

## Utilisation des potentiels chimiques en mécanique des milieux complexes. Cas du transport de matière sous contraintes en milieu biphasique, élastique, hygroscopique.

F. Ouedraogo<sup>\*</sup>, A.L. Lozano<sup>\*\*</sup>, F. Cherblanc<sup>\*\*</sup>, J.-C. Béné<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Unité de Formation et de Recherche / Sciences Exactes et Appliquées, Université de Ouagadougou. 01  
BP 7021 Ouagadougou 01 Burkina Faso [ouedraogo@imgc.univ-montp2.fr](mailto:ouedraogo@imgc.univ-montp2.fr)

<sup>\*\*</sup>Laboratoire de Mécanique et Génie Civil UMR CNRS 5508  
Université Montpellier II, CC 048, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France  
Tél. (33) 04 67 14 37 55 [benet@imgc.univ-montp2.fr](mailto:benet@imgc.univ-montp2.fr)

### Résumé :

*Dans un milieu complexe, le potentiel chimique d'une espèce rend compte de l'effet du reste du milieu sur l'espèce considérée (plus particulièrement l'eau). Cette fonction thermodynamique est peu utilisée en mécanique des sols. On lui préfère des grandeurs directement reliées à l'expérience : pression capillaire, humidité relative d'équilibre dans le cas des milieux hygroscopiques. Le potentiel chimique présente l'énorme avantage d'être une grandeur fondamentale, au même titre que la température, déduite des principes de la thermodynamique et de bénéficier donc de l'arsenal physique et mathématique de cette discipline. On donne la variation du potentiel chimique de l'eau dans divers milieux : sols, gels, bois, produits alimentaires en fonction de la teneur en eau. Le potentiel chimique est ensuite utilisé pour décrire le transport d'eau dans diverses situations.*

### Abstract :

*In complex porous media, the chemical potential gives the effect of the environment on one constituent (here we consider water). This thermodynamic function is rarely used in soil's mechanics. Experimental functions such as the capillary pressure, the equilibrium relative humidity ... are preferred. The chemical potential as the major advantage to be well-defined in a thermodynamic sense, like the temperature and the pressure ... For a large range of natural media (soil, gel, wood, food ...), we give the variation of the chemical potential as a function of the water content. Then we present how the chemical potential can be used to describe water transport in various situations.*

### Mots-clefs :

**Potentiel chimique, teneur en eau.**

### 1 Introduction



Figure 1 : Sphère de gel d'agar soumise à une déshydratation osmotique

dans une solution de polyéthylène glycol ; sous l'action des transferts d'eau d'origine

Dans les milieux complexes : sols, argiles, gels, tissus biologiques, des interfaces de grande extension (liquide-gaz, liquide-solide) modifient les propriétés thermodynamiques de la matière dans les phases adjacentes. Ces phases superficielles sont le siège de phénomènes couplés : mécanique, électrique, thermique, physique et chimique. Ces interfaces et ces couplages génèrent une grande diversité de comportement et d'évolution que l'on retrouve dans des problèmes de géotechnique environnementale et certains aspects du fonctionnement du vivant. Les phénomènes physico-chimiques peuvent se traduire à l'échelle macroscopique par des effets que l'on peut décrire en utilisant les outils du mécanicien : contraintes, flux des phases fluides. A titre d'exemple, la figure 1 présente une sphère de gel d'agar placée

osmotique, il y a apparition de contraintes qui peuvent provoquer la fissuration de la sphère (Fig.1). La question qui est posée, et à laquelle on tente de répondre ici, est le choix de la fonction thermodynamique qui fait le lien entre la description des phénomènes physico-chimiques et le comportement mécanique macroscopique. Il est choisi ici d'utiliser le potentiel chimique (ou enthalpie libre) massique.

## 2. Potentiel chimique

En 1875, Gibbs introduisit le concept de potentiel chimique pour décrire les systèmes à composition variable (Guggenheim, 1965). Cette grandeur étant définie comme la dérivée partielle de l'énergie interne de l'ensemble du milieu par rapport à la masse (ou au nombre de moles) du constituant considéré, à entropie, volume et quantité des autres constituants constants. La propriété fondamentale du potentiel chimique est une conséquence directe du second principe, elle stipule que lors d'une transformation naturelle à température constante, une espèce chimique se déplace des régions où son potentiel chimique est fort vers les régions où il est faible. Le potentiel chimique est donc **le paramètre clé pour décrire le transport de matière dans un système**, au même titre que la température permet de rendre compte du transport de chaleur. Le problème majeur rencontré lors de son utilisation est lié à la possibilité de le mesurer expérimentalement. La partie suivante propose des méthodes de mesure pour un large panel de situation.

## 3. Mesure du potentiel chimique

La mesure du potentiel chimique s'appuie sur la restriction de la propriété fondamentale aux transformations réversibles. Dans ce cas, le long d'une transformation isotherme, le potentiel chimique d'une espèce a la même valeur dans toutes les parties du système où il est présent et qui sont en communication par des frontières perméables à l'espèce considérée. Lorsque cela est possible, l'évaluation du potentiel chimique dans une partie du système donne sa valeur dans les autres parties ; la partie du système utilisée acquiert alors le statut d'appareil de mesure.

En science du sol, dans le domaine capillaire, le tensiomètre permet de déterminer le potentiel chimique massique de l'eau  $\mu_e$  supposée pure ; la pierre poreuse joue le rôle de membrane semi-perméable à l'eau et le potentiel chimique de l'eau dans le sol, affecté par les interfaces courbes liquide-gaz, est donné par la pression de l'eau ( $P_e^*$ ) dans le réservoir du tensiomètre (Guggenheim, 1965).

$$\mu_e = \mu^0(T) + \frac{P_e^*}{\rho_e} \quad (1)$$

où  $\mu^0(T)$  est une constante de référence qui ne dépend que de la température,  $\rho_e^*$  est la masse volumique réelle de l'eau.

Lorsque la phase liquide n'est plus continue, les mesures tensiométriques ne sont pas utilisables. Les techniques basées sur l'isotherme de désorption, qui consistent à établir l'équilibre thermodynamique entre l'eau contenue dans un milieu complexe et sa vapeur maintenue à une pression partielle fixée par une solution saline saturée, prennent le relais. A température constante, en adoptant comme pression de référence la pression de vapeur saturante  $P_{vs}(T)$ , la déviation du potentiel chimique massique de l'eau dans le milieu  $\mu_e$  par rapport à l'eau libre à la même température  $\mu^0(T)$  est donnée par (Guggenheim, 1965) :

$$\mu_e - \mu^0(T) = \frac{RT}{M_e} \ln \frac{P_{veq}^*}{P_{vs}(T)} \quad (2)$$

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $M_e$  est la masse molaire de l'eau,  $P_{veq}^*$  la pression de vapeur d'équilibre dans la phase gazeuse. L'isotherme de désorption établit la relation entre la teneur en

eau du milieu et l'humidité relative de l'air en équilibre :  $HR = \frac{P_{veg}^*}{P_{vs}(T)}$  et, d'après (2), entre la

teneur en eau et le potentiel chimique de l'eau.

Ces deux techniques ont leur domaine d'application spécifique. La première est limitée par la possibilité de mettre en contact le fluide à travers la pierre poreuse ; elle peut être améliorée par la boîte de Richard qui augmente la pression de l'eau par l'application d'une pression sur la phase gazeuse et augmente la plage de mesure du tensiomètre. La seconde ne s'applique que si la déviation de la pression partielle de la vapeur d'eau par rapport à la pression de vapeur saturante est significative, on parle alors de domaine « hygroscopique ».

On donne à titre d'exemple, sur la figure 2, la variation du potentiel chimique de l'eau supposée pure dans des systèmes complexes en fonction de la teneur en eau ( $w$ ), le potentiel de référence est celui de l'eau pure à la même température. On note des allures de courbe très voisines malgré la nature très différente des milieux : certains sont triphasiques, d'autres diphasiques. On notera aussi que toutes ces courbes sont établies à pression atmosphérique.

La fonction  $f(w)$  traduisant la relation entre  $\mu_e$  et  $w$  a trois propriétés essentielles :

- i. Lorsque  $w$  tend vers 0,  $HR$  tend vers 0 : l'axe verticale est une asymptote ;
- ii. D'après le second principe,  $f(w)$  est une fonction croissante de  $w$  ;
- iii. pour les milieux à phase solide peu déformable (sol, bois), lorsque  $w$  tend vers la teneur en eau de saturation ( $w_{sat}$ ),  $\mu_e$  tend vers le potentiel chimique de référence.

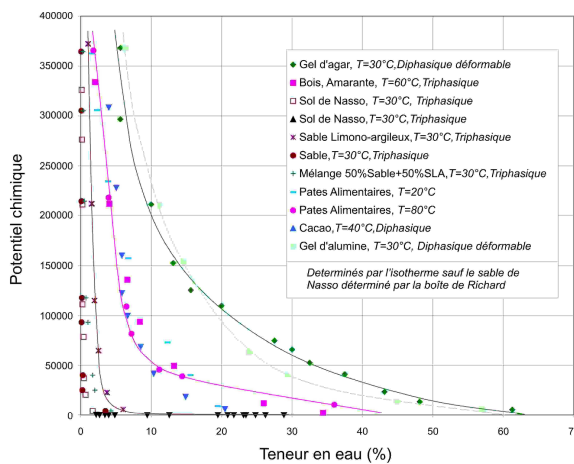


Figure 2. Variation du potentiel chimique de l'eau dans divers milieux complexes en fonction de la teneur en eau

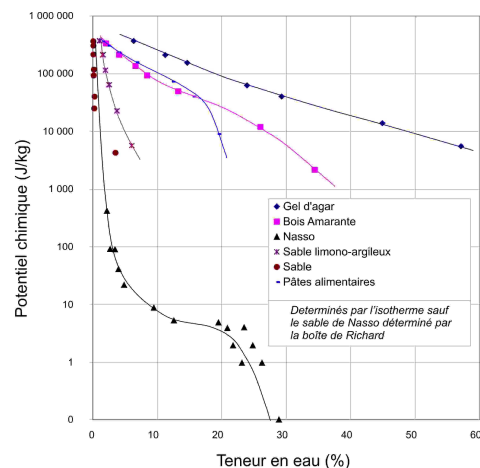


Figure 3. Variation du potentiel chimique de l'eau dans quelques milieux complexes en fonction de la teneur en eau (échelle logarithmique)

Afin de préciser la courbe pour des faibles valeurs du potentiel chimique, on peut adopter une échelle logarithmique (figure 3). Pour les gels qui peuvent se déformer pour atteindre des teneurs en eau très élevées (1000% pour le gel d'agar), l'axe des abscisses est pratiquement une asymptote horizontale.

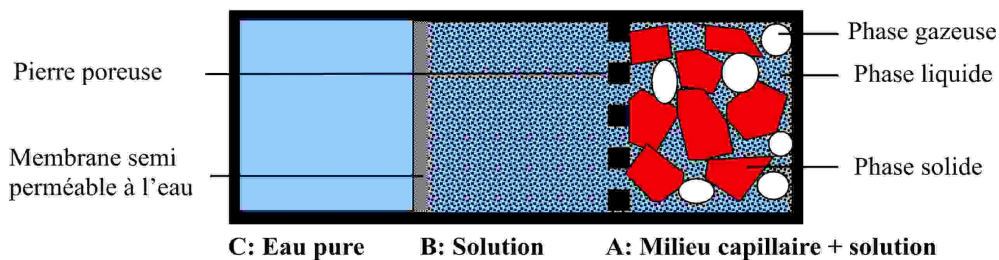


Figure 4 : Mesure du potentiel chimique de l'eau dans une solution idéale saturant un milieu capillaire

Dans le cas où la déviation du potentiel chimique par rapport au constituant à l'état pur résulte de la superposition de phénomènes : capillarité, hygroscopicité, présence de solutés, il faut imaginer des procédures permettant d'atteindre sa valeur. Pour évaluer le potentiel chimique massique d'une solution idéale au sein d'un milieu poreux capillaire, on imagine l'expérience idéale schématisée sur la figure 4 (Bénet et al, 1985). On considère un milieu poreux capillaire contenant une solution (compartiment A de la figure 4), en communication à travers une pierre poreuse avec le compartiment B contenant la solution du milieu capillaire. Ce compartiment est séparé de C par une membrane semi-perméable à l'eau ; C contient de l'eau pure. A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique du constituant eau est le même dans A, B et C. Pour l'évaluer, on choisit le compartiment C où il s'exprime par sa pression (Eq. 1).

On note  $\Pi$  la pression osmotique matérialisée par la différence de pression entre C ( $P_e^C$ ) et B ( $P_L^B$ ) soit  $\Pi = P_L^B - P_e^C$ . La pierre poreuse assure la continuité de la pression soit :  $P_L^B = P_L^*$ . avec  $P_L^*$  pression dans A à l'échelle des pores. On en déduit l'expression du potentiel chimique du constituant eau dans A :  $\mu_e = \mu^0(T) + \frac{P_L^* - \Pi}{\rho_e^*}$ . Dans le cas d'une solution idéale,  $\Pi$  est donnée par la loi de Van't Hoff (Guggenheim, 1965):  $\Pi = RT \sum_i C_{Li}^*$ , avec  $C_{Li}^*$  la molarité du constituant i.

#### 4. Utilisation du potentiel chimique pour décrire le transport d'eau en milieu complexe.

On considère un système constitué par une phase solide déformable élastique dont les pores sont occupés par plusieurs phases qui peuvent être des solutions non chargées ou des mélanges gazeux. La température est supposée uniforme et constante, les évolutions sont très lentes ce qui permet de négliger les accélérations. Les réactions chimiques et changements de phase ne sont pas pris en compte. La dissipation  $D$  associée au transport de matière s'écrit (Bénet, 1981 ; Boscus, 2005) :

$$D = T \cdot \chi = - \sum_{\alpha \neq s} \sum_i (v_{\alpha i}^k - v_s^k) \rho_{\alpha i} (\mu_{\alpha i, k} - g^k) \geq 0 \quad (3)$$

où  $\chi$  est la source d'entropie massique de l'ensemble du milieu,  $i$  est l'indice relatif au constituant,  $\alpha$  est l'indice relatif à la phase, l'indice  $s$  est attribué à la phase solide,  $v_{\alpha i}^k$  est la vitesse phénoménologique du constituant  $i$  de la phase  $\alpha$ ,  $\mu_{\alpha i}$  est le potentiel chimique massique du constituant  $i$  de la phase  $\alpha$ ,  $g^k$  est l'accélération de la pesanteur. Dans un milieu complexe, le mouvement des phases et constituants est généralement lent au voisinage d'un équilibre. On adopte l'hypothèse d'une linéarité entre les flux et forces thermodynamiques. En négligeant les couplages, la relation décrivant le mouvement du constituant  $i$  par rapport à la phase solide s'écrit alors :

$$v_{\alpha i}^k - v_s^k = -L_{\alpha i} (\rho_{\alpha i} (\mu_{\alpha i, k} - g^k)) \quad (4)$$

Cette relation synthétise de nombreuses situations et en particulier les cas très connus de la filtration d'une phase liquide ou gazeuse :

*Cas d'une phase liquide pure dans un sol en présence d'un gradient de pression de la phase liquide*

On introduit alors le potentiel capillaire  $\psi$ :

$$\psi = \frac{P_e^* - P_g^*}{\rho_e^* g} \quad (5)$$

Avec (1) et (5), la relation (4) se met sous une forme particulièrement utilisée en mécanique des sols non saturés :

$$v_i^k - v_s^k = -K_e \left( \psi + \frac{P_g^*}{\rho_w g} + z \right)_{,k} \quad (6)$$

### Phase gazeuse et mélange idéal de gaz parfaits

Pour un gaz parfait ou un mélange de gaz parfaits, le potentiel chimique massique s'écrit:

$$\mu_{gi} = \mu_{gi}^0(T) + \frac{RT}{M_i} \ln \left( \frac{P_{gi}^*}{P^0} \right) \quad (7)$$

où  $\mu_{gi}^0(T)$  est une constante qui dépend de  $T$  et de la pression de référence  $P^0$ ,  $P_{gi}^*$  est la pression du gaz ou la pression partielle du constituant  $i$  et  $M_i$  est la masse molaire. Aussi bien pour un gaz que pour un mélange, en reportant (7) dans (4) et en utilisant la loi des gaz parfaits, on obtient la loi de Darcy pour la phase gazeuse ; celle ci est conservé dans le cas d'un mélange de gaz:

$$v_g^k - v_s^k = -K_g \left( \frac{P_{g,k}^*}{\rho_g^* g} + z_{,k} \right) \quad (8)$$

### Transport d'eau et de sa vapeur en équilibre thermodynamique

Dans ce cas les potentiels chimiques de l'eau et de la vapeur sont égaux:  $\mu_e = \mu_v = \mu$ . Si on se place à température constante, la figure 2 donne la relation entre  $\mu$  et la teneur en eau  $w$  de sorte que dans le cas d'un équilibre liquide vapeur, la relation de transport global d'eau devient :

$$\frac{\rho_e v_e^k + \rho_v v_v^k}{\rho_e + \rho_v} = -K_{a+v} \left( \left( \frac{\partial \mu}{\partial w} \right)_T w_{,k} - g^k \right) \quad (9)$$

### Transport d'une solution diluée idéale en milieu capillaire

Il faut distinguer le mouvement de la solution et du solvant (indice  $e$ ). En se limitant au cas d'une phase solide indéformable ( $v_s^k=0$ ) et en tenant compte de la pression osmotique, la relation (4) donne la vitesse du constituant eau (Ruiz et al, 1998) :

$$v_e^k = k_e^o \left( \frac{1}{\rho_e^*} (p_{l,k}^* - \sigma_e \Pi_{,k}) + (1 - \sigma_e) z_{,k} \right) \quad (10)$$

Il a été montré théoriquement que le coefficient  $\sigma_e$  qui pondère le gradient de pression osmotique est compris entre 0 et 1. Pour une membrane idéale il prend la valeur 1 alors que lorsque la diffusion du soluté n'est pas gênée par le milieu poreux il devient nul ; dans ce cas l'effet osmotique ne se fait pas sentir. Ce coefficient est à rapprocher du coefficient de réflexion introduit pour décrire le transport d'eau dans les membranes (Vidal et al, 1994).

### Transport isotherme d'eau dans un milieu biphasique élastique soumis à des contraintes

L'application de contraintes se traduit par une augmentation de la pression de l'eau qui dépend alors de deux variables : la teneur en eau  $w$  et le tenseur de déformation  $\varepsilon$ . L'expression du potentiel chimique n'est plus alors directe comme précédemment. Pour un état donné, la linéarisation de l'énergie libre, dans le cas élastique, conduit aux relations incrémentales suivantes (Mrani et al, 1995):

$$\Delta \mu_e = \frac{1}{\rho_s} d_w \Delta w - \frac{1}{\rho_s} 3K\beta \Delta tr \varepsilon \quad (11)$$

$$\Delta \sigma_{ij} = \lambda \Delta tr \varepsilon \delta_{ij} + 2\mu \Delta \varepsilon_{ij} - 3K\beta \Delta w \delta_{ij} \quad (12)$$

où  $\rho_s$  est la masse volumique apparente de la phase solide,  $K$  est le coefficient de compressibilité de l'ensemble du milieu,  $\lambda$  et  $\mu$  les coefficients de Lamé,  $\beta$  est le coefficient d'expansion hygrométrique qui traduit la variation de volume à un incrément de teneur en eau. La relation qui décrit le transport de l'eau (Mrani et al, 1995) s'écrit dans ce cas:

$$v_l^k - v_s^k = -D_w w_{,k} + D_\varepsilon (tr\varepsilon)_{,k} \quad (13)$$

Cette relation montre que le transport d'eau est la combinaison de deux mécanismes : le premier, classique, est dû au gradient de teneur en eau ; le second, est à associer au gradient de déformation. Ce modèle a été utilisé pour décrire le couplage entre transferts et contraintes dans des milieux tels que le gel d'agar ou les pâtes alimentaires (Mrani et al 1995).

## 5. Conclusion

L'objectif de cette communication est de souligner le caractère central du potentiel chimique dans les problèmes de mécanique des milieux complexes comportant des phases solide, liquide, gazeuse en interaction. Cette grandeur thermodynamique porte des informations sur l'organisation de la matière : hygroscopicité, capillarité, phénomènes électriques aux interfaces, présence de soluté, et est évidemment influencée par les actions extérieures auxquelles le constituant est sensible: champs de température, de contrainte, électrique... L'expression du potentiel chimique en fonction de variables accessibles à la mesure fait généralement l'objet d'un raisonnement spécifique qui s'appuie sur les deux techniques de base : le tensiomètre et l'isotherme de désorption et sur les expressions des potentiels chimiques dans des cas idéaux : liquide pur, gaz parfait, solution idéale... Lorsque les actions de différentes natures se superposent : effet osmotique, application de déformation, application d'un champ électrique dans le cas de constituants chargés, l'utilisation du potentiel chimique permet d'explicitier les lois de transport, comme montré dans les deux premiers cas.

## Références

- Bénet J.C., 1981, *Contribution à l'étude thermodynamique des sols non saturés avec changement de phase*, Thèse d'Etat, Université Montpellier 2, 335 p.
- Bénet J.-C., Mignard E., 1985, *Sur l'hydrodynamique d'une solution idéale dans un milieu poreux non saturé. Analyse de la loi de Darcy et de la loi de Fick par la thermodynamique des processus irréversibles*. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 301, Série II, n°20, pp. 371-376.
- Bosch J., 2005, *Transfert électro-osmotique en milieu poreux déformable-Application au gel d'agar*. Thèse, Université Montpellier 2, 149 p.
- Guggenheim E. A., 1965, *Thermodynamique*, Dunod, Paris.
- Mrani I., Bénet J.C., Fras G., 1995, *Transport of water in a biconstituent elastic medium*, Appl. Mech. Rev., vol. 48 (10), p. 717-721.
- Ruiz T., Bénet J.-C., 1998, *Potentiels de transport d'une solution diluée en milieu poreux*, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 326, Série II b, n°7, pp. 415-421.
- Vidal C., Dewel G., Borckmans P., 1994, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann.