanique et Génie Civil  
Université Montpellier II, cc 048, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier  
lozano@lmgc.univ-montp2.fr

### Résumé :

*Une modélisation macroscopique du changement de phase liquide-gaz est réalisée en s'appuyant sur la différence des potentiels chimiques entre l'eau et la vapeur comme moteur du phénomène. Une expérience, consistant à créer un déséquilibre thermodynamique entre l'eau du sol et sa vapeur et à analyser le retour à l'équilibre, est proposée. On montre que l'on peut distinguer deux domaines, un près de l'équilibre linéaire et un loin de l'équilibre non-linéaire. La modélisation proposée fait apparaître trois grandeurs caractéristiques : un coefficient de changement de phase près de l'équilibre, un critère qui caractérise le passage du domaine linéaire au non-linéaire, un coefficient qui traduit l'augmentation de la vitesse lorsque la pression de vapeur s'éloigne de sa valeur d'équilibre. Les variations de ces constantes avec la teneur en eau présentent une allure caractéristique, qui semble relier à la fois à l'énergie de liaison de l'eau et à la taille de l'interface liquide-gaz.*

### Abstract :

*A macroscopic model of liquid-vapour phase change, based on the difference of chemical potentials between the liquid and vapour phases contained in the pores, is proposed. An experiment, creating a thermodynamic non-equilibrium between the liquid and its vapour is described. Two different behaviours of the coefficient  $L$ , depending on the vapour pressure, are distinguished : a domain near the equilibrium and a domain far from the equilibrium. Model proposed reveals three characteristic values: a phase change coefficient close to equilibrium, a criterion which characterizes the transition from the linear domain to the non-linear domain and a coefficient which represents the velocity with which the vapour pressure reaches its equilibrium value. The results show that the variation of these values in relation to the soil water content has a characteristic form, which seems to connect them at the same time to the water binding energy and to the liquid-gas interface surface.*

### Mots-clefs :

### Changement de phase, potentiel chimique, sol à faible teneur en eau

## 1 Introduction

Les nombreuses études réalisées dans le domaine des fortes teneurs en eau montrent que la théorie phénoménologique décrit relativement bien le transport en phase liquide, c'est à dire pour des teneurs en eau proches de la saturation. Le problème s'avère plus complexe pour les faibles teneurs en eau où la phase vapeur et la phase liquide peuvent coexister simultanément comme notamment au cours d'un processus de séchage. Dans ce cas, il semble que les modèles classiques ne prennent pas totalement en compte l'interaction entre les deux phases. Dans l'étude du séchage de matériaux hygroscopiques (sol, bois, gel...), l'évaporation à l'échelle du pore est souvent considérée instantanée par rapport aux autres phénomènes de transport. Cependant, un temps de retard de la volatilisation à l'échelle macroscopique a pu être observé sous certaines conditions (Armstrong et al. (1994); Bénéat and Jouanna (1982)).

À l'échelle des pores, le phénomène de changement de phase est généralement représenté par la

loi de Hertz-Knudsen, établie à partir de la théorie cinétique des gaz. Le changement d'échelle de cette relation est confronté à diverses interrogations telles que l'importance des effets hygroscopiques, de la courbure de l'interface liquide-gaz, de la composition et de la texture du matériau. La complexité des phénomènes entrant en jeu nous amène à proposer, à partir de la TPI (Thermodynamique des Processus Irréversibles), une formulation macroscopique du changement de phase liquide-gaz, basée sur la différence de potentiels chimiques vue comme la force motrice du phénomène. Cette approche fait intervenir un coefficient phénoménologique qui doit être déterminé expérimentalement.

## 2 Formulation phénoménologique du changement de phase

Tant que la phase liquide est continue, la notion de pression capillaire est définie et peut être utilisée. Cependant, dans les domaines à faible teneur en eau (pendulaire et hygroscopique), où l'eau est partiellement adsorbée sur la surface des grains, elle n'est plus utilisable. Le potentiel chimique devient alors le paramètre clef qui régit le transport d'eau. Dans ce cas, le transfert d'eau se fait sous forme de vapeur, ce qui implique un changement de phase. A partir des bilans de masse, de quantité de mouvement, d'énergie et d'entropie dans un milieu poreux triphasique, la production d'entropie  $\sigma$  associée au changement de phase peut être exprimée sous la forme (Bénet and Jouanna (1982)) :

$$\sigma = -J \left( \frac{\mu_v - \mu_l}{T} \right) \geq 0 \quad (1)$$

avec  $J$  le flux de changement de phase en  $[kg.m^{-3}.s^{-1}]$ ,  $\mu_l$  et  $\mu_v$  respectivement les potentiels chimiques de l'eau et de sa vapeur. Le potentiel chimique n'est pas une grandeur directement mesurable. Il est donc exprimé en fonction de la pression de vapeur.

Au voisinage de l'équilibre et dans le cadre de la TPI linéaire, le flux thermodynamique peut être exprimé comme une fonction linéaire de la force thermodynamique (Bénet and Jouanna (1982)) :

$$J = -L(w, T) \frac{R}{M} \ln \left( \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (2)$$

avec  $L$  le coefficient phénoménologique de changement de phase  $[kg.K.s.m^{-5}]$ ,  $P_v$  la pression partielle de la vapeur,  $P_{veq}$  la pression partielle de vapeur d'équilibre,  $M$  la masse molaire de l'eau,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $w$  la teneur en eau et  $T$  la température.

Pour prendre en compte le comportement non-linéaire du changement de phase loin de l'équilibre, on fait dépendre le coefficient phénoménologique d'une variable supplémentaire : la pression de vapeur  $P_v$ .

$$J = -L \left( w, T, \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \frac{R}{M} \ln \left( \frac{P_v}{P_{veq}} \right) \quad (3)$$

Cette loi permet à la fois de conserver la positivité de  $\sigma$  et de faire tendre l'équation (3) vers une loi du type équation (2) lorsqu'on se rapproche de l'équilibre.

### 3 Détermination expérimentale du coefficient phénoménologique

#### 3.1 Dispositif expérimental et matériaux

Les essais sont réalisés sur un sable limoneux argileux (SLA), dans lequel la fraction argileuse, bien qu'en faible proportion (Figure 1), confère au matériau une forte capacité d'adsorption. On pourra modifier les capacités de rétention d'eau du sol par ajout d'une fraction de sable.

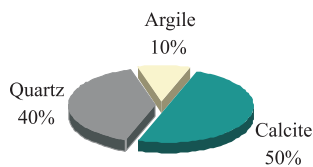


FIG. 1 – Composition du SLA

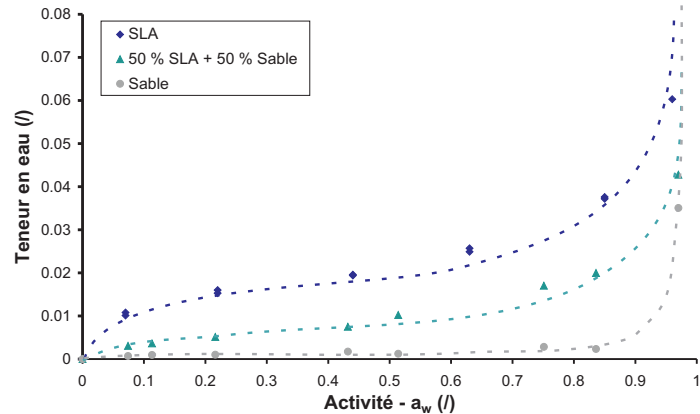


FIG. 2 – Isotherme de désorption du SLA

Pour les matériaux hygroscopiques comme le SLA, la pression partielle de vapeur d'équilibre ( $P_{veq}$ ) dépend de l'activité  $a_w$  de la phase liquide et de la pression de vapeur de saturation ( $P_{vs}$ ) :

$$P_{veq} = a(w) P_{vs}(T) \quad (4)$$

L'isotherme de désorption (Figure 2) donne la variation de l'activité en fonction de la teneur en eau  $w$ .

Pour l'étude des relations (2) et (3), l'échantillon de SLA est compacté à porosité fixée (0,43) dans un support cylindrique de 32 mm de hauteur et de 15 mm de diamètre. La teneur en eau, fixée au moment du compactage, pourra varier d'un essai à l'autre. Après compactage, l'échantillon de sol est placé dans la cellule d'essai (Figure 3).

Le principe expérimental consiste à créer un déséquilibre thermodynamique par abaissement de la pression de la phase gazeuse dans un échantillon de sol et à analyser le retour à l'équilibre. Le sol initialement à l'équilibre est mis en communication pendant trois secondes avec un réservoir maintenu à une pression inférieure à la pression atmosphérique, puis l'échantillon est isolé en refermant la vanne (Figure 3). Ainsi la pression de vapeur est abaissée au dessous de sa valeur d'équilibre. S'ensuit un changement de phase liquide-vapeur jusqu'à ce que la pression de vapeur d'équilibre soit atteinte. Pendant la phase de retour à l'équilibre, un capteur autonome mesure l'évolution de la pression de phase gazeuse  $P_g$  et de la température  $T$ . A partir de ces mesures combinées avec les équations de bilan de masse, le coefficient phénoménologique  $L$  peut être déterminé.

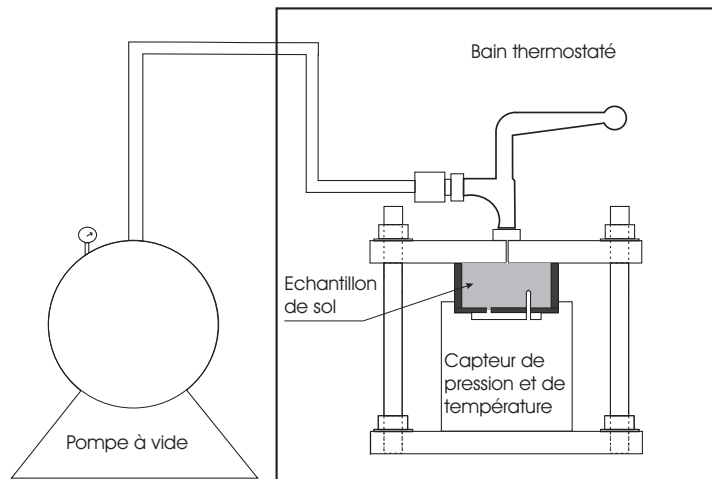


FIG. 3 – Dispositif expérimental

### 3.2 Résultats et discussion

On trace, pour différentes teneurs en eau  $w$ , ce coefficient phénoménologique  $L$  en fonction du rapport de la pression de vapeur sur sa valeur d'équilibre  $P_v/P_{veq}$ .

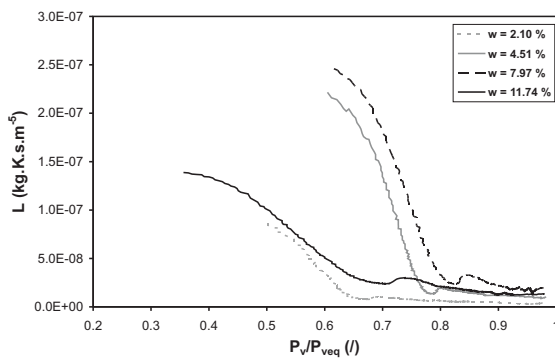
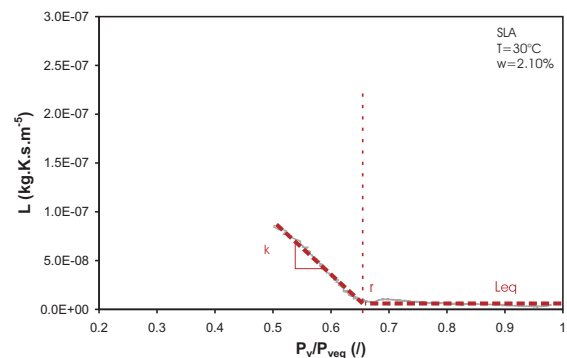
FIG. 4 – Coefficient  $L$  en fonction de  $P_v/P_{veq}$  pour différentes teneurs en eau

FIG. 5 – Modélisation du coefficient pour un teneur en eau de 2,10%

La figure 4 montre clairement deux domaines : un proche de l'équilibre où le changement de phase se comporte comme phénomène linéaire et un dit "loin de l'équilibre" où le comportement est non-linéaire. Avec cette modélisation, trois grandeurs représentent la réactivité du milieu à un déséquilibre thermodynamique provoquant le changement de phase (Figure 5) :

- le coefficient de changement de phase proche de l'équilibre  $L_{eq}$ ,
- le rapport  $r$  qui définit la limite de la validité dans le cadre du TPI linéaire et de ce fait la limite du passage du domaine loin de l'équilibre au domaine proche de l'équilibre, ( $r \approx 0,65$  pour  $w = 2,10\%$ )
- la pente  $k$  dans le domaine loin de l'équilibre. Elle représente la vitesse de variation du coefficient  $L$  en fonction de  $P_v/P_{veq}$ .

Pour un ensemble de paramètres environnementaux (température, pression, porosité...), le coefficient de changement de phase près de l'équilibre  $L_{eq}$  et la pente  $k$  sont déterminés en fonction de la teneur en eau. Ceci est fait pour différentes pressions de gaz en réglant la pompe

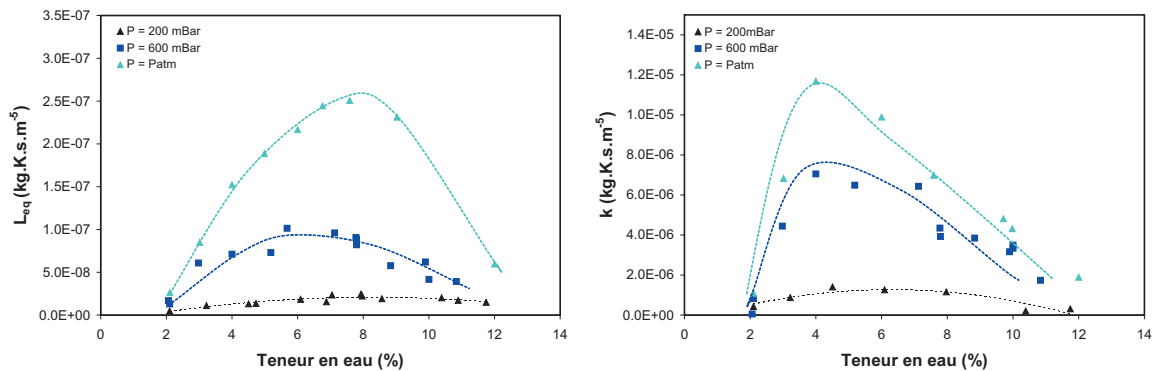


FIG. 6 – Coefficients  $L_{eq}$  et  $k$  en fonction de la teneur en eau pour différentes pressions

à vide utilisée pour extraire la phase gazeuse (Figure 6). Pour chaque pression de la phase gazeuse, la variation de  $L_{eq}$  atteint un maximum autour de 7%, ce qui correspond à la limite supérieure du domaine hygroscopique. Au dessus de ce maximum, la vitesse de changement de phase diminue puisque la surface de l'interface liquide-gaz disponible pour le changement de phase diminue. Pour une teneur en eau supérieure à 13%, la phase gazeuse est occluse et le changement de phase ne peut pas être activé. Au-dessous du maximum, quand les effets hygroscopiques deviennent prédominants, l'intensité des interactions de solide-liquide augmente dans les couches adsorbées. L'énergie nécessaire pour évaporer l'eau adsorbée augmente, d'où une diminution de la vitesse de changement de phase (Figure 6). La pente  $k$  présente la même allure que le coefficient  $L$ .

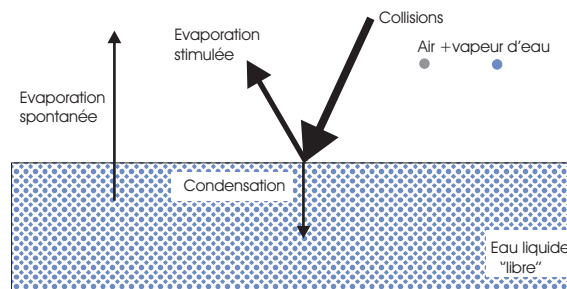


FIG. 7 – Schéma des différents flux d'après Matsumoto (1998)

Pour expliquer l'augmentation de  $L_{eq}$  et  $k$  avec la pression totale, on se place à l'échelle moléculaire. A l'échelle de l'interface, l'évaporation des molécules d'eau liquide "libre" peut être soit spontanée, soit stimulée par le choc de molécules (Matsumoto (1998))(Figure 7). Le nombre de molécules présentes en phase gazeuse augmente avec la pression, ce qui se traduit par une augmentation de l'évaporation dite stimulée. Ceci expliquerait donc l'augmentation du coefficient phénoménologique de changement de phase avec la pression de gaz comme représenté Figure 6.

L'influence de ces interactions à l'échelle microscopique a été également montrée en ajoutant une fraction de sable calibré au SLA. La présence de 50% de sable, très faiblement hygroscopique, se manifeste en décalant le maximum vers la gauche et en augmentant le coefficient

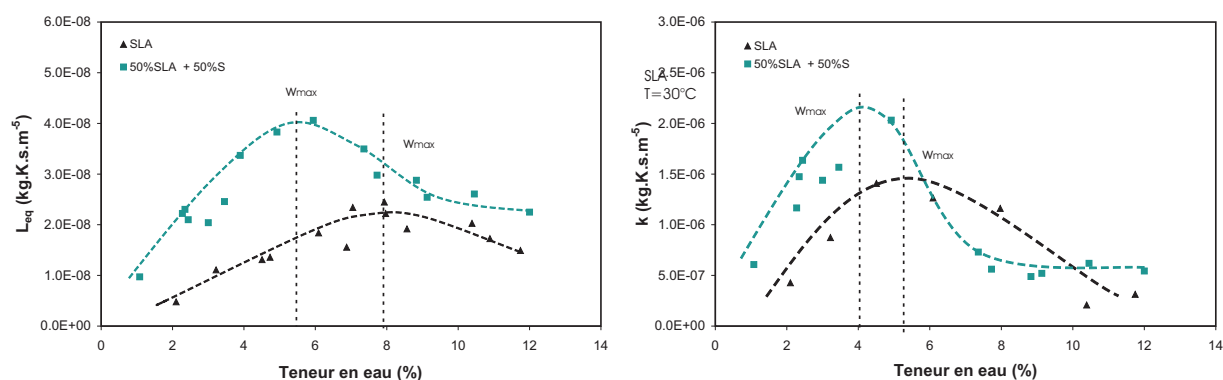


FIG. 8 – Coefficients  $L_{eq}$  et  $k$  en fonction de la teneur en eau pour différentes textures

de changement de phase sur la figure 8. En effet, si les molécules d'eau liquide sont liées à la surface solide (phénomène d'adsorption), il faudra une énergie supplémentaire pour faire passer une molécule d'eau à l'état vapeur. Il s'agit de l'énergie de liaison pour passer de l'état "eau liée" à l'état "eau libre". Pour une même énergie, la quantité de molécules évaporées grâce aux chocs va diminuer. On se retrouve alors avec un taux d'évaporation fonction du solide en présence. Plus le solide est adsorbant (SLA versus mélange SLA + sable), plus le passage de l'eau de l'état lié à l'état vapeur sera lent.

#### 4 Conclusion

La modélisation macroscopique du changement de phase liquide-gaz dans un sol a été développée à partir des principes de la thermodynamique. Dans le cas du non-équilibre, le potentiel chimique semble être le paramètre principal qui régit le passage de l'état "eau liquide liée au solide" à l'état vapeur. Les effets environnementaux (pression, hygroscopicité, texture du matériau...) ont une influence significative sur la vitesse de changement de phase. Les développements microscopiques ultérieurs de thermodynamique devraient apporter quelques descriptions physiques essentielles sur ce phénomène de changement de phase.

#### Références

- Armstrong, J., Frind, E., and McClellan, R. (1994). Non-equilibrium mass transfer between the vapor, aqueous, and solid phases in unsaturated soils during vapor extraction. *Water Resources Research*, 30(2) :355–368.
- Bénet, J. and Jouanna, P. (1982). Phenomenological relation of phase change of water in a porous medium : Experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 25(11) :1747–1754.
- Matsumoto, M. (1998). Molecular dynamics of fluid phase change. *Fluid Phase Equilibria*, 144 :307–314.